



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias
Posgrado en Ciencias Aplicadas

Sistema Semiconductor $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en Fase Cúbica.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

M.C. Vicente Damián Compeán García

Directores de tesis: Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla
Dr. Edgar López Luna



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias
Posgrado en Ciencias Aplicadas

ASESOR:

CO-ASESOR:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla
UASLP

Dr. Edgar López Luna
UASLP

SINODALES:

Dr. Gerardo Ortega Sarzoza
UASLP

Dr. Arturo Escobosa Echavarría
CINVESTAV-IPN

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez
UASLP

ÍNDICE

	Pag
CAPITULO 1. Introducción.....	2
1.1 Introducción.....	3
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General.....	5
1.3.2 Objetivos Particulares.....	5
1.4 Referencias.....	5
 CAPITULO 2. Propiedades básicas de III-Nitruros	 6
2.1 Estructura cristalina de los semiconductores III-N.....	7
2.2 Ventajas de la fase cúbica.....	9
2.3 Estructura de bandas en la fase hexagonal y cúbica.....	11
2.4 Modos de crecimiento heteroepitaxial.....	13
2.5 Referencias.....	14
 CAPITULO 3. Experimental:	
Técnicas de Crecimiento y Caracterización de Cristales.....	16
3.1 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE).	17
3.2 Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía.....	19
(RHEED).	
3.2.1 Arreglo Experimental.	20
3.2.2 Patrones RHEED característicos.	21

3.3	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).	26
3.4	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).	27
3.5	Difracción de Rayos “X” de alta resolución (HRXRD).	29
3.6	Espectroscopia Raman.	32
3.7	Efecto Hall.	33
3.8	Espectroscopia de Transmitancia	36
3.9	Referencias	38
CAPITULO 4. Optimización de la capa buffer GaN sobre MgO (100)		39
4.1	Antecedentes	40
4.2	Experimental	41
3.2.1	Limpieza superficial de MgO (100)	41
3.2.2	Condiciones experimentales de crecimiento GaN/MgO (100)	42
4.3	Resultados	43
4.4	Análisis y discusión de resultados	47
4.5	Referencias	50
CAPITULO 5. Crecimiento de aleaciones β-In_xGa_{1-x}N		52
5.1	Introducción	53
5.2	Capa buffer	54
5.3	Crecimiento de calibración InGaN	58
5.4	Crecimiento de películas β -InGaN.	61
5.4.1	Calculo constante de red y densidad de dislocaciones en β -InGaN.	61

5.4.2	Cálculo de la incorporación de fase hexagonal en β -InGaN	66
5.4.3	Caracterización Química Superficial y de Bulto (EDS y SIMS)	70
5.4.4	Caracterización Óptica	74
5.5	Referencias	79
CAPITULO 6.	Conclusiones	81
6.1	CONCLUSIÓN PELÍCULAS DE GaN CRECIDAS SOBRE MgO (100)	82
6.2	CONCLUSIÓN CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE β-InGaN	82
APENDICE A.	Optimización de α-InN Crecido sobre MgO (100)	84
A.1	Introducción	85
A.2	Experimental	86
A.3	Resultados y Discusión	87
A.4	Conclusiones	90
A.5	Referencias	91
APENDICE B.	Productos de la tesis	93



CAPITULO 1

Introducción

1.1 INTRODUCCIÓN

1.2 JUSTIFICACIÓN

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

1.3.2 Objetivos Particulares

1.4 REFERENCIAS

1.1 INTRODUCCIÓN

La familia de semiconductores III-N es considerada una de las más importante después del Silicio, debido a que tiene una amplia gama de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos¹, Si se compara con los sistemas III-arsenuros, las aleaciones ternarias III-N tienen un amplio ancho de banda y son usados en dispositivos optoelectrónicos que cubren casi todo el rango espectral desde el ultravioleta (6 eV)² hasta el infrarrojo (0.61 eV)³.

Durante las últimas dos décadas, desde que Nakamura et. al. desarrollaron el primer Diodo Emisor de Luz (LED) con emisión en el azul con base en el sistema semiconductor InGaN⁴⁻⁶, la comunidad científica en laboratorios de universidades y empresas han hecho un gran esfuerzo por producir LED's y diodos laser (LD) que operen en longitudes de onda corta. Como lo es el láser usado en el sistema Blue-Ray (Figura 1.1) para la lectura de discos que tienen una capacidad de almacenamiento de entre 25 y 50 Gb. Además, en el mercado ya podemos encontrar emisores LED de UV con emisión a 336nm⁷.

Debido a estas mejoras en dispositivos ópticos basados en la familia semiconductor III-N, se han impulsado una serie de innovaciones y aplicaciones en tecnologías en el ahorro de energía mediante dispositivos de estado sólido, detectores UV para análisis biológicos y químicos, tratamientos de aguas residuales, almacenamiento de datos, señales de tránsito, luces de automóviles y además por el valor de módulo de dureza mecánica, el GaN es ideal para aplicaciones de recubrimientos⁸.

Los Nitruros en general y en particular el GaN, el InN y sus aleaciones tienen una alta estabilidad química⁹, que hace que sean materiales de alta resistencia mecánica, resistencia a la intemperie y a la radiación, por lo que se espera que dispositivos optoelectrónicos como los son las celdas solares basadas en estos materiales tengan una vida útil mucho mayor que las que se fabrican en la actualidad.

Por otro lado, la optimización en la síntesis de nano estructuras basadas en III-N, abre una ventana al desarrollo de aplicaciones tales como celdas solares tándem con una

eficiencia superior que las basadas en silicio, fabricación de micro proyectores para producción de imágenes en alta resolución, emisores y detectores en IR para el uso en seguridad y aplicaciones médicas, entre otras (Figura 1.1).

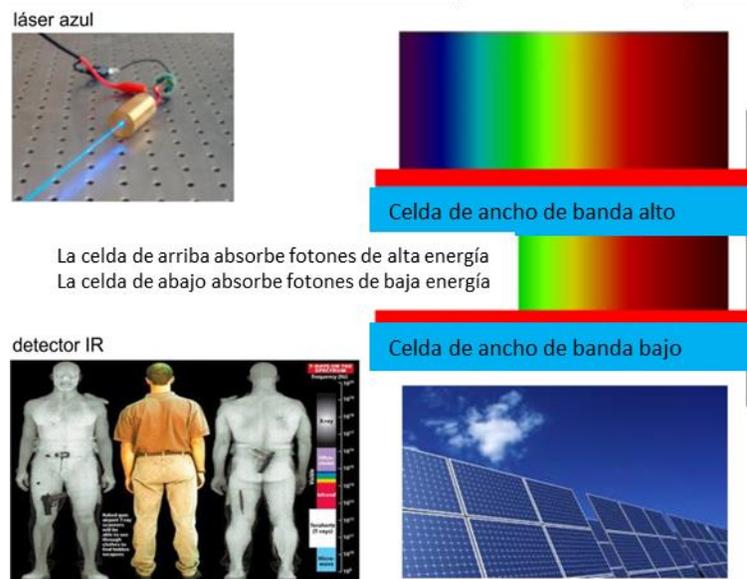


Figura 1.1 Algunas de las aplicaciones de los semiconductores III-N

1.2 JUSTIFICACIÓN

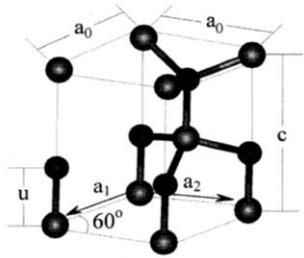
Hasta el momento, el comportamiento de la banda prohibida con respecto a la concentración de In en la aleación semiconductora $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se ha estudiado solo teóricamente ya que en ningún laboratorio del mundo se habían encontrado las condiciones termodinámicas apropiadas para el crecimiento exitoso de películas en todo el rango de concentraciones de In. Es por esto que en este trabajo de tesis se llevó a cabo el crecimiento sistemático de películas GaN, InN e InGaN para encontrar las condiciones termodinámicas y experimentales para la obtención exitosa de películas en la fase cubica con alta calidad superficial y estructural en todo el rango de concentración de In.

1.3 OBJETIVOS

- Optimización de la capa buffer GaN para el crecimiento de películas $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
- Determinar las condiciones de crecimiento de aleaciones ternarias $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de forma homogénea dentro del rango de concentraciones desde GaN $x=0$ hasta InN $x=1$.

1.4 REFERENCIAS

- ¹ Mohamed Henini, M Razeghi, Optoelectronic Devices: III Nitrides, Elsevier, December 2004.
- ² Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu & Toshiaki Makimoto, *Nature* 441, 325-328 (2006).
- ³ J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, *Applied Physics Letters* 89, 261903 (2006).
- ⁴ Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Takashi Mukai *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2390 (1993).
- ⁵ Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh *J. Appl. Phys.* **76**, 8189 (1994).
- ⁶ Shuji Nakamura *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 705 (1995).
- ⁷ H. Yoshida, M. Kuwabara, Y. Yamashita, Y. Takagi, K. Uchiyama, H. Kan, *New. J. Phys.*, (2009). **11**: p. 125013.
- ⁸ Bo-Ting Liou, Chieh-I Liu and Yen-Kuang Kuo, Investigation of Material Properties for Zinblende AlGaIn Alloys Applied in UV LEDs, *Proc. of SPIE*, 6669 (2007).
- ⁹ Hadis Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Volume 1: Materials Propierties, Physics and Growth*, Wiley – VCH, 2008.



CAPITULO 2

Propiedades básicas de III-Nitruros

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE SEMICONDUCTORES III-N

2.2 VENTAJAS DE LA FASE CUBICA

2.3 ESTRUCTURA DE BANDAS EN LA FASE HEXAGONAL Y CUBICA

2.4 MODOS DE CRECIMIENTO HETERO-EPITAXIAL

2.5 REFERENCIAS

En este capítulo se presentan antecedentes de las propiedades básicas de los semiconductores III-N y los modos de crecimiento hetero-epitaxial.

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE SEMICONDUCTORES III-N

El material semiconductor III-N se puede encontrar en tres fases cristalinas: Wurzita (Hexagonal), Zinc blenda (Cubica) y rock salt. En condiciones ambiente, la estructura más estable termodinámicamente es la wurzita para GaN, AlN e InN en bulto. La estructura Zinc-blenda tiene una entalpia de formación 0.23 % más alta que la hexagonal¹ por lo que es posible crecerla solo epitaxialmente. Para GaN e InN se ha podido estabilizar por crecimiento epitaxial en películas delgadas sobre el plano cristalográfico (1 0 0) en substratos como Si², 3C-SiC³, MgO⁴ y GaAs⁵⁻⁶. Y sobre el plano (111) MgO⁷.

La estructura cristalina con la que crezcan los semiconductores III-N será determinada por la estructura cristalina del substrato, el tratamiento de la superficie del substrato y las condiciones termodinámicas generales del sistema.

El grupo espacial de la fase hexagonal es el P63mc, que está compuesto por dos sub-redes "hexagonal close packed" (hcp) interpenetradas con átomos del grupo III (Galio, Aluminio o Indio) o átomos de Nitrógeno que están separados por 5/8 de distancia a lo largo del eje c. El sistema hexagonal esta descrito por tres vectores de red basales (a_1 , a_2 , y a_3) y un vector de translación (c) que da lugar a una notación de cuatro índices como (a_1 , a_2 , a_3 , c). Sin embargo, una notación de tres índices (a_1 , a_2 , c) se usa para describir la celda hexagonal unitaria como se muestra en la figura 2.1. Utilizando esta notación, la posición relativa de los átomos del grupo III puede estar en (0, 0, 0) y (1/3, 2/3, 1/2), y para los átomos de nitrógeno en (0,0,u) y (2/3, 1/3, 1/2,u.). También en la figura se muestran importantes parámetros que describen la estructura hexagonal como la altura de la celda unitaria (c) y la longitud del enlace anión (Nitrógeno) - catión (Ga, Al, In). La relación de estos dos parámetros (u/c) comúnmente se emplea para describir la no idealidad del cristal en relación a una estructura wurzita ideal ($u/c = 3/8 = 0.375$). Adicional a esta relación, se usa otra medición para describir la no idealidad del cristal, la relación c/a_0 que se compara con el valor ideal de $c/a_0 = \sqrt{8/3} = 1.633$. Los valores

para una red real tienden a ser menores, donde desviaciones grandes del valor ideal resultan en una menor estabilidad del cristal hexagonal⁸.

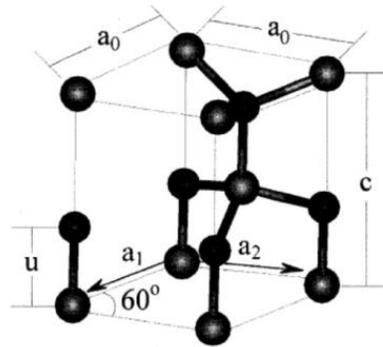


Figura 2.1 Celda unitaria wurzita (hexagonal)⁹

El grupo espacial para la fase cubica zinc blenda está dado por F43m que consiste en dos sub celdas cubicas centradas en las caras (fcc), que están separadas por $\frac{1}{4}$ de distancia en la diagonal. El sistema cubico se describe con tres vectores de red (a_1 , a_2 , y a_3) como se ilustra en la figura 2.2, donde se puede observar que cada nitrógeno está posicionado al centro de un tetraedro. Los cuatro vecinos son átomos del grupo III que forman las esquinas del tetraedro. En este caso, los átomos del grupo III (Ga, In o Al) están incorporados en (0,0,0), mientras que la posición de los átomos de nitrógeno está en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

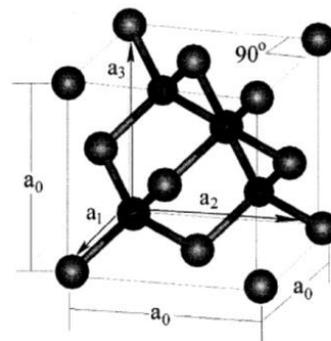


Figura 2.2 Celda unitaria zinc-blenda (cubica)⁹

Las diferencias entre la fase hexagonal y cúbica son ilustradas en la figura 2.3 que muestra la secuencia de apilamiento de planos a lo largo de las direcciones $[0001]$ y $[111]$ para cristales hexagonales y cúbicos respectivamente. Una celda hexagonal se ilustra alrededor de una estructura cúbica mostrando las similitudes de la naturaleza hexagonal a lo largo de la dirección $[111]$ de un cristal cubico. Las pequeñas diferencias en los del grupo III a lo largo de estas direcciones resultan de la secuencia de apilamiento ABABAB y ABCABC en la estructura hexagonal y cubica respectivamente⁷. Otro punto interesante es cuando se comparan la configuración de enlaces a lo largo de las direcciones $[0001]$ y $[111]$ para cristales hexagonales y cúbicos respectivamente. hay una rotación de 60 grados de los átomos de nitrógenos de la parte superior con respecto a tomos del grupo III de la parte inferior .

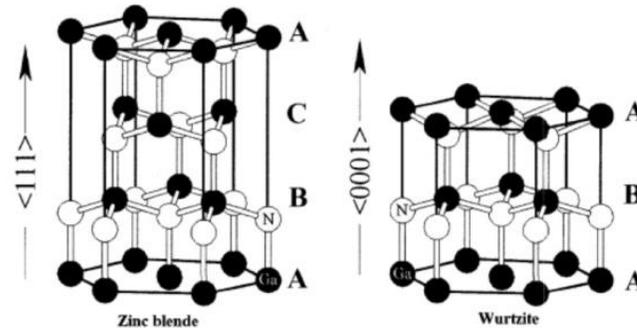


Figura 2.3 Secuencia de apilamiento de planos para la estructura cristalina ZB a lo largo de la dirección $[111]$ de GaN y wurzita a lo largo de la dirección $[0002]$.⁹

2.2 VENTAJAS DE LA FASE CUBICA

Las propiedades básicas de los materiales semiconductores están determinadas por el arreglo atómico. En ese sentido, los semiconductores III-N con estructura cúbica debido a su alta simetría, tienen varias ventajas en comparación con aquellos con fase hexagonal, entre ellas, la no polarización espontánea de campos eléctricos inducidos en la dirección paralela al eje c. Además, se espera que los nitruros cúbicos tengan propiedades electrónicas superiores tales como movilidades de portadores, mejores eficiencias de impurificación y el rango de banda de β -InGaN es menor que de InGaN hexagonal, por lo tanto es posible lograr emisión de luz visible con una menor fracción molar de indio.

Algunas de las propiedades básicas de los semiconductores III-N en fase cristalina hexagonal y zinc blenda se muestran en la tabla 2.1 y 2.2 respectivamente.

Parámetros hexagonal	InN	GaN	AlN
Constante de red a (nm)	0.354 ²⁰	0.318 ²⁰	0.311 ²⁰
Constante de red c (nm)	0.570 ²⁰	0.518 ²⁰	0.498 ²⁰
Banda prohibida Eg (eV)	0.61 ¹²	3.39 ¹⁰	6.0 ¹¹
Afinidad electrónica	5.8 ¹⁵	4.1 ¹³	1.9 ¹⁴
Masa efectiva electrón	0.07m ₀ ¹⁸	0.22m ₀ ¹⁶	0.35m ₀ ¹⁷
Masa efectiva hueco (pesado)	1.56m ₀ ¹⁹	1.27m ₀ ¹⁹	2.04m ₀ ¹⁹
Masa efectiva hueco (ligero)	1.56m ₀ ¹⁹	1.27m ₀ ¹⁹	2.04m ₀ ¹⁹

Tabla 2.1 Propiedades básicas de los semiconductores III-N en fase cristalina wurzita hexagonal.

Parámetros cubico	InN	GaN	AlN
Constante de red a (nm)	0.501 ¹⁸	0.45 ¹⁸	0.438 ¹⁸
Banda prohibida Eg (eV)	0.56 ²²	3.2 ²¹	6.0 ²⁴
Masa efectiva electrón	0.07m ₀ ¹⁸	0.15m ₀ ²³	0.25m ₀ ¹⁸
Masa efectiva hueco (pesado)	0.84m ₀ ¹⁹	0.8m ₀ ¹⁹	1.2m ₀ ¹⁹
Masa efectiva hueco (ligero)	0.16m ₀ ¹⁹	0.18m ₀ ¹⁹	0.33m ₀ ¹⁹
C ₁₁	187 ²⁵	293 ²⁵	304 ²⁵
C ₁₂	125 ²⁵	159 ²⁵	160 ²⁵

Tabla 2.2 Propiedades básicas de los semiconductores III-N en fase cristalina zinc blenda cubica.

2.3 ESTRUCTURA ELECTRONICA DE BANDAS EN LA FASE HEXAGONAL Y CUBICA

Una de las principales propiedades que hacen muy atractivo a este sistema semiconductor es por su amplio ancho de banda directo y su modulación mediante el cambio de la fracción molar en uno de los elementos del grupo III en sus aleaciones.

El ancho de banda prohibida (en inglés band gap) es la diferencia en energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

La principal diferencia entre los semiconductores III-N hexagonales y los cúbicos, es el rompimiento de la degeneración de la banda de valencia debido a la interacción de los huecos con el campo cristalino. La simetría hexagonal y el carácter ligeramente iónico del enlace hacen que se genere una asimetría en el campo local en el que están los electrones de valencia, cuya dirección es la del eje c ^{26, 27}.

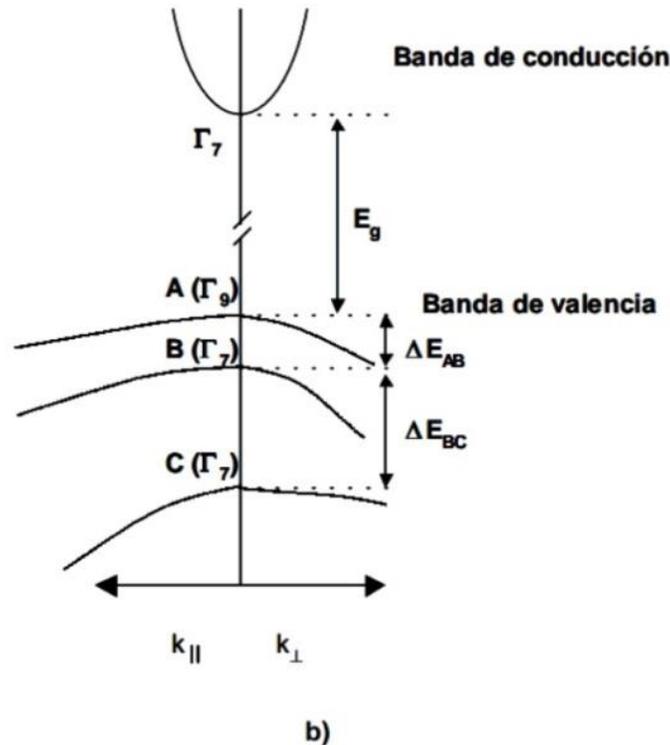


Figura 2.4 Esquema del diagrama de banda de GaN en fase hexagonal.²⁷

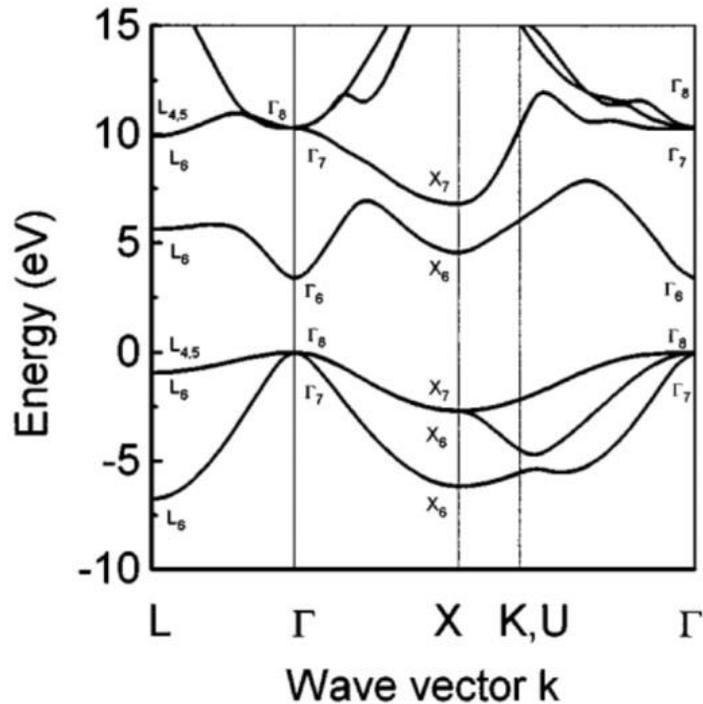


Figura 2.5 Esquema del diagrama de bandas para GaN en fase cúbica.⁹

En ambas estructuras tanto en la hexagonal como en la cúbica, la transición electrónica es directa.

En el proceso de absorción directa, un fotón es absorbido por el cristal con la creación de un electrón y un hueco, y como consecuencia se produce una recombinación excitónica en el valle Γ . En el proceso de absorción indirecto, la recombinación se da entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia que están desplazados por un vector de onda Kc . Por lo tanto para que se lleve a cabo una recombinación excitónica es necesaria la participación de un fonón (vibración de la red)²⁸. Por lo cual, los dispositivos opto-electrónicos fabricados con semiconductores con transición directa son más eficientes debido a que, a diferencia de los de transición indirecta, no se pierde energía en la formación de un fonón.

2.4 MODOS DE CRECIMIENTO HETERO-EPITAXIAL

La clasificación de tres modos de crecimiento se presentó por primera vez por Ernst Bauer en 1958. El modo Frank-van der Merwe (FM) o capa por capa (2D) figura 2.6 (a), corresponde cuando los átomos del material de depósito están más fuertemente atraídos por el sustrato de lo que se atraen entre ellos mismos. En el caso opuesto, donde los átomos depositados están más fuertemente ligados entre sí de lo que lo están con el sustrato, se forman islas (3D) y es llamado Volmer-Weber (VW) figura 2.6 (b). El caso intermedio el modo Stranski Krastanov (SK) o capa isla (2D-3D), figura 2.6 (c), primero se crece capa por capa y para después de cierto espesor, la película se relaja y crece en forma de islas.

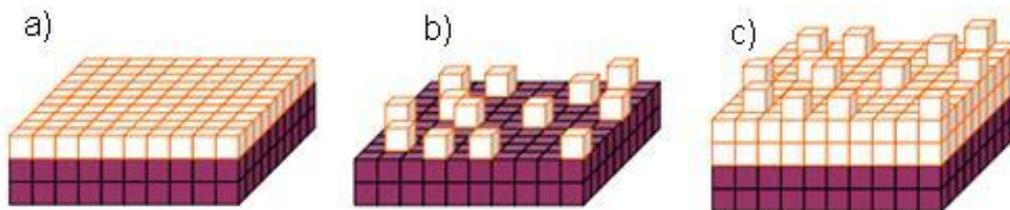


Figura 2.6 Esquema de los tres modos de crecimiento epitaxial; a) Frank- van der Merwe o capa por capa 2D, b) Volmer Weber 3D y c) Stranski-Krastanov 2D-3D.

El desacople de red tiene una gran efecto en la morfología de la película. La tensión resultante del desacople contribuye a la energía de la interface, un parámetro clave para inducir un modo de crecimiento. La energía libre de la superficie del sustrato y la película tiene influencia en el modo de crecimiento. En general para hetero-epitaxia, se observan 3 modos de crecimiento que determinan la morfología resultante.

Las interacciones atómicas entre los materiales del sustrato y la película son más fuertes y más atractivas que las existentes entre las especies atómicas diferentes dentro del material de la película en el modo de crecimiento FM, mientras que lo contrario es cierto en el modo de crecimiento VW. El modo de crecimiento SK se produce por fuerzas de interacción en algún punto intermedio.

El crecimiento capa por capa requiere que:

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_i - \gamma_B \leq 0$$

Donde γ_A y γ_B son las energías libres de la superficie de A y B respectivamente, y γ_i es la energía libre de la interface. La ecuación nos indica que la suma de las energías libres de la película y la interface debe de ser menor que la energía superficial del substrato con el fin de depositar material, por lo tanto se hace más fácil que se dé el crecimiento capa por capa cuando la energía superficial del substrato aumenta.

Entonces se espera que se produzca el modo FM si la ecuación se cumple, sin embargo la energía de tensión a la cual está en el término γ_B , incrementa linealmente con el número de capas. En algún espesor, $\gamma_A + \gamma_i$ excede γ_B y el modo de crecimiento se transforma de FM a SK, resultando en islas 3D sobre la capa de mojado 2D.²⁹

2.5 REFERENCIAS

¹ A. Zoroddu et. al. Physical Review B 64 (2001) 045208

² Christoph J. M. Stark, Theeradetch Detchprohm, S. C. Lee, Y.-B. Jiang, S. R. J. Brueck, and Christian Wetzel, Applied Physics Letters 103, 232107 (2013).

³ Abe, Masayuki; Nagasawa, Hiroyuki; Pottrast, Stefan; et al. IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS Volume: E89C Issue: 7 Pages: 1057-1063 Published: JUL 2006

⁴ Navarro-Contreras, H.; Perez Caro, M.; Rodriguez, A. G., M.A. Vidal, REVISTA MEXICANA DE FISICA Volume: 58 Issue: 2 Pages: 144-151 Published: APR 2012.

⁵ S.V. Novikov, C.R. Staddon, C.T. Foxon, F. Luckert, P.R. Edwards, R.W. Martin, A.J. Kent Journal of Crystal Growth Volume 323, Issue 1, 15 May 2011, Pages 80–83.

⁶ S. V. Novikov*, C. T. Foxon, and A. J. Kent, Phys. Status Solidi A 207, No. 6, 1277–1282 (2010).

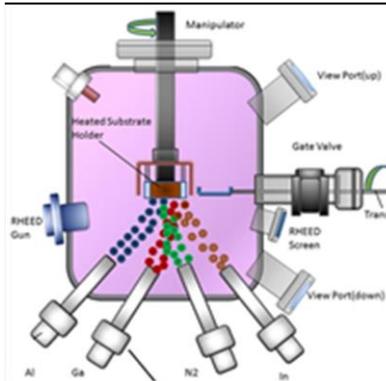
⁷ V. K. Lazarov,* J. Zimmerman, S. H. Cheung, L. Li, M. Weinert, and M. Gajdardziska-Josifovsk, PRL 94, 216101 (2005).

⁸ Safa Kasap, Peter Capper, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer Science & Business Media, 01/08/2007.

⁹ Hadis Morkoc, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Volume 1: Materials Properties, Physics and Growth, Wiley – VCH, 2008.

¹⁰ S. Nakamura, Science, (1998). 281: p. 956.

- ¹¹ E. Silveira, J.E. Freitas, B. Schujman, L.J. Schpwalter, J. Cryst. Growth, (2008). 310: p. 4007.
- ¹² J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, Hai Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, , Appl. Phys. Lett., (2002). 80: p. 3967.
- ¹³ S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, M. Umeno, Appl. Phys. Lett., (1998). 73: p. 809.
- ¹⁴ C.I. Wu, A. Kahn, Appl. Phys. Lett., (1999). 74: p. 546.
- ¹⁵ W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S.X. L R.E. Jones, J.D. Denlinger, J. Phys. D: Appl. Phys., (2006). 39: p. R83.
- ¹⁶ A.M. Witowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, M.L. Sadowski, P. Wyder, Appl. Phys. Lett., (1999). 75: p. 4154.
- ¹⁷ K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, M. Van Schifgaarde, Phys. Rev. B, (1997). 56: p. 7363.
- ¹⁸ I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J. Appl. Phys., (2003). 94: p. 3675.
- ¹⁹ S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, R.A. Abram, Semicond. Sci. Technol., (1999). 14: p. 23.
- ²⁰ S.J. Perton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, J. Appl. Phys., (2003). 93: p. 1.
- ²¹ T. Suzuki, H. Yaguchi, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., (2000). 39: p. L497.
- ²² J. Schörmann, D.J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S.F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, H. Kalt, Appl. Phys. Lett., (2006). 89: p. 261903.
- ²³ M. Fanciulli, T. Lei, T.D. Moustakas, Phys. Rev. B, (1993). 48: p. 15144. R. Kimura, A. Shigemori, J. Shike, K. Ishida, K. Takahashi, J. Cryst. Growth,
- ²⁴ Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu & Toshiki Makimoto , Nature 441, 325-328 (2006).
- ²⁵ A. F. Wrighta, J. Appl. Phys. 82 (1997) (6).
- ²⁶ Suzuki, M, T. Uenoyama, A. Yanase, First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN, Phys. Rev. B 52, 11 (1995), 8132-8139.
- ²⁷ Tesis doctoral Fernando Naranjo Vega
- ²⁸ Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc.
- ²⁹ Scott A. Chambers, Surface Science Report, 39 ,(2000), 10



CAPITULO 3

Experimental: Técnicas de Crecimiento y Caracterización de Cristales

- 3.1 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE).
- 3.2 Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía (RHEED).
 - 3.2.1 Arreglo Experimental.
 - 3.2.2 Patrones RHEED característicos.
- 3.3 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).
- 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
- 3.5 Difracción de Rayos “X” de alta resolución (HRXRD).
- 3.6 Espectroscopia Raman.
- 3.7 Efecto Hall.
- 3.8 Espectroscopia de Transmitancia
- 3.9 Referencias

En este capítulo las técnicas empleadas tanto para la síntesis como para la caracterización de las muestras son presentadas.

Los crecimientos de las películas se llevaron a cabo por medio de epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) y las técnicas de caracterización son presentadas en cuatro grupos. Primero se discuten las técnicas de análisis superficial *in situ* (RHEED, *Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía*) y *ex-situ* (AFM, *Microscopia de Fuerza Atómica* y SEM, *Microscopio Electrónico de Barrido*). Segundo se presentan las técnicas de análisis estructural (HRXRD, *Difracción de Rayos "X" de Alta Resolución* y *Espectroscopia Raman*). Tercero, la técnica de análisis de propiedades eléctricas (Efecto Hall) y por último se presenta la técnica de análisis de propiedades ópticas (*Espectroscopia de Transmitancia*).

3.1 Epitaxia por Haces Moleculares

Esta técnica fue desarrollada inicialmente por J. R. Arthur y A. Y. Cho de los laboratorios Bell, para el crecimiento de GaAs y heteroestructuras GaAs/AlGaAs¹⁻². Ha sido subsecuentemente extendida a una gran variedad de materiales manteniendo ventajas sobre otras técnicas de crecimiento de películas epitaxiales³.

Estas ventajas incluyen la capacidad de controlar la reproducibilidad del crecimiento en dimensiones menores a monocapas atómicas y la posibilidad de monitorear el crecimiento *in situ* en tiempo real.

Debido al ambiente de ultra alto vacío, donde la presión típica es de $\sim 10^{-10}$ torr en los sistemas de MBE, es posible estudiar la cinética de los procesos de crecimiento usando técnicas tales como la difracción de electrones de alta energía (RHEED: *reflection high-energy electron diffraction*). Además de otras técnicas *in situ* como espectroscopia de reflectancia diferencial (RDS, *reflectance difference spectroscopy*) que pueden emplearse para examinar la superficie de la muestra en crecimiento. En esencia, la técnica MBE es de evaporación en un ambiente de ultra alto vacío. En la práctica es una técnica de depósito, capaz de obtener materiales con un nivel de impurezas por debajo de diez partes por billón de manera reproducible, con un alto control sin precedente sobre la composición, impurificación de las estructuras, y además de tener control sobre los espesores de las películas a escalas atómicas.

La Figura 3.1 muestra el esquema de la cámara de crecimiento de un sistema MBE. En la técnica de MBE, los elementos constituyentes del material a crecer son enviados en forma de haces moleculares hacia un sustrato cristalino sobre el cual se formará la película epitaxial en crecimiento.

Estos haces emergen al evaporar térmicamente de fuentes de elementos de muy alta pureza, contenidos en crisoles (contenedores), ubicados dentro de celdas de efusión situadas frente al sustrato. En sistemas MBE de elementos III-V, las celdas contienen materiales sólidos de alta pureza como Al, Ga, As, Be, In y Si. En algunos sistemas, como el utilizado en nuestro trabajo de investigación, suelen utilizarse fuentes de gases, como el nitrógeno o hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, las cámaras de crecimiento se mantienen en un ambiente de ultra alto vacío (UAV) con una presión del orden de 10^{-10} torr, que garantiza la pureza del material. Rodeando las celdas, sobre las paredes internas de la cámara, se localiza el criopanel, al mantenerlos a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), éste se convierte en medio efectivo para el atrapamiento de impurezas. Frente a las celdas, justamente en el centro geométrico de la cámara, se encuentra el sustrato montado sobre un porta-sustrato de molibdeno (*moliblock*) sujeto a su vez a un mecanismo manipulador que le permite rotar con respecto a la normal del sustrato. Durante el crecimiento, este movimiento ayuda a homogeneizar la cobertura superficial y el espesor de la película. En la parte posterior del *moliblock* se encuentra un medidor de flujos tipo Bayard-Alpert, con el cual se calibran los flujos moleculares de los elementos constituyentes de la película y, por lo tanto, es un componente indispensable para el control del crecimiento. La manipulación del sustrato dentro de la cámara de crecimiento nos permite utilizar técnicas de caracterización *in situ* tales como RHEED. En esta técnica, un haz de electrones de alta energía se dirige sobre la superficie de la muestra a un ángulo rasante, dentro de un rango angular de 1° a 3° . A consecuencia de la interacción con la red cristalina del sustrato, en el otro extremo, en una pantalla fosforescente, se proyecta un patrón de difracción que nos brinda información acerca de la calidad cristalina del depósito así como la cinética del crecimiento.

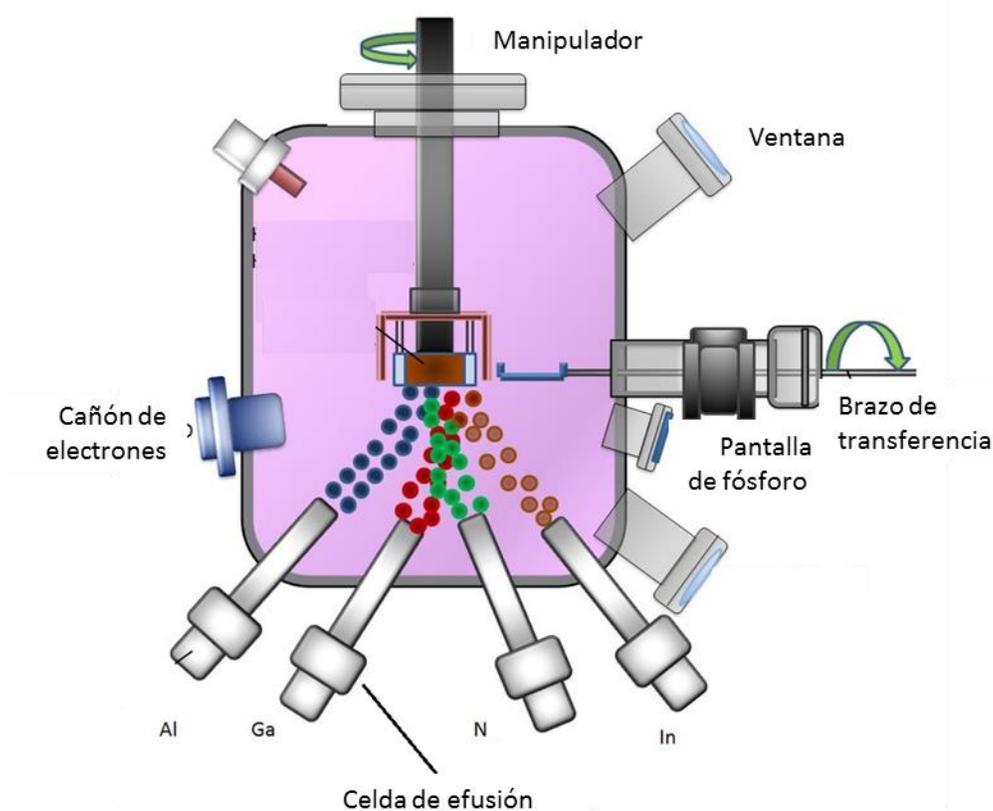


Figura 3.1 Esquema de una cámara de crecimiento de la técnica Epitaxia por Haces Moleculares

3.2 Reflexión de Electrones Difractados de Alta Energía (RHEED)

La difracción de electrones de alta energía, RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) es una técnica empleada para caracterizar crecimientos epitaxiales. Entre los años de 1950 y 1960 se empleó para estudios de crecimiento epitaxial, en particular en sistemas de MBE ^{4,5}.

La técnica RHEED es ideal para aplicarse en sistemas de crecimiento epitaxial. El cañón de electrones y la pantalla se colocan con un ángulo θ el cual es $0^\circ < \theta < 1.5^\circ$ con respecto a la superficie de crecimiento (1.2° en nuestro sistema de crecimiento) y las energías de los electrones empleados se encuentran comúnmente dentro de un rango de 10 keV a 20 keV, en nuestro sistema el rango es de 10 – 50 keV.

El patrón de difracción RHEED nos da la siguiente información.

- i) La calidad cristalina de la superficie del sustrato previa al crecimiento.
- ii) La posición de los átomos en la superficie de crecimiento.
- iii) El modo de crecimiento.
- iv) Cambios en la constante de red del cristal.
- v) Deformación debida al desacople de red.
- vi) Cobertura superficial.
- vii) La simetría y periodicidad de las capas ordenadas cerca de la superficie.

En RHEED el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra y es difractado sobre una pantalla de fósforo, figura 3.2 Con una superficie ordenada, los electrones difractados forman un patrón que consiste de barras brillantes sobre la pantalla.

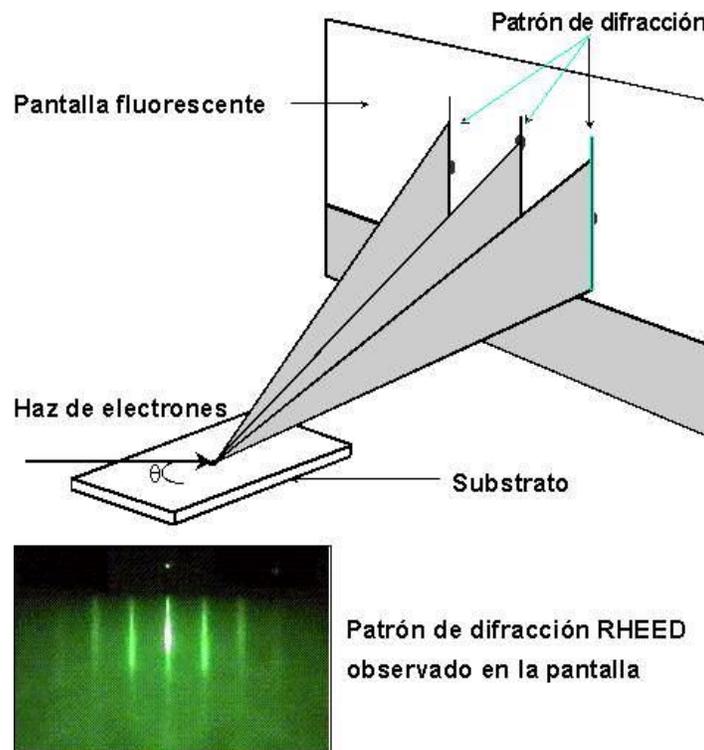


Figura 3.2 Geometría de un experimento RHEED.

Las condiciones para realizar un experimento RHEED son las siguientes.

- i) Un haz de electrones incidente, el cual es colimado y tiene una energía bien definida.
- ii) Un ángulo de incidencia muy pequeño ($0^\circ < \theta < 1.5^\circ$).
- iii) Una superficie lo suficientemente plana.
- iv) La longitud de onda de los electrones debe ser del orden de la constante de red.
- v) Condiciones de vacío.

La superficie de una muestra perfectamente cristalina constituye una rejilla de difracción bidimensional. La posición de los átomos de la superficie forma una red periódica la cual se obtiene repitiendo la malla unitaria. La red cristalina tiene una red recíproca cuyos vectores bases están definidos por las siguientes relaciones ⁶.

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}} \quad (3.2)$$

Los \mathbf{a}_i 's y los \mathbf{b}_i 's son los vectores base de la red real y recíproca respectivamente, \mathbf{n} es un vector normal a la superficie.

La dirección y magnitud del vector de onda de deBroglie del haz de electrones incidente están dadas por los vectores \mathbf{k}_i .

$$\mathbf{k}_i = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \quad (3.3)$$

Con magnitud.

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

\mathbf{p} es el momento de los electrones, \hbar es la constante de Planck y λ es la longitud de onda. La dirección con la cual los electrones salen de la superficie de la muestra esta especificada por el vector \mathbf{k}_d del haz dispersado.

La intensidad máxima del haz difractado ocurre para las direcciones de salida determinadas por la condición de von Laue.⁷ Para determinar esta condición, consideremos solo dos puntos de dispersión separados por un vector de desplazamiento \mathbf{d} , como se muestra en la figura 3.3, y un haz incidente a lo largo de la dirección \mathbf{n} , con longitud de onda λ y vector de onda $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/\lambda$. Un haz dispersado deberá ser observado en la dirección \mathbf{n}' con longitud de onda λ y vector de onda $\mathbf{k}' = 2\pi\mathbf{n}'/\lambda$, probando que la diferencia de trayectorias entre los haces dispersados por cada uno de los puntos dispersores es un número entero de longitudes de onda.

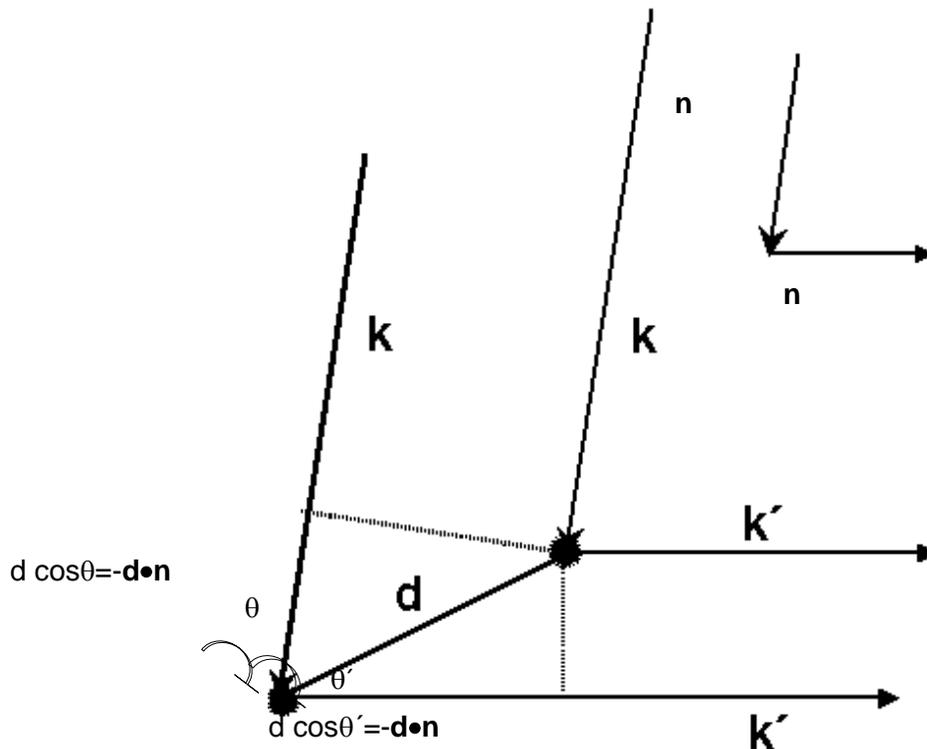


Figura 3.3 Diferencia de trayectorias para dos haces dispersados por dos centros de dispersión separados por una distancia d .

De la figura 3.3 podemos ver que la diferencia de trayectorias es:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = -\mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}'), \quad (3.5)$$

la condición de interferencia constructiva es:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') = m\lambda, \quad (3.6)$$

para m entero, multiplicando ambos lados de la ecuación (3.6) por $2\pi/\lambda$ tenemos una condición para los vectores de onda incidentes y dispersados

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \quad (3.7)$$

para m entero.

Si ahora se considera un arreglo de centros dispersores, en los sitios de una red de Bravais y que estos sitios están separados uno del otro por un vector \mathbf{r} de la red de Bravais, la condición para que los haces dispersados interfieran constructivamente es que en (3.7) \mathbf{d} sea un vector \mathbf{r} de la red de Bravais.

$$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad (3.8)$$

Combinando estos resultados con la construcción de la esfera de Ewald, la estructura cristalina de la muestra se puede determinar. La construcción de la esfera de Ewald se muestra en la figura 3.4

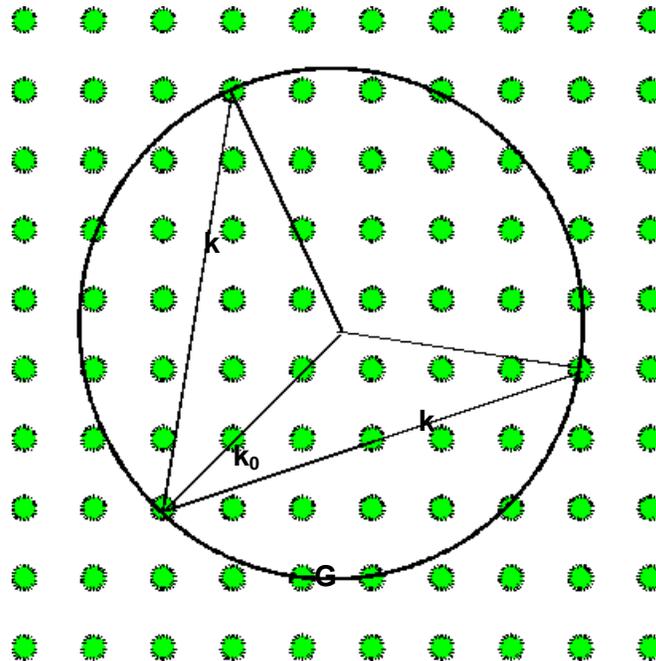


Figura 3.4 Construcción de la esfera de Ewald.

El vector de onda \mathbf{k}_0 de la radiación incidente es dibujado sobre un diagrama que representa la estructura de la red recíproca. La punta del vector \mathbf{k}_0 se coloca en un punto de la red recíproca al cual se le escoge como origen (000). Se dibuja una esfera con radio k_0 y con centro P, la esfera correspondiente es le llama esfera de Ewald.

Debido a que la periodicidad se pierde a lo largo de la normal de la superficie en un arreglo bidimensional de átomos, no existe interferencia constructiva de los haces dispersados en esta dirección. Esta condición para la difracción permite la posibilidad de que la difracción ocurra a cualquier energía y que el patrón de difracción pueda ser observado en cualquier geometría. Esto se puede entender usando nuevamente la construcción de la esfera de Ewald en un diagrama de la red recíproca para una red bidimensional de átomos. Una visualización de este diagrama se puede obtener considerando que la distancia de separación entre los puntos del espacio recíproco es inversamente proporcional a la distancia de separación entre los átomos en el espacio real, de tal forma que sí una red tridimensional se extiende a lo largo de uno de sus ejes entonces los puntos de su red recíproca se acercaran a lo largo de ese eje. En el extremo de esta extensión solo se considera un plano de átomos y la red recíproca se convierte en un arreglo de barras infinitas a lo largo de la dirección normal al plano de los átomos. Debido a la pérdida de periodicidad en una dimensión, las barras de la red recíproca pueden ser etiquetadas con solo dos índices de Miller h y k y en general un vector \mathbf{g}_{hk} que esta sobre la superficie de la red recíproca está dado por:

$$\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 \quad (3.9)$$

La difracción ocurre en cualquier punto donde la esfera de Ewald corte las barras de la red recíproca y el haz difractado se puede etiquetar con los índices de Miller (hk) de la barra que lo origina. Nuevamente, debido a la perdida de periodicidad en una dimensión la ecuación del vector de difracción es:

$$\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{k}_{0\parallel} + \mathbf{g}_{hk}, \quad (3.10)$$

donde el subíndice \parallel significa la componente de un vector paralelo a la superficie.

En un experimento RHEED la esfera de Ewald deberá tocar algunas barras en ambos lados de la barra (00) de la red recíproca como se representa en la figura 3.5.

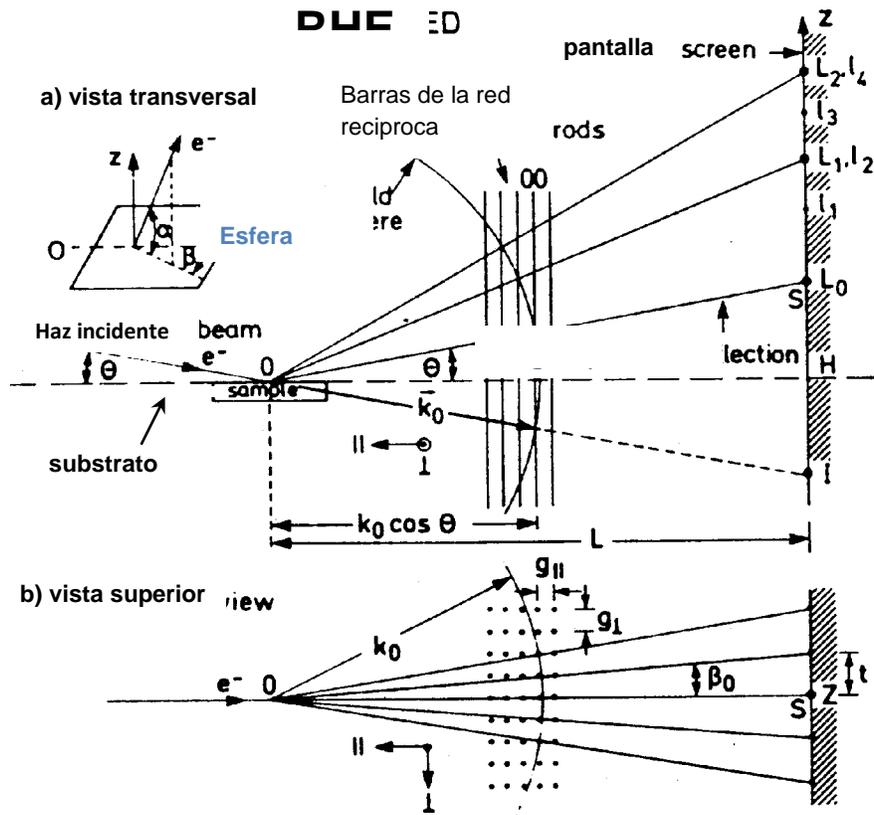


Figura 3.5 Representación esquemática de la esfera de Ewald en un experimento RHEED. ⁸

los ángulos entre esas reflexiones son prácticamente iguales y están dados por.

$$\beta_0 = \tan^{-1} \left[\frac{g_{\perp}}{(k_0^2 - g_{\perp}^2)^{1/2}} \right] = \tan^{-1}(t/L) \quad (3.11)$$

donde t es la distancia entre las barras y L es la distancia entre la muestra y la pantalla.

Debido a que $g_{\perp} = 2\pi/d_{\parallel}$, donde d_{\parallel} es la distancia entre filas equivalentes de átomos paralelos al haz de incidencia, y $g_{\perp} \ll k_0$ se obtiene la siguiente relación.

$$d_{||t} = L\lambda_0 \quad (3.12)$$

λ_0 es la longitud de onda del electrón en la aproximación relativista. Con una configuración fija del sistema RHEED con la relación (3.12) se determina la constante de red de la muestra.

3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Los principios básicos por los que se rige el trabajo de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, *atomic force microscopy*) son muy sencillos. Una punta muy fina se barre de manera automática sobre una superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que un scanner piezoeléctrico mantenga la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas, topográfica), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra. Las puntas se fabrican normalmente de silicio o nitruro de silicio.

En general, los cabezales de AFM (donde se encuentra el cantiléver, la punta y la muestra, Figura 3.6 poseen un sistema óptico de detección en el cual incide el haz del láser reflejado por el cantiléver.

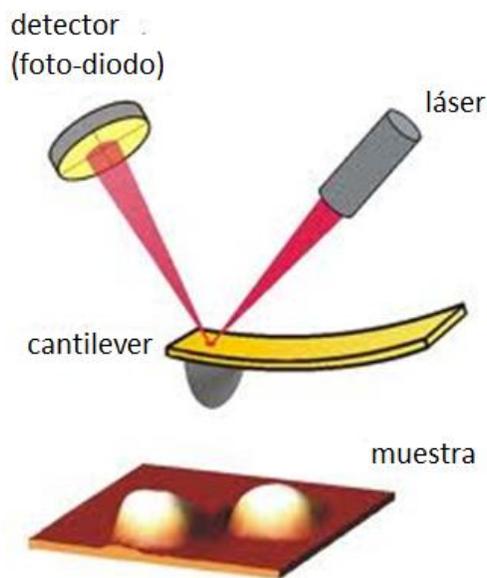


Figura 3.6 Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica

Un diodo láser se focaliza sobre la parte trasera del cantilever reflectante. A medida que la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba o hacia abajo según el contorno superficial, el haz del láser se refleja con un determinado ángulo en función de la deflexión sufrida por el cantilever e incide en una posición concreta de un fotodetector de dos o cuatro elementos. El fotodetector mide la diferencia en intensidad de luz entre los fotodetectores superiores y los inferiores así como entre los fotodetectores de la derecha y los de la izquierda. Una retroalimentación a partir de la señal diferencial relativa del fotodiodo a través del control mediante un programa de ordenador, permite que la punta se mantenga a fuerza constante o a altura constante sobre la muestra. En el modo de fuerza constante el transductor piezoeléctrico da lugar en tiempo real a una desviación de altura. En el modo de altura constante lo que se recoge es la fuerza de deflexión sobre la muestra. Este último modo de operación requiere que se capturen parámetros de calibración de la punta de barrido en la sensibilidad del cabezal del AFM durante la calibración de fuerza del microscopio⁹.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*) es el método óptimo para el estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "escanea" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra

- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

El microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

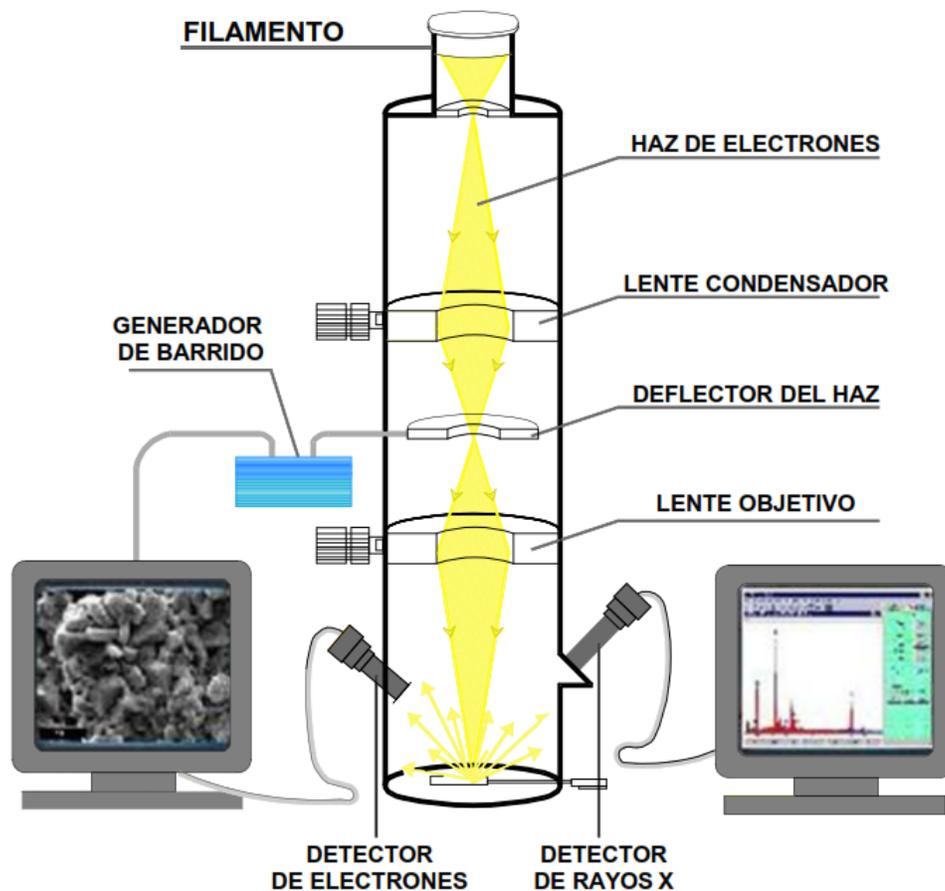


Figura 3.7 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido

En la Figura 3.5 se han dibujado dos detectores. Uno, el de electrones secundarios, que son los electrones extraídos a la propia muestra por la acción del haz incidente.

Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal. El otro detector, de rayos X, captura este tipo de señal, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios). La señal de electrones retro dispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retro dispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z (número atómico) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor Z. Esta es la aplicación principal de la señal de retro dispersados¹⁰.

3.5 Difracción de Rayos “X” de Alta Resolución (XRDHR)

La difracción de rayos X de alta resolución es una herramienta muy eficiente en el análisis *ex situ* no destructivo de películas epitaxiales. Los rayos-X es una radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones para cumplir la Ley de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) esquematizada en la Figura 3.6, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado¹¹.

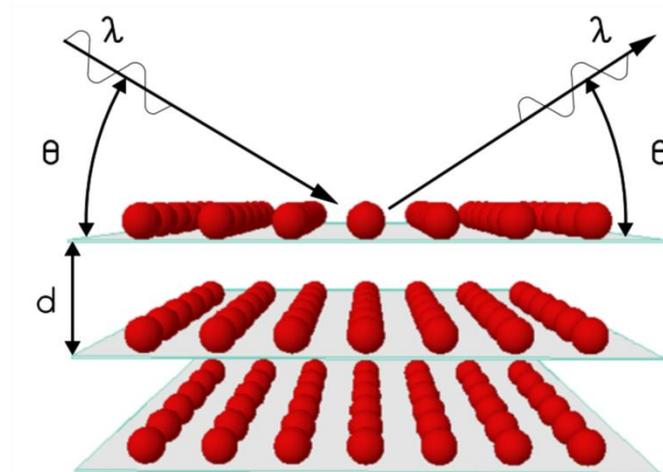


Figura 3.8 Diagrama que representa la difracción de Bragg

El equipo utilizado en nuestros Laboratorios es un difractómetro de alta resolución marca Philips que contiene una fuente que opera de 30 a 40 KV con un ánodo de cobre, así como un monocromador Bartels (el esquema se muestra en la Figura 3.7). El cual está constituido por cuatro cristales de muy alta calidad de Ge y una mecánica fina en el goniómetro que proporciona la resolución angular entre el detector y la muestra de 2.5×10^{-4} grados. Un esquema de este difractómetro se muestra en la Figura 3.7, en la que se señala la parte de generación (Figura 3.7a), el monocromador de rayos X tipo Bartels (Figura 3.7b) y el goniómetro (Figura 3.7c).

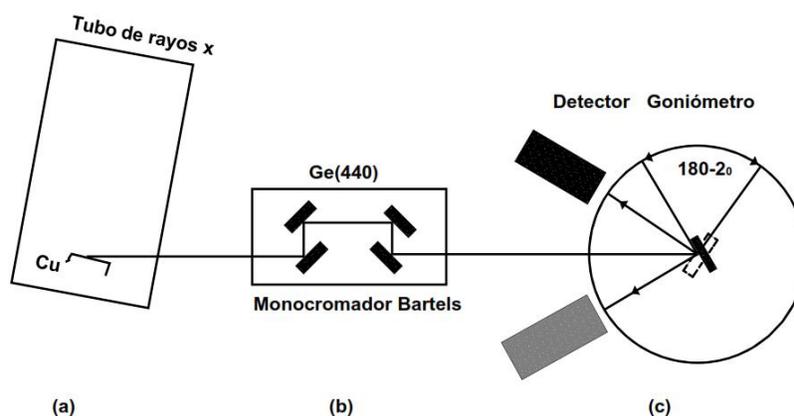


Figura 3.9 Representación esquemática del Difractómetro de Rayos X de alta resolución

Una de las ventajas de un difractómetro de alta resolución en comparación con uno de baja resolución, son los grados de libertad los cuales nos permiten identificar planos paralelos y perpendiculares a la dirección de crecimiento. Las muestras son montadas en una base (Figura 3.8) que permite la variación independiente del ángulo de incidencia ω , el ángulo de difracción 2θ , la rotación sobre la normal de la superficie ϕ y el eje incidente χ .

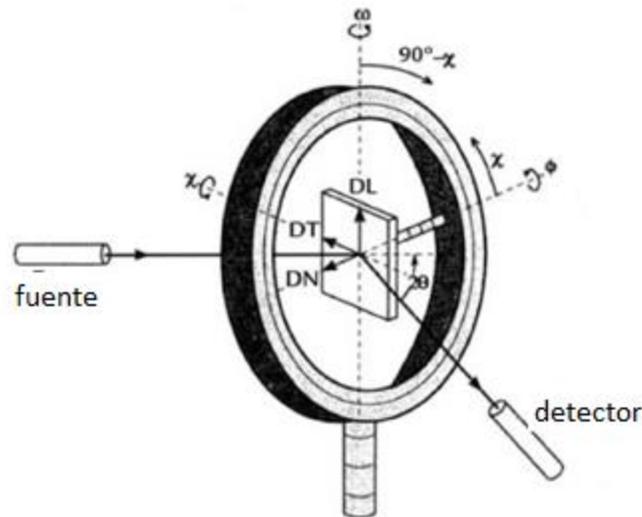


Figura 3.10 Esquema de goniómetro en sistema de difracción de rayos x de alta resolución

Con esta técnica podemos obtener la siguiente información

- *Espaciado interplanar
- *Fase cristalina
- *Intensidad relativa de las difracciones para determinar porcentaje de fases cristalinas
- * Identificación cualitativa de los compuestos cristalina
- *Determinación de tamaño de cristal a partir del semiancho de los picos de difracción ¹².

3.6 Espectroscopia Raman

La espectrometría Raman es una técnica óptica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material mediante el estudio de los modos fonónicos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se colecta con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector como se muestra en la Figura 3.9. La dispersión Raman espontánea es generalmente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectrometría Raman es separar la luz débil dispersada inelásticamente de la luz intensa láser por dispersión de Rayleigh.¹³

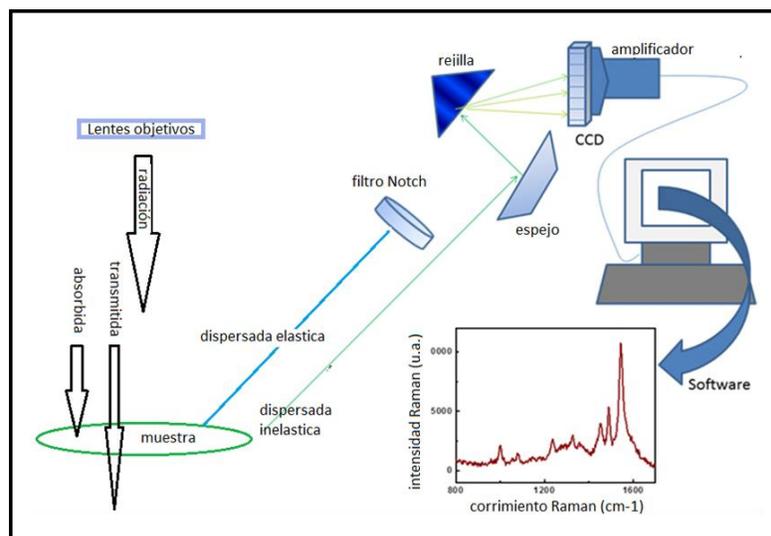


Figura 3.11 Esquema del arreglo experimental de la técnica de espectroscopia Raman.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la

luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu$ y $-\nu$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

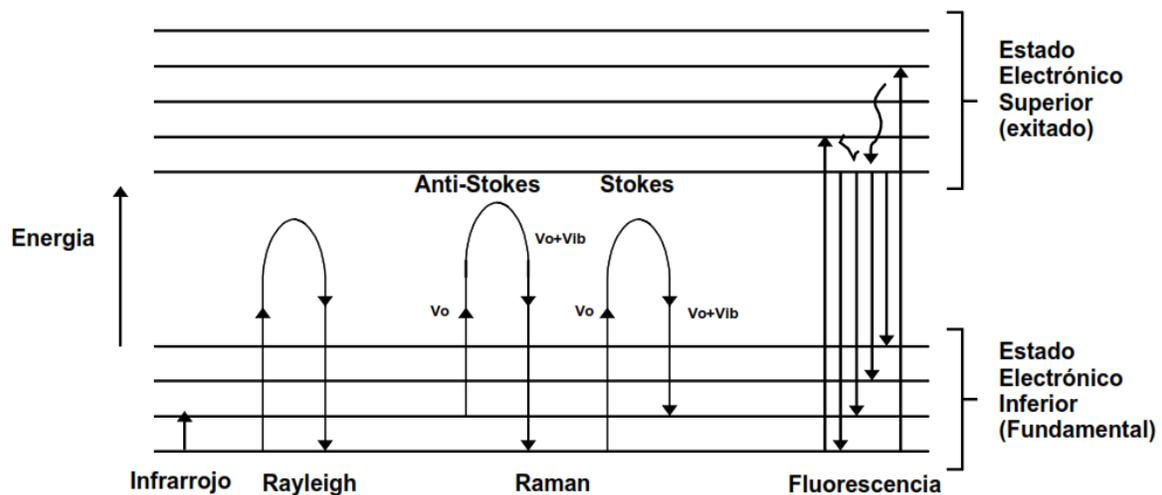


Figura 3.12 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones radiación-materia.

3.7 Efecto Hall

El efecto fue descubierto por E. H. Hall en 1879, al observar una diferencia de potencial transversalmente en un material rectangular, puede ser conductor o semiconductor, el efecto se presenta cuando es aplicado una corriente eléctrica a lo largo del material y si dicho material es sometido a un campo magnético perpendicular (eje Z) al plano del material, creándose una fuerza (fuerza de Lorentz) que actúa sobre los portadores de carga desviándolos hacia un extremo de $+y$ o $-y$ de la lámina (de acuerdo al sentido de la corriente aplicada), de tal forma que aparece una diferencia de potencial llamado voltaje Hall (V_H), entre los dos puntos situados a los extremos del material como podemos apreciar en la figura 3.13.

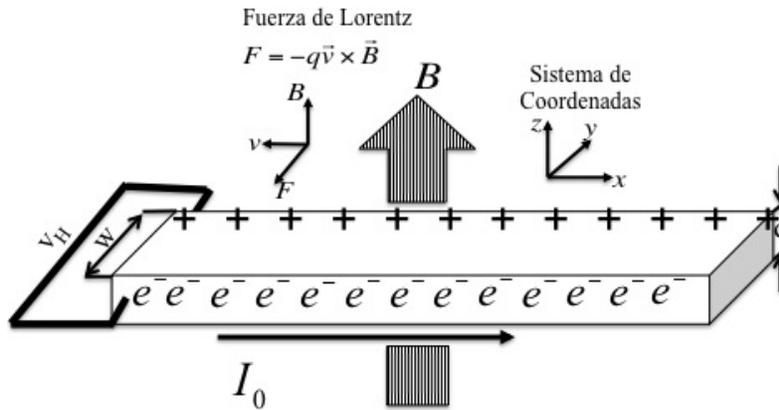


Figura 3.13 Diagrama del efecto Hall

La fuerza denominada fuerza de Lorentz se define en la ecuación 2.7.

$$\vec{F} = e(\vec{E}_0\hat{x} - v_d\vec{B}_0\hat{y}) \quad (3.13)$$

Donde e es la carga del electrón, \vec{E}_0 es el campo eléctrico aplicado en dirección x , v_d es la velocidad de arrastre de los portadores y \vec{B}_0 es el campo magnético aplicado en dirección de Z . El proceso de la desviación de los portadores continua hasta que exista condición de estabilidad, entonces podemos decir que el campo eléctrico es igual a:

$$\vec{E}_{ind} = v_d\vec{B}_0 \quad (3.14)$$

Si se multiplica en ambos lados de la ecuación 2.8 por la ancho del material rectangular (w), se obtiene una diferencia de potencial llamado Voltaje Hall (ecuación 3)

$$V_H = v_dB_0w \quad (3.15)$$

Considerando la relación de la densidad de corriente \vec{J} , y la velocidad de arrastre de los portadores, \vec{v} , es:

$$\vec{J} = qn\vec{v} \quad (3.16)$$

Donde n representa la concentración de portadores de carga, q la carga del electrón. El voltaje Hall se puede expresar de la siguiente manera:

$$V_H = \frac{1}{nq} jB_0 w = R_H jB_0 w \quad (3.17)$$

De forma convencional se llamara R_H como coeficiente Hall, de signo negativo cuando los portadores sean electrones y de signo positivo cuando sean huecos.

La ecuación del voltaje Hall también puede ser expresada en términos de corriente I :

$$j = \frac{I}{A} = \frac{I}{d \times w} \quad (3.18)$$

Rescribiendo, donde d es su espesor y w representa el ancho del material.

$$V_H = R_H B_0 \frac{I}{d} \quad (3.18)$$

-Técnica Van Der Pauw

En 1958 L. J. Van der Pauw descubrió una manera complementaria para efectuar mediciones de efecto hall, encontrando valores de movilidad y densidad de portadores, ideal para caracterizar películas delgadas. Esta técnica tiene varias ventajas sobre otras técnicas que sirven para medir efecto hall como lo es el método de las cuatro puntas.

- ✓ Puede obtener movilidades variando la temperatura desde temperatura ambiente hasta bajas temperaturas.
- ✓ La medición no depende de conocer el área transversal S ni la longitud de la muestra para realizar los cálculos, lo que permite usar muestras con diferentes tipos de geometrías que minimizan errores en las mediciones.

- ✓ Los contactos óhmicos se realizan sobre la superficie de la muestra lo que ayuda a simplificar y reducir los errores en las mediciones, los resultados obtenidos en función de la superficie son resistencia superficial (R_s) y densidad de portadores superficial (n_s), sin embargo los valores volumétricos de estas variables se pueden obtener fácilmente con el conocimiento del espesor de la muestra d .

3.8 Espectroscopia de Transmitancia.

La espectroscopia de Transmitancia es una de las técnicas de caracterización óptica más usadas e importante en el área de ciencia de materiales, debido que se pueden obtener parámetros importantes de los materiales estudiados como lo son el índice de refracción, el espesor de películas y el ancho de banda prohibida. El principio físico con el que funciona esta técnica es descrito a continuación.

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, una serie de procesos pueden ocurrir, incluyendo la reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia, fosforescencia (absorción y reemisión) y reacción fotoquímica (absorbancia y ruptura de enlaces).

La absorción de la luz por la materia hace que la energía de las moléculas (o átomos) aumente. La cantidad de energía que posee un átomo o molécula no es un continuo, es una serie de niveles o estados discretos. En algunas moléculas y átomos, los fotones de la radiación UV y la luz visible poseen la energía suficiente para provocar transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónicos. La longitud de onda de la luz absorbida es la energía necesaria para mover un electrón de un menor nivel de energía a un nivel de energía más alto. Cuando la luz pasa a través o se refleja a partir de una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se expresa como la transmitancia o absorbancia (Figura 3.14).

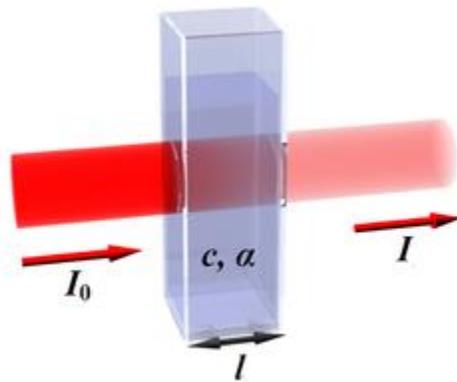


Figura 3.14 Imagen donde se esquematiza el proceso de transmitancia

La transmitancia se da generalmente en términos de una fracción de 1 o como un porcentaje y se define como sigue ¹⁴:

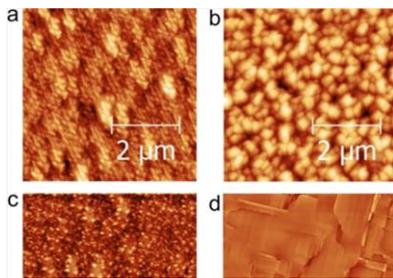
$$T\% = \frac{I}{I_0} * 100\%$$

La absorbancia se define como sigue:

$$A = 2 - \log_{10} T\%$$

3.9 REFERENCIAS

- ¹ A. Cho, J. Vac. Sci. Tech., 8(1971) S31
- ² A. Cho, J. Arthur, Prog. Solid-State Chem, 10 (1975)157
- ³ M.A. Hermany H. Sitter: Molecular Beam Epitaxy, Springer-Berlag Berlin Heidelberg (1989)].
- ⁴ H. Raether, Ergbn. Eaxakt. Naturw. 24 54 (1951)
- ⁵ E. Bauer, Elektronenbeugung-Theorie, Praxis und Industrielle Anwendungen Verlag Moderne Industrie, Munchen (1958)
- ⁶ D.P Wood J.Appl.Phys 35 1306 (1964)
- ⁷ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin in Solid State Physics (Holt, Rinehart, and Winston, Philadelphia 1976) p.98
- ⁸ I. Hernández-Calderón and H. Höchst, Phys.Rev.B 27 4961 (1983)
- ⁹ L. Pavesi y M. Guzzi, J. Appl. Phys., 75 (1994) 4779.
- ¹⁰ Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists. 1981 pp. 673 pp.
- ¹¹ Azároff, L. V.; R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. J. C. Wilson, R. A. Young . *X-ray diffraction*. McGraw-Hill, (1974)
- ¹² Cullity-Stock, Elements of X-RAY Difraccion
- ¹³ Gábor Keresztury, Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons 2006.
- ¹⁴ G. Binnig, C.F. Quate y Ch. Gerger., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.



CAPITULO 4

Optimización de la capa buffer GaN sobre MgO (100)

4.1 ANTECEDENTES

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Limpieza Química de la superficie de crecimiento de MgO (100)

4.2.2 Condiciones experimentales de crecimiento GaN/MgO (100)

4.3 RESULTADOS

4.4 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.4 REFERENCIAS

En este capítulo se muestra el desarrollo experimental para crecer de forma reproducible películas de GaN en fase hexagonal o cúbico por epitaxia de haces moleculares asistido por plasma utilizando MgO (100) como sustrato. Encontramos las condiciones de crecimiento que producen hexagonal (wurzita), cúbico (zinc blenda) o una mezcla de ambas estructuras cristalinas en función del flujo de Ga.

Utilizando el sustrato de MgO, cuya superficie de crecimiento fue tratada en plasma de nitrógeno, y el crecimiento de las películas GaN se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de crecimiento como la temperatura de sustrato ($T_s=760^\circ\text{C}$), potencia de radio frecuencia (P_{RF}) y flujo de nitrógeno (1.3 sccm) y sólo variando ligeramente el flujo Ga con la temperatura de la celda de efusión. La fase cristalina hexagonal de GaN se obtiene con bajo flujo de Ga ($T_{GA} = 900^\circ\text{C}$) y la fase cubica con un alto flujo de Ga ($T_{GA} = 970^\circ\text{C}$), mientras que una mezcla de ambas fases se obtiene a una temperatura intermedia.

4.1 ANTECEDENTES

El semiconductor GaN y sus aleaciones con compuestos III son materiales estratégicos para aplicaciones en opto-electrónica (laser¹, LED²), electrónica de alta potencia (por ejemplo HEMT³) dispositivos y el desarrollo de una nueva generación de celdas solares.⁴ La mayor parte de su potencial en estos campos es debido a la gran capacidad de sintonización de la banda prohibida en aleaciones III-N (en principio de 0,61⁵ a 6⁶ eV). Bajo condiciones de crecimiento en equilibrio termodinámico se obtienen compuestos III-N en fase hexagonal (wurzita) que es la más estable para este sistema, sin embargo, al variar ligeramente los parámetros de crecimiento, se puede obtener la metafase cubica (zinc blenda).

En la literatura se han reportado ampliamente los parámetros termodinámicos teóricos y experimentales para la formación de GaN en fase hexagonal y cubica, así como también se han reportado los valores de la entropía, entalpía y energía libre de Gibbs.⁷⁻¹⁰ Los parámetros termodinámicos para GaN cúbico y hexagonal son muy cercanos, por lo que es usual que se obtengan inclusiones de una u otra fase en el crecimiento por pequeñas variaciones en las condiciones experimentales.

⁷ La energía de Gibbs para una película GaN en fase hexagonal es:

$$\Delta G_T = \Delta G_H = \Delta H_h - \Delta S * T = \left(-132.237 \frac{KJ}{mol}\right) - \left(-118.24 \frac{J}{mol K} * 1000 K\right) = -13.997 KJ/mol$$

Para la fase cubica:

$$\Delta G_T = \Delta G_C = \Delta H_c - \Delta S * T = \left(-132.544 \frac{KJ}{mol}\right) - \left(-118.24 \frac{J}{mol K} * 1000 K\right) = -14.304 KJ/mol$$

La entalpía de formación para la fase cubica es mayor que en la fase hexagonal. Como la entalpía se relaciona directamente con la energía de enlace (Eb) de la molécula, se tiene que para la fase cubica es 0.236% mayor que para la hexagonal.^{11,12}

Algunos autores han eliminado casi en su totalidad la incorporación de la fase hexagonal con el tratamiento de la superficie del sustrato¹³ o variando la presión de gas de nitrógeno durante el crecimiento¹⁴. Estas modificaciones experimentales cambian las propiedades termodinámicas del sistema, sin embargo aún no está claro lo que sucede durante el proceso de crecimiento^{13,14}. Es por esta razón, que en este capítulo proponemos un modelo atómico de crecimiento en la interfaz sustrato/película.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Limpieza Química de la superficie de crecimiento de MgO (100)

Con el propósito de llevar a cabo un crecimiento epitaxial, es imprescindible una superficie atómicamente limpia, es decir libre de contaminantes de la atmósfera y libre de óxidos nativos superficiales los cuales en algunas ocasiones presentan estructura amorfa. Para lograr una alta calidad en cuanto a propiedades mecánicas y electro-ópticas, es necesario que el sustrato esté lo más libre posible de impurezas y de óxidos superficiales, ya que estos pueden causar defectos cristalinos. Para evitar los problemas mencionados, es necesario someter a los sustratos a un ataque químico. En nuestro caso usamos sustratos de MgO, los cuales tienen una estructura cubica simple y por lo tanto es posible inducir la fase cubica de GaN mediante un crecimiento epitaxial.

El tratamiento de limpieza químico al que se sometió la superficie del substrato de MgO se describe a continuación

1) Desengrasado:

- a) 10 minutos en acetona en baño ultrasónico.
- b) 10 minutos en alcohol isopropílico en baño ultrasónico.
- c) 10 minutos en baño ultrasónico agua desionizada

2) Tratamiento térmico en ultra-alto vacío.

20 min a 900°C en ultra-alto vacío (10^{-8} Torr)

Este proceso de limpieza deja una superficie MgO-H como se muestra en la Figura 4.1.

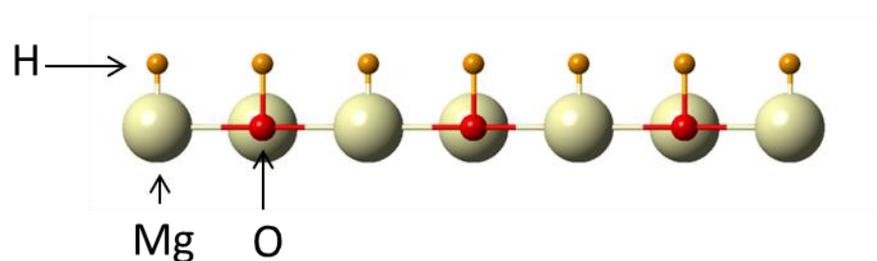


Figura 4.1 Modelo atómico de la superficie MgO-H después del desengrasado y el tratamiento térmico.

Posterior al tratamiento térmico y antes de llevar a cabo el crecimiento de GaN, el siguiente paso experimental es, exponer la superficie MgO-H a plasma de nitrógeno (Nitrógeno atómico). Ya que energéticamente se favorece la sustitución de un átomo de N por uno de H. Y así, con este proceso obtenemos una superficie MgO-N-H. El enlace N-H es fácil de desorber a una temperatura de substrato de 760°C. Finalmente obtenemos una superficie MgO-N (Figura 4.2):

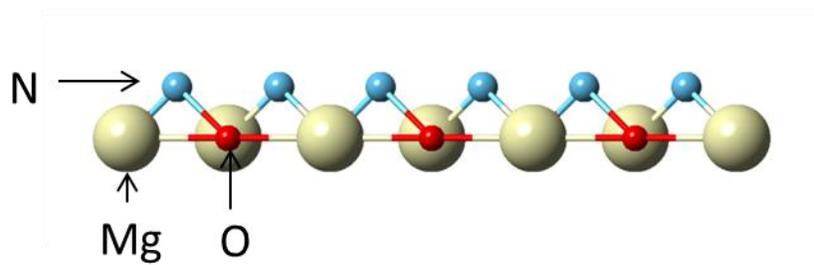


Figura 4.2 Modelo atómico de la superficie MgO nitrogenada.

4.2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE CRECIMIENTO DE GaN/MgO (100)

Las películas β -GaN fueron crecidas con un flujo constante de N_2 a una razón de flujo de 1.3 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) y una potencia de radio frecuencia (RF) de 230 W por un periodo de 2 horas. La temperatura de crecimiento fue de 760°C . La temperatura de la celda de galio se varió de 900° a 960°C .

4.3 RESULTADOS

La figura 4.3 muestra difractogramas de 4 películas de GaN crecido sobre MgO (100) por PA-MBE con las mismas condiciones de temperatura de sustrato y flujo de nitrógeno, pero con diferentes temperaturas en la celda de Ga. Se observa en el difractograma correspondiente a la película crecida a $T_{\text{Ga}} = 900^\circ\text{C}$ el pico de difracción correspondiente al sustrato MgO en $2\theta = 43.1^\circ$, además, también se puede observar una señal clara a $2\theta = 34.5^\circ$ para el plano c (0002) de GaN. Lo cual es indicativo que a esta temperatura de celda, el crecimiento es preferencialmente hexagonal. Para otra muestra, crecida a una $T_{\text{Ga}} = 940^\circ\text{C}$, la intensidad de la señal a $2\theta = 34.5$ disminuye y aparece un pico de difracción a $2\theta = 40^\circ$ para el plano (002) de GaN con estructura cristalina Zinc blenda. En la película crecida a $T_{\text{Ga}} = 955^\circ\text{C}$, el pico de difracción de GaN wurzita en el plano (0002) aún es posible observarlo con una intensidad baja, el plano (002) de la fase cubica es predominante. Finalmente, a $T_{\text{Ga}} = 970^\circ\text{C}$, la difracción para la fase hexagonal no se observa y solo se puede notar la señal para fase cubica en el plano (002) con una fuerte intensidad. Al ir aumentando la temperatura de la celda de Galio, la formación de la fase hexagonal es suprimida e incrementa la formación de la fase cubica.

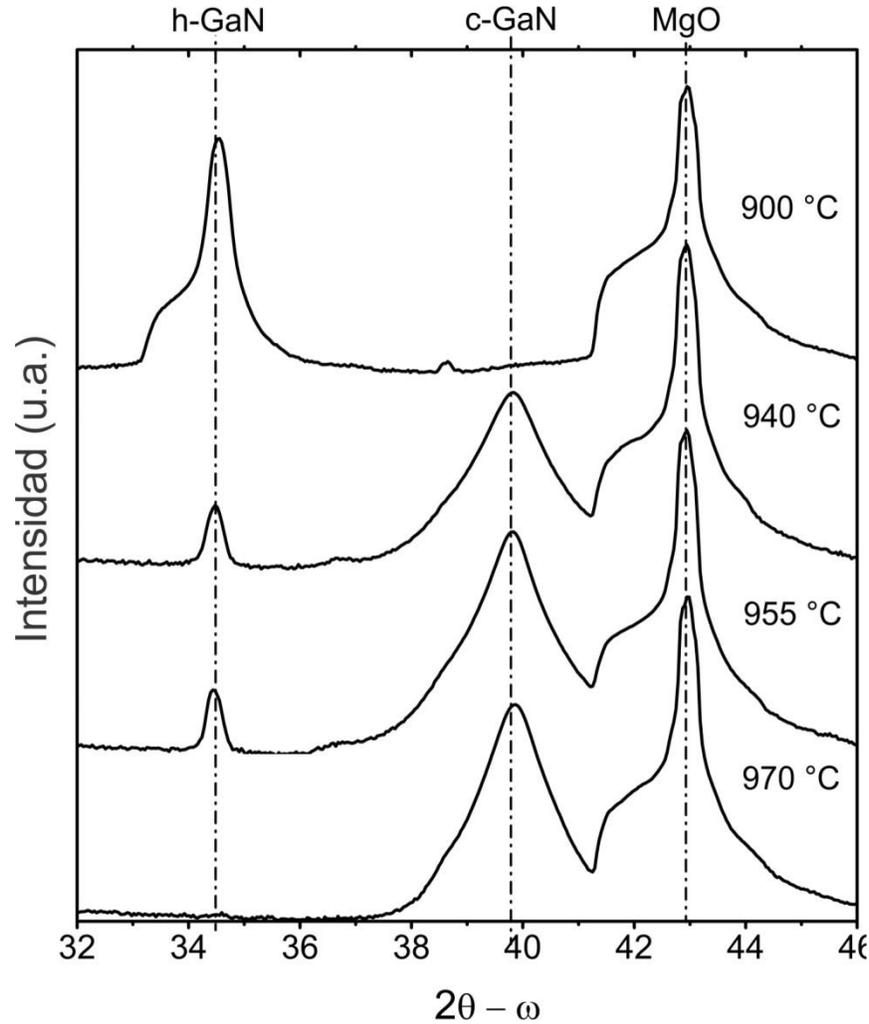


Figura 4.3 Mediciones de rayos X de películas de GaN crecidas con diferentes temperaturas en la celda de Ga T_{Ga} .

La figura 4.4 muestra diagramas de polos para GaN en $2\theta = 34.5^\circ$ correspondiente al plano (0002) hexagonal y el (111) de la fase cubica. A $T_{Ga}=900^\circ\text{C}$ Fig 4.4 (a), se observa una señal clara e intensa centrada en $\Psi=0$ que corresponde al plano c de la estructura wurzita para GaN, y en $\Psi=54.7^\circ$ se observa una señal muy débil con una simetría 4-fold, la cual esta atribuida al plano (111) de la fase cubica para GaN. El ángulo 54.7° corresponde a la separación entre los planos (100) y (111) de fase cúbica.

En la Figura 4.4 (b), cuando $T_{Ga}=940^\circ\text{C}$, Figura 4.4 (b), se observan tres cambios claros con respecto a $T_{Ga}=900^\circ\text{C}$. Primero, la reflexión centrada en $\Psi=0^\circ$ desaparece. Segundo, se observa señal a $\chi = 15.8^\circ$ con simetría 4-fold ,debido a la inclusión de la fase hexagonal con

planos (0002) que crecen paralelos al plano (115) de la matriz cubica zinc blenda de GaN. Y tercero, la reflexión con simetría 4-fold en $\psi=54.7^\circ$ incrementa en intensidad.

En la figura 4.4 (c) con $T_{Ga} = 955^\circ C$ la fase hexagonal con simetría 4-fold en $\psi=15.8^\circ$ es casi indetectable y la intensidad de la reflexión de la fase zinc blenda aumenta. Finalmente con $T_{Ga} = 970^\circ C$, figura 4.4 (d), desaparece la señal de la fase hexagonal y sólo es posible ver, con una fuerte intensidad, la reflexión para el plano (111) de la estructura zinc blenda, indicando una pureza de fase cubica cercana al 100% para esta película.

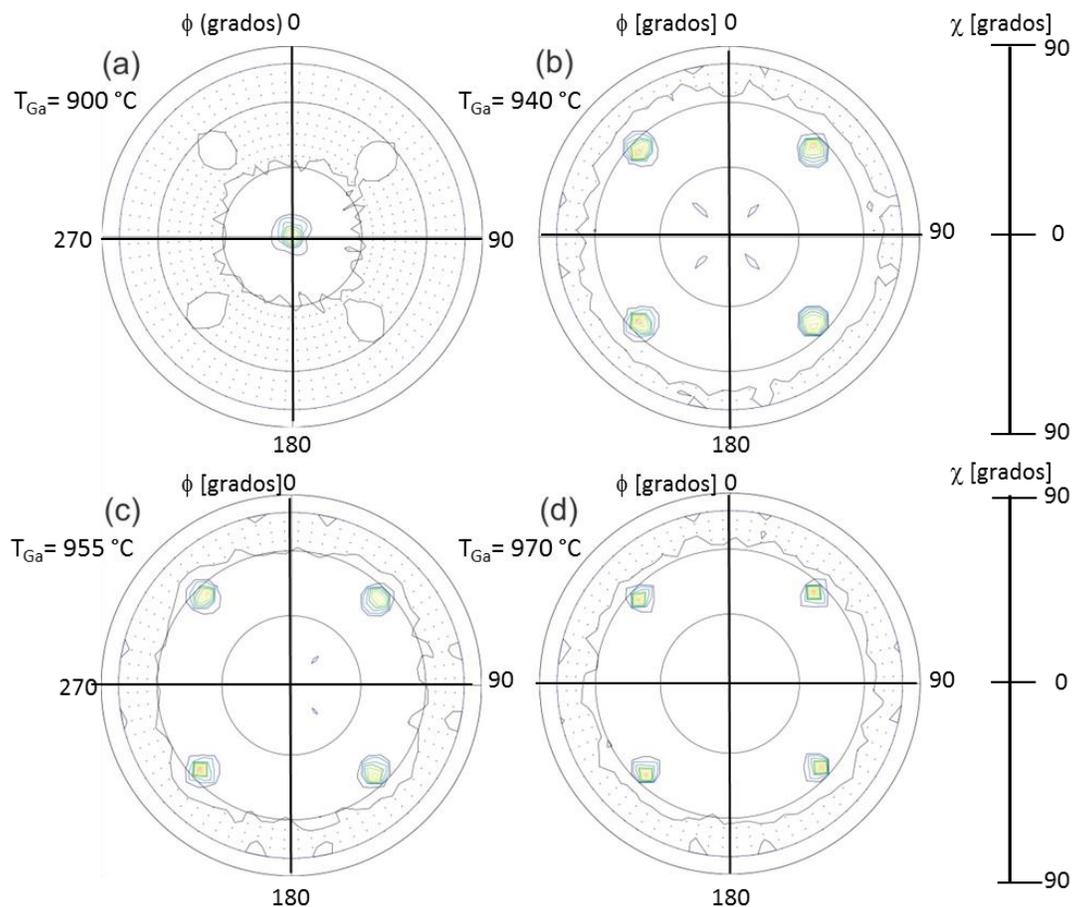


Figura 4.4 Diagramas de polos XRD para películas GaN con T_{Ga} de (a) $900^\circ C$, (b) $940^\circ C$, (c) $955^\circ C$, y (d) $970^\circ C$.

Imágenes de AFM revelan que un proceso de crecimiento completamente diferente se llevó a cabo para cada una de las películas de GaN con el cambio en la relación molar N / Ga (temperatura de la celda de galio), lo que resulta en una morfología de la superficie muy diferente según el predominio de la fase cristalina en la película. En la figura 4.5, es posible

observar la evolución de la morfología de la superficie de las películas de GaN cambiando T_{Ga} . La figura 4.5 (a) muestra un patrón con una orientación cristalográfica preferencial alineado en una dirección, un crecimiento 3D con una rugosidad cuadrática media (rms) de 6.2 nm.

La figura 4.5 (b) muestra una morfología granular con una orientación aleatoria y una mayor rugosidad rms de 30,6 nm. En figura 4.5 (c) la morfología presenta una alta densidad de microcristales con orientación cristalográfica asociado a la fase cúbica con una rugosidad RMS de 3,4 nm. Y la figura 4.5 (d) muestra claramente la estructura cúbica de las películas que se refleja en su morfología de la superficie, con rugosidad RMS de 0,9 nm.

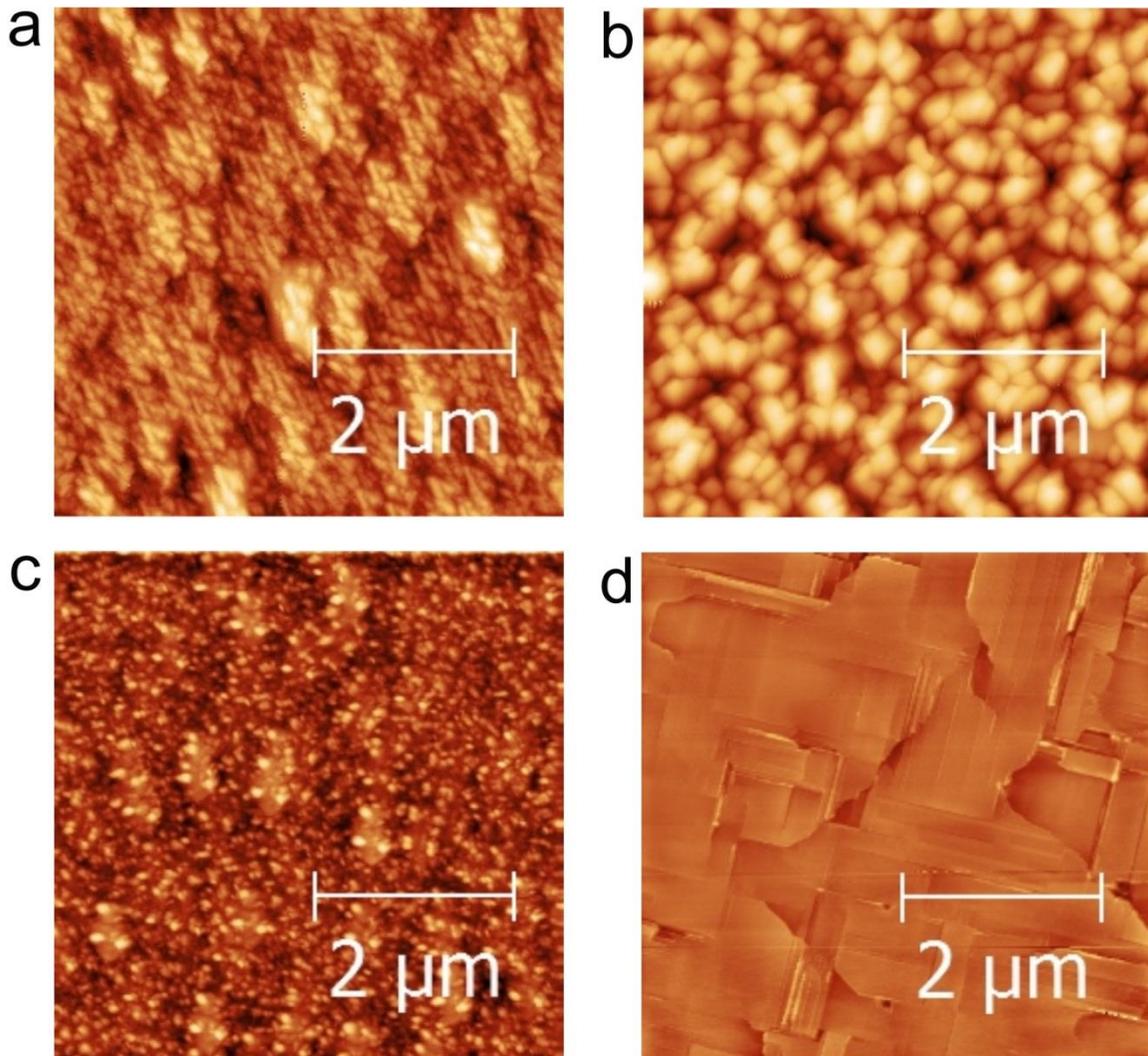


Figura 4.5 Micrografías AFM de películas GaN con diferentes T_{Ga} (a) 900°C, rugosidad rms = 6.2 nm (b) 940°C, rugosidad rms = 30.6 nm (c) 955°C, rugosidad rms = 3.4 nm y (d) 970°C, rugosidad rms = 0.9 nm.

4.4 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

El crecimiento epitaxial de GaN está determinado por un mínimo local en energía para cada etapa y no por un mínimo global. El mínimo local es afectado por la interfaz y el espesor. Por esta razón la interfaz inicial es un factor importante que determinara la fase con la que crecerán los semiconductores III-N.

Al someter la superficie de MgO-H (obtenida después del proceso de limpieza) a un plasma de nitrógeno y obtener una superficie MgO-N, aseguramos tener un mínimo local favorable para el crecimiento de la fase cubica en esta interface inicial por 11 meV con respecto a la fase hexagonal.

Para un flujo alto y continuo de Galio, con una temperatura de celda de efusión $T_{Ga}=970^{\circ}C$, las probabilidades de que la siguiente monocapa formada sobre la superficie MgO-N sea de átomos de Galio es alta, por lo tanto, las probabilidades aumentan para que el apilamiento atómico sea de la forma MgO/N/Ga/N/Ga el cual corresponde al ordenamiento atómico para la estructura Zinblendas como se muestra en la figura 4.6.

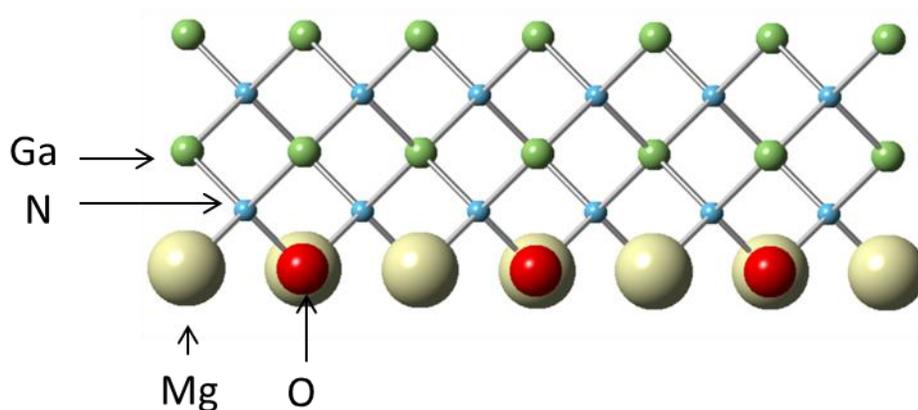


Figura 4.6 Modelo atómico de la interfase c-GaN//MgO-N

Bajo estas condiciones experimentales ($T_{Ga}=970^{\circ}C$) se obtiene estabilidad termodinámica para conservar el apilamiento MgO/N/Ga/N/Ga y crecer películas de GaN en fase cubica con

una razón de crecimiento de $0.85 \mu\text{m}/\text{hora}$ y pureza de fase cubica cercanas al 100%, como se muestra en la figura 4.4 d y 4.5 d.

La figura 4.5 (d) muestra una imagen de AFM donde se observa una superficie relativamente plana (rms 0.5 nm) con estructuras rectangulares de alrededor de ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) y con orientaciones cristalográficas $[110]$ y $[\bar{1}10]$, perpendiculares entre sí.

La posible razón por la cual se lleva a cabo el crecimiento de cristales cúbicos con dominios perpendiculares entre sí, tiene origen en la interfaz inicial de MgO-N, y esto se debe a que cuando los átomos de N se enlazan en la superficie de MgO, por su número de valencia del Nitrógeno con valor de 2, este átomo se puede enlazar con átomos de Oxígeno o átomos de Magnesio, formando la morfología de mosaicos (como se muestra en la figura 4.7).

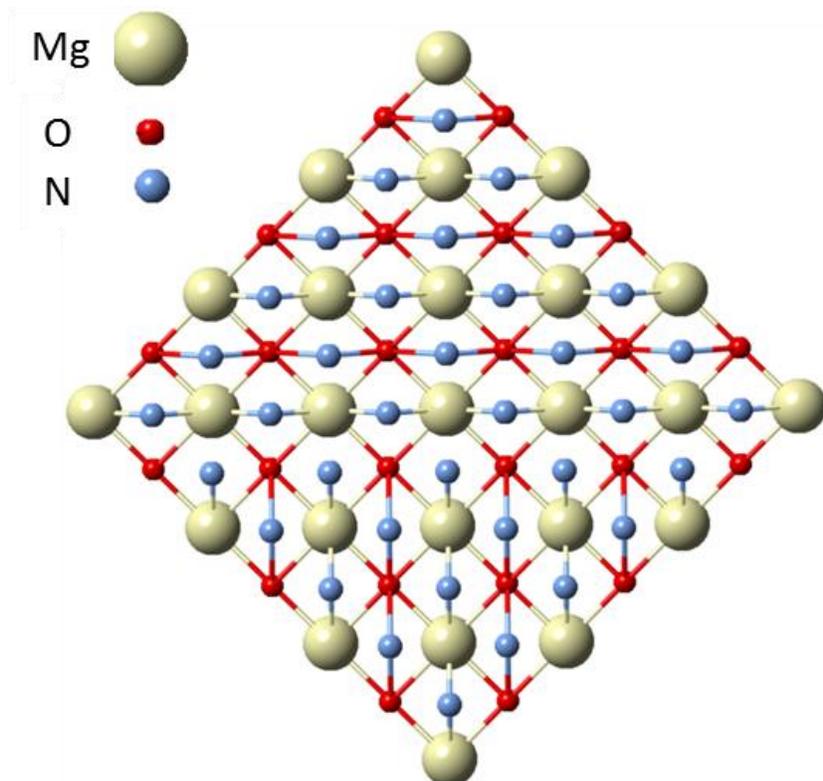


Figura 4.7 Modelo atómico de la superficie MgO nitrogenada

Por otro lado, debido a que la fase más estable es la hexagonal, cuando se descende la temperatura de la celda de galio, es decir se disminuye el flujo de galio, después de cierto espesor, se pierden las condiciones termodinámicas para que se conserve el apilamiento MgO/N/Ga/N/Ga, produciendo defectos de apilamiento atómico. Y se revierte el crecimiento a la fase hexagonal. Que crece sobre el plano (115) como se muestra en la figura 4.8. Una de las posibles razones de que crezca sobre el plano (115) es debido al alto acople reticular entre (0002)//(115).

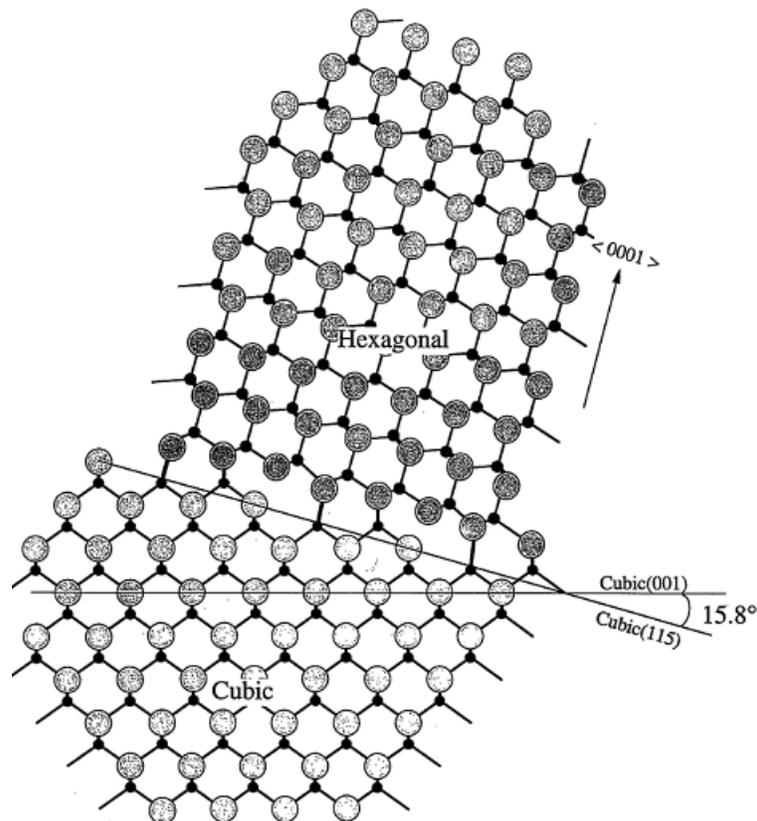


Figura 4.8 Modelo de crecimiento de GaN (0002) hexagonal sobre facetas del plano (115) de la fase cubica GaN.

La evidencia del crecimiento de la fase hexagonal sobre el plano (115), se observa en la micrografía de SEM (figura 4.9), donde es posible observar el mismo patrón de dominios perpendiculares entre sí, en las direcciones cristalográficas $[110]$ y $[\bar{1}10]$, sin embargo es posible observar en este caso, cristales hexagonales inclinados 15.8° sobre la dirección perpendicular al plano de crecimiento $[001]$.

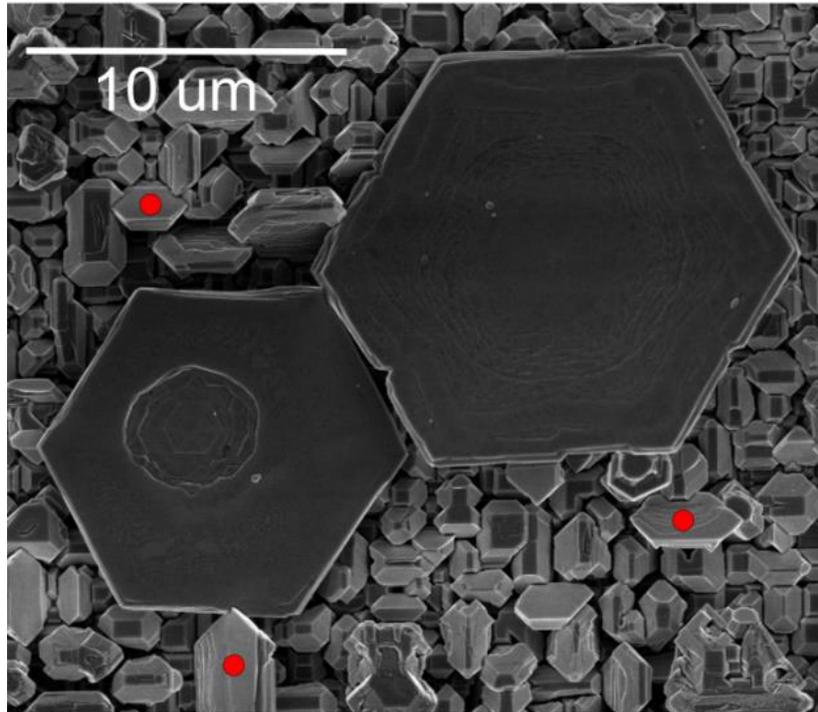


Figura 4.9 Micrografía SEM de la superficie de GaN crecida sobre MgO-N, se observan dominios de hexágonos alargados en las direcciones cristalográficas $[110]$ y $[\bar{1}10]$.

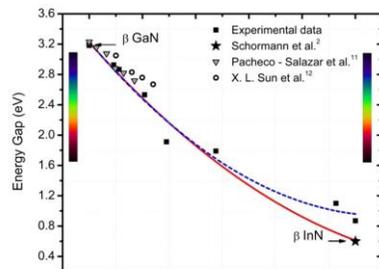
4.5 REFERENCIAS

¹ H. Y. Ryu, K. H. Ha, S. N. Lee, T. Jang, J. K. Son, H. S. Paek, Y. J. Sung, H. K. Kim, K. S. Kim, O. H. Nam, Y. J. Park, and J. I. Shim, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 19, No. 21, (2007)

² Zhen Deng, Yang Jiang, Ziguang Ma, Wenxin Wang, Haiqiang Jia, Junming Zhou & Hong Chen, *Scientific Reports* 4, Article number: 4150 (2014)

³ U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior, Y.-F. Wu, *Proceedings of the IEEE*, vol. 96, no. 2, pp. 287-305, (2008).

- ⁴ R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Applied Physics Letters* 94, 063505 (2009)
- ⁵ J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, *Applied Physics Letters* 89, 261903 (2006).
- ⁶ Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu & Toshiki Makimoto, *Nature* **441**, 325-328 (2006)
- ⁷ K. T. Jacob, S. Singh, Y. Waseda, Refinement of thermodynamic data on GaN, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 3475-3483.
- ⁸ J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski, Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 1-10.
- ⁹ R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, R. Fruchart, High pressure solution growth of GaN, *J. Cryst. Growth* 31 (1975) 197-203.
- ¹⁰ J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and phase stability in the Ga-N system, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 33-51.
- ¹¹ A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: comparison of local and gradient-corrected density-functional theory, *Physical Review B* 64 (2001) 045208
- ¹² A. Costales, M. A. Blanco, A. M. Pendas, A. K. Kandalam, R. Pandey, Chemical bonding in group III Nitrides, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4116-4123.
- ¹³ S. Fujieda, Y. Matsumoto, Structure control of GaN films grown on (001) GaAs substrates by GaAs surface pretreatments, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1665-L1667
- ¹⁴ J. H. Kim, P. H. Holloway, Wurtzite to zinc-blende phase transition in gallium nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 711-713.



CAPITULO 5

Crecimiento de aleaciones $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

5.1 INTRODUCCIÓN

5.2 CAPA BUFFER

5.3 CRECIMIENTO CALIBRACIÓN InGaN

5.4 CRECIMIENTO DE PELICULAS $\beta\text{-InGaN}$

5.4.1 Calculo constante de red y densidad de dislocaciones en $\beta\text{-InGaN}$

5.4.2 Cálculo de la incorporación de fase hexagonal en $\beta\text{-InGaN}$

5.4.3 Caracterización Química Superficial y de Bulto (EDS y SIMS)

5.4.4 Caracterización Óptica

5.5 REFERENCIAS

En este capítulo, se presenta el crecimiento de películas delgadas β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre películas β -GaN/MgO en el plano (100) por PA-MBE. Se obtuvieron películas β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dentro del rango de concentraciones desde GaN $x=0$ hasta InN $x=1$.

De mediciones de difracción de rayos X en los planos (002), (113) y (-1-13) se obtuvo el parámetro de red perpendicular y paralelo a la dirección de crecimiento. Posteriormente mediante la aplicación de la ley de Vegard se obtuvo la concentración de indio para cada película. De la relación de la intensidad integrada para la fase cubica en el plano (111) y hexagonal en el plano (0002) en mediciones de diagramas de polos se calculó la incorporación de la fase hexagonal en el sistema para cada película. La brecha de energía óptica de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ha sido determinada por mediciones de transmitancia en los bordes de absorción. Nuestros resultados muestran que las aleaciones tienen una banda prohibida directa para todas las concentraciones obtenidas y que el comportamiento de banda prohibida con respecto a la fracción molar de indio tiene un comportamiento de la forma

$$Eg_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xEg_{\text{InN}} + (1-x)Eg_{\text{GaN}} - bx(1-x)$$

Con un parámetro de curvatura $b = 1,32$

5.1 INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha demostrado que el ancho de banda prohibida de nitruro de Galio (GaN) y nitruro de Indio (InN) en aleaciones de fase cúbica (β) es directa y está en el intervalo de 3,2 a 0,61 eV a temperatura ambiente^{1,2} por lo que en la aleación β -InGaN es posible variar el ancho de banda prohibida en función de la fracción molar de Indio en el sistema y con esto es posible fabricar celdas solares multibanda, que absorben en gran parte del espectro solar.³⁻⁶

Los Nitruros en general y en particular el GaN, el InN y sus aleaciones tienen una alta estabilidad química, que hace que sean materiales de alta resistencia mecánica, resistencia a la intemperie y a la radiación, por lo que se espera que celdas solares basadas en estos materiales tengan una vida útil mucho mayor que en la actualidad. Es de destacar que debido a la simetría de la fase cubica, la movilidad de electrones en aleaciones InGaN es mayor que para la fase hexagonal debido a que no presentan formación campos internos intrínsecos.

5.2 CAPA BUFFER

El control en el crecimiento de la capa buffer β -GaN es importante para llevar a cabo la síntesis de películas β -InGaN de buena calidad cristalina, debido a que el valor para el parámetro de red de β -GaN es intermedio entre el sustrato de MgO y las películas β -InGaN, se disminuye el desacople de red lo cual hace que se disminuya la tendencia a incorporar fase hexagonal debido a esfuerzos de tensión y compresión al intentar crecer directamente películas β -InGaN sobre MgO (100). Por esta razón en el capítulo anterior se mostraron las condiciones óptimas para crecer GaN en fase cubica con muy buena calidad estructural como se muestra en la figura 5.1 (a), en la cual podemos observar un difractograma con dos señales de difracción claras, la primera en $2\theta=43$. Que corresponde al sustrato de MgO (100) y la segunda cercana a $2\theta=40$, reflexión correspondiente al plano (002) para GaN en fase cubica. En la figura 5.1 (b) se observa una imagen AFM con área de $5\mu\text{m}^2$ donde se observan estructuras rectangulares asociadas a la fase cristalina cubica, la micrografía presenta una rugosidad cuadrática media (rms) de 0.8 nm. La figura dentro de la imagen AFM es un patrón RHEED lineal e intenso, asociado a una superficie plana con alta calidad cristalina.

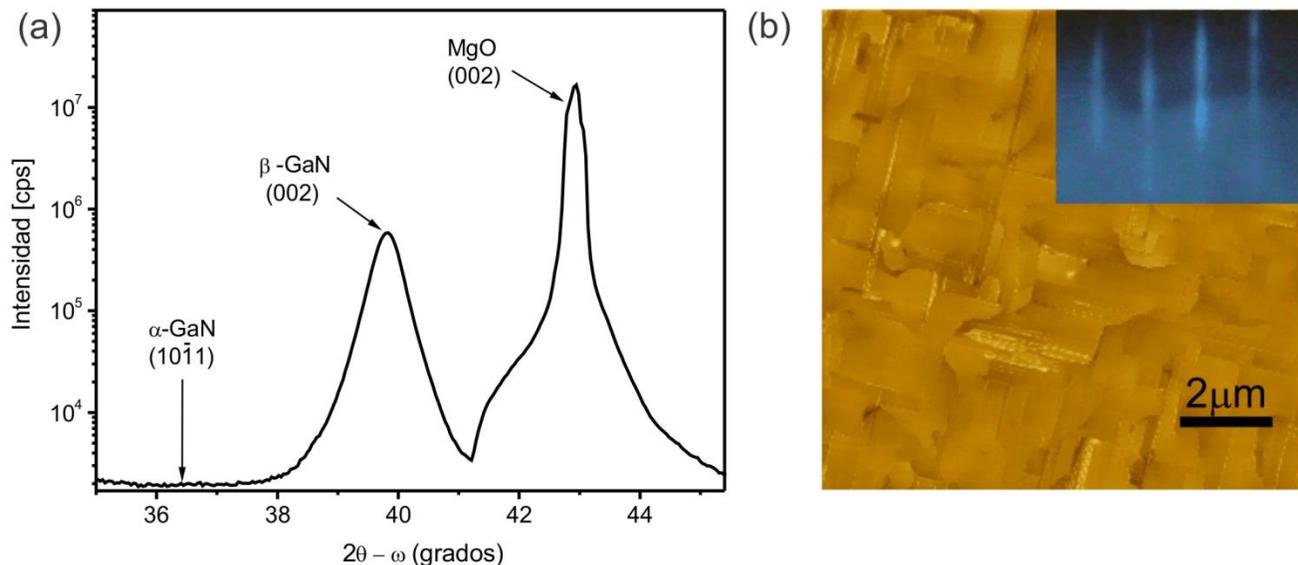


Figura 5.1 (a) muestra un escaneo XRD en $2\theta-\omega$ para una película β -GaN. Y (b) una imagen AFM, que muestra una superficie atómicamente plana con terrazas de dimensiones micrométricas orientadas a lo largo de $[110]$ y $[1\bar{1}0]$. La figura dentro es un patrón RHEED representativo de una superficie plana. Un patrón lineal revela un crecimiento en modo capa por capa (2D) y una naturaleza monocristalina de la película.

Del patrón RHEED (Figura 5.2 (a)) se obtiene un perfil de intensidad (Figura 5.2 (b)). Donde en el eje “y” se grafica la intensidad y en el eje “x” la distancia en píxeles, la distancia entre las barras (-01) y (01) representan la distancia entre la familia de átomos perpendicular al azimuth de observación de la película de GaN. Al hacer el cálculo del parámetro de red para esta muestra y utilizando como referencia la distancia entre las barras para el sustrato MgO y su constante de red de 0,4212 nm, obtuvimos un valor de 0.451nm. La forma de línea se ajustó a una curva de Gauss y la incertidumbre se calculó a partir del semiancho (FWHM) con un valor de ± 0.05 nm.

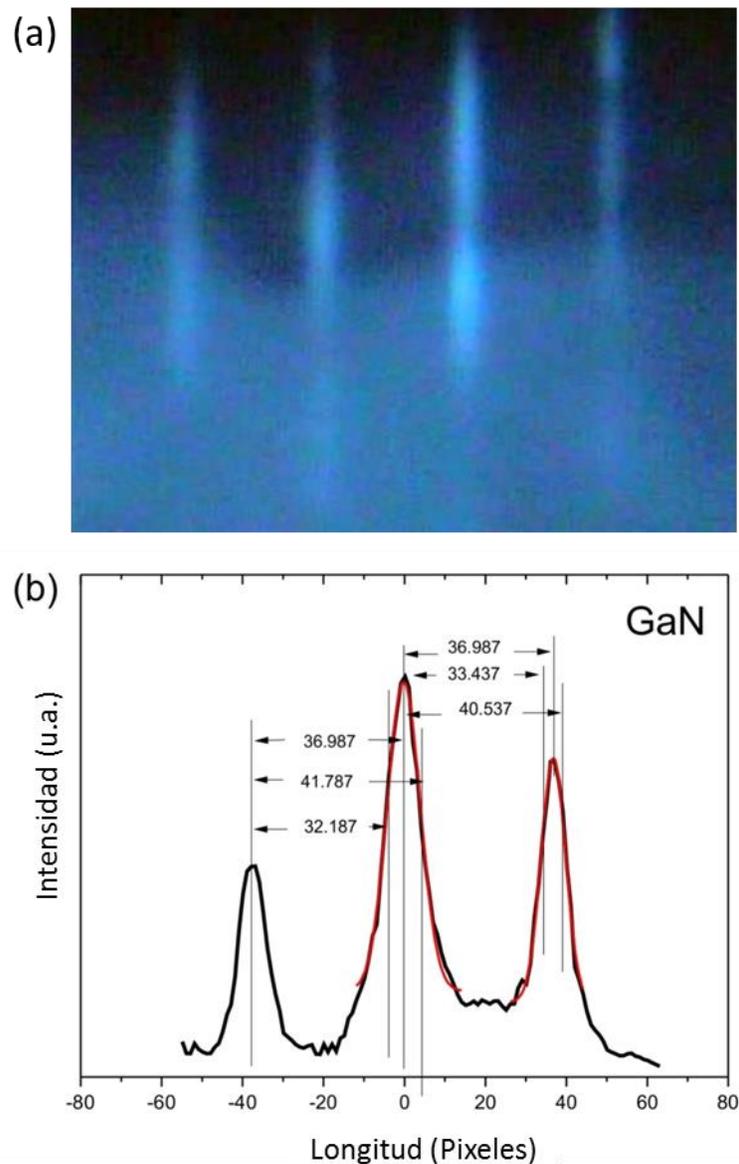


Figura 5.2 (a) Patrón RHEED de película c-GaN y (b) Perfil de intensidad de patrón RHEED

Las propiedades ópticas de la película β -GaN fueron obtenidas de espectros de transmitancia medidos en un rango de 250 a 2000nm (4.96 a 0.62eV) a temperatura ambiente, para determinar el ancho de banda prohibida y la razón de crecimiento mediante la obtención del espesor usando las franjas de interferencia y por aplicación del método gráfico de Swanapoel⁷.

La Figura 5.3 muestra un espectro de transmisión de una película β -GaN sobre un sustrato de MgO (100).

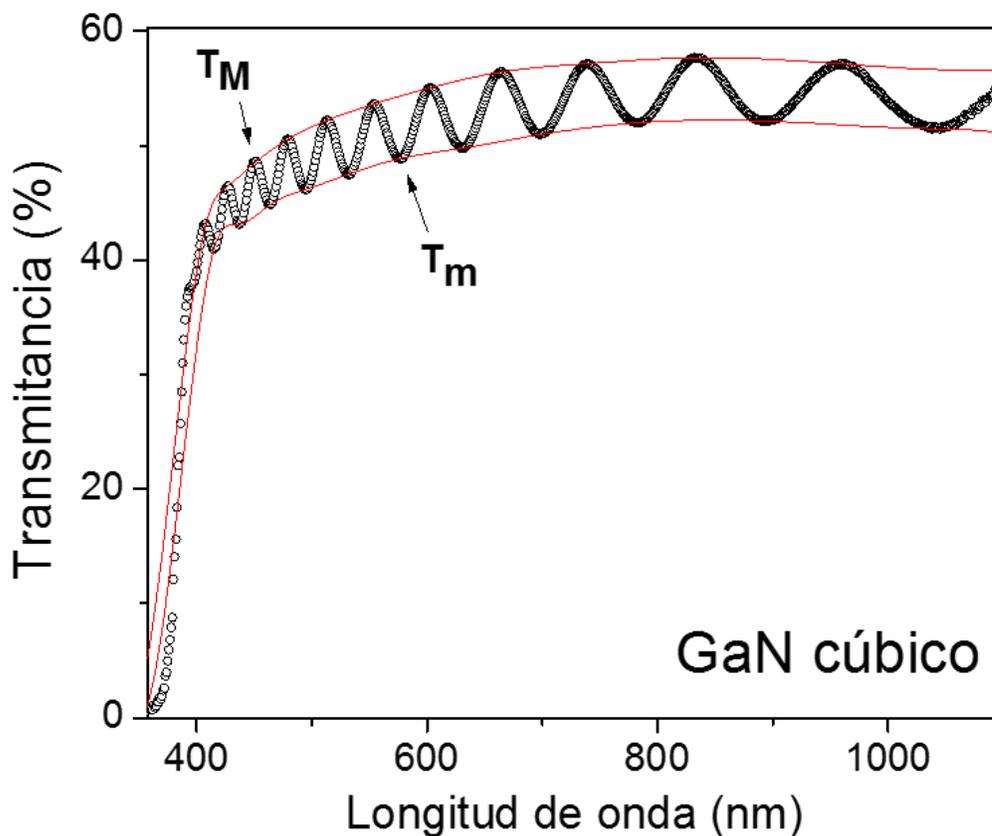


Figura 5.3 Espectro de transmisión óptica de β -GaN

Se puede hacer una estimación inicial del índice de refracción n con la siguiente expresión

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{ec. 1}]$$

En donde s es el índice de refracción del substrato (MgO) y N está dado por

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad [\text{ec. 2}]$$

El espesor de la película se determinó por el método gráfico Swanepoel ⁷. La Figura 5.4 (a) donde el eje y ($I/2$) es determinado por $l=0, 1, 2, 3, \dots$ l es igual a 0 en un máximo o mínimo que este a menor energía (mayor longitud de onda) en el espectro de transmitancia. El eje x (n_1/λ_1) donde n_1 es el índice de refracción en la longitud de onda λ_1 , la pendiente de la línea es igual a $2d$, donde d es el espesor de la película.

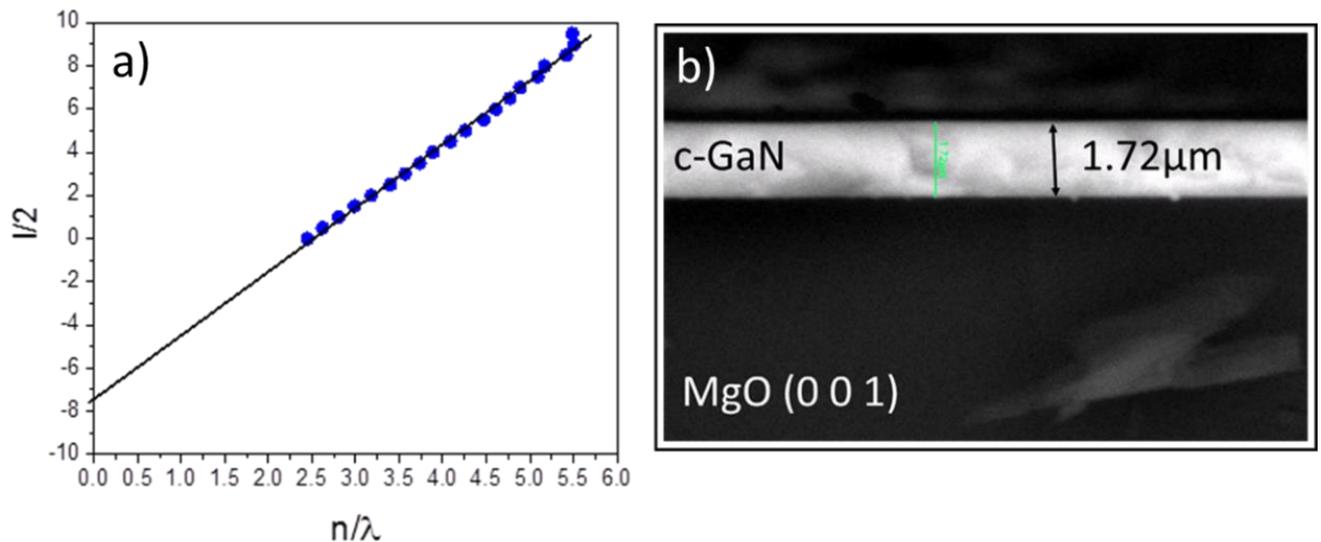


Figura 5.4 (a) Método gráfico donde se encuentra el espesor óptico de la película graficando $I/2$ vs n/λ , la pendiente es igual a 2 veces el espesor (espesor $1.63\mu\text{m}$). Y (b) Imagen de SEM para la muestra analizada c-GaN (espesor $1.72\mu\text{m}$).

La tabla 5.1 muestra algunos de los valores obtenidos para el espectro de transmitancia de la película MgO/GaN que se muestra en la figura 5.4 (a).

Tabla 5.1 Valores obtenidos a partir del espectro de transmitancia β -GaN aplicando el método gráfico Swanepoel.

λ (nm)	n	n/λ ($\times 10^{-3}$)	l	l/2
631	2.252	3.57	6	3
662	2.250	3.40	5	2.5
699	2.222	3.18	4	2
738	2.199	2.98	3	1.5
782	2.189	2.80	2	1
833	2.182	2.62	1	0.5
892	2.176	2.44	0	0

El espesor de la película β -GaN calculado a partir del espectro de transmitancia aplicando el método gráfico de Swanepoel (Figura 5.4 (a)) fue de $1.63\mu\text{m}$ que tiene buena coincidencia con el valor de $1.72\mu\text{m}$ medido con microscopía electrónica de barrido (Figura 5.4 (b)).

5.3 CRECIMIENTO CALIBRACIÓN InGaN

Posteriormente sobre la capa buffer β -GaN se realizó un crecimiento de calibración para explorar las condiciones experimentales para la obtención de películas InGaN a diferentes concentraciones molares de In. En el crecimiento del semiconductor ternario InGaN se realizaron variaciones en tres parámetros: en la celda de Indio se varió la temperatura de 650 a 830°C , en la celda de Galio se varió la potencia de 130 a 184 W y la temperatura del substrato de 770°C a 580°C (Figura 5.4).

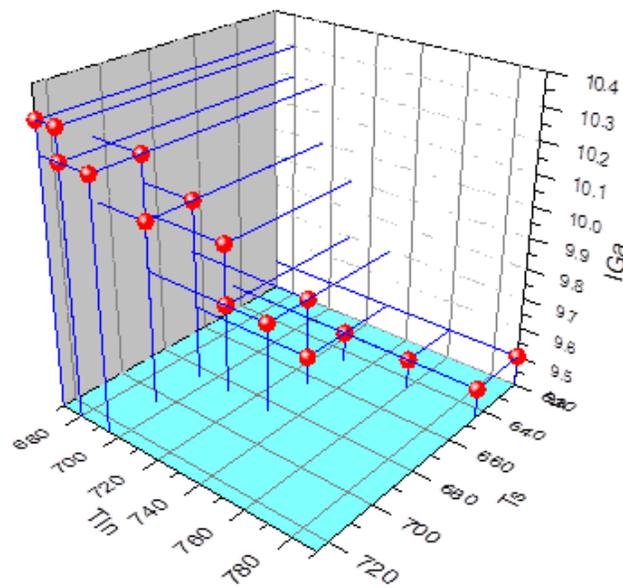


Figura 5.4 Gráfico donde se muestran las condiciones experimentales para la síntesis de $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

La Figura 5.5 muestra una serie de patrones RHEED representativos del experimento. En esta, se observa que progresivamente pasa de un patrón lineal para el sustrato MgO a un patrón totalmente puntual para el InN. Este cambio de linealidad indica que a medida que aumenta la concentración de In en el sistema, la rugosidad cuadrática media también aumenta. Es decir, el modo de crecimiento pasa de 2D a 3D.

En la figura 5.6 se muestran los perfiles de intensidad de patrones RHEED al término del crecimiento $\beta\text{-InGaN}$ a diferentes concentraciones de Indio. Se observa claramente el cambio en la distancia entre barras de difracción, al ir disminuyendo de tamaño la distancia en pixeles se va aumentando la fracción molar de indio en la película $\beta\text{-InGaN}$, que en el espacio real corresponde al aumento en la constante de red. Pasando de la constante de red para el sustrato de MgO a GaN y posteriormente hasta la constante de red para el binario InN, como es mostrado en la parte derecha de la figura 5.6, donde encontramos el valor de las constantes de red.

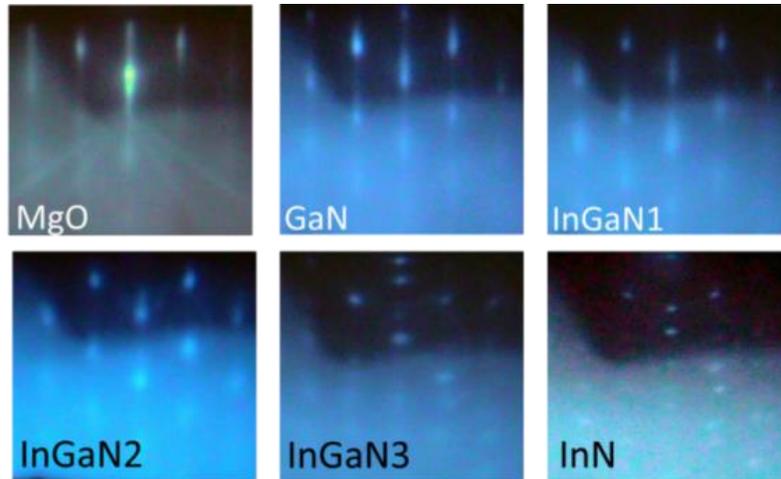


Figura 5.5 Imágenes de patrones RHEED muestran la evolución de cambio de constante de red y morfología para el sustrato MgO, GaN, β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e InN.

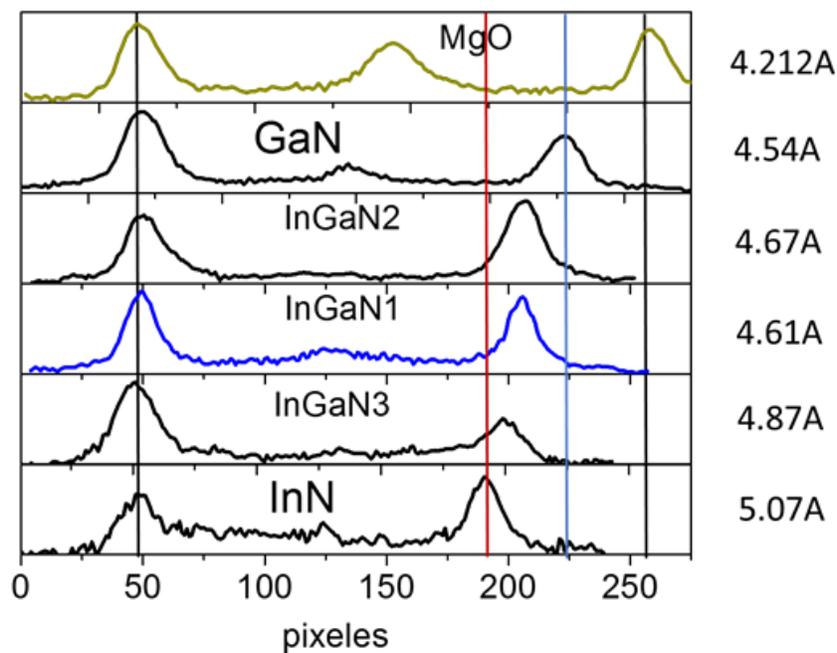


Figura 5.6 Perfiles de intensidad de los patrones RHEED, donde se muestra claramente el cambio en la distancia entre barras de difracción, disminuyendo la distancia entre ellas al aumentar la concentración de indio, que en el espacio real correspondería al aumento de la constante de red. Pasando de la constante de red para el sustrato de MgO a GaN y posteriormente hasta la constante de red para el binario InN

5.4 CRECIMIENTO DE PELICULAS β -InGaN

Una vez realizado el experimento de calibración se creció una serie de muestras con las condiciones mostradas en la tabla 5.2 para variar la concentración de indio en el ternario β -InGaN.

Tabla 5.2 Condiciones de crecimiento de películas β -In_xGa_{1-x}N

Muestra	Fracción molar In	Temp de indio (°C)	Potencia de galio (W)	Temp calefactor (°C)
X20_4	0.096	685	140	650
X20_5	0.288	745	152	620
X20_3	0.112	720	139	620
X20_2	0.214	745	131	620
X70_4	0.479	770	120	600
X99_1	0.927	840	105	560

5.4.1 CALCULO DE CONSTANTE DE RED Y DENSIDAD DE DISLOCACIONES EN β -InGaN

Con el fin de determinar la constante de red, estrés, incorporación de indio y cuantificar el componente hexagonal en el sistema β -InGaN, se llevaron a cabo mediciones de rayos X. La Figura 5.7 muestra barridos en 2θ - ω para películas β -In_xGa_{1-x}N con diferentes concentraciones. Podemos observar el cambio a ángulos más bajos mediante el aumento de la proporción de indio.

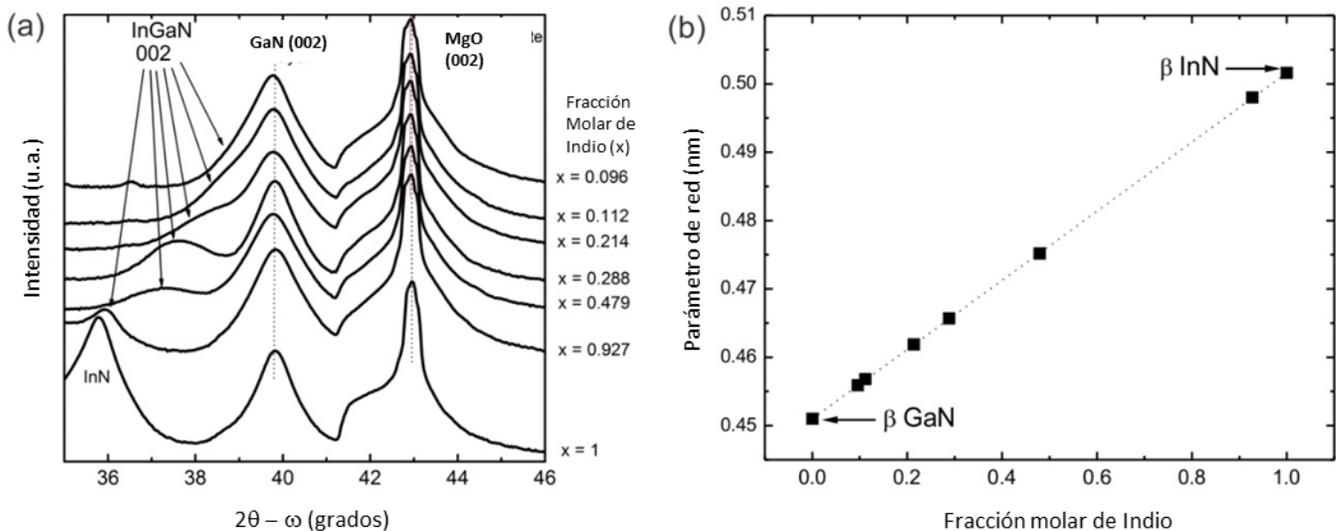


Figura 5.7 Escaneo XRD en 2θ - ω para β -InGaN/GaN con diferente fracción molar de indio, usando substratos de MgO (100) ,y (b) Parámetro de red vs fracción molar de indio de películas β -InGaN/GaN

Para calcular la constante de red paralela y perpendicular a la dirección de crecimiento, se realizaron mediciones en los planos asimétricos (113) y (-1-13) mostrados en la Figura 5.9, Usando las expresiones de Macrander ⁸ en las cuales se considera el ángulo entre el plano asimétrico y la superficie [001], comúnmente usada para crecimientos epitaxiales, además de una deformación tetragonal de una estructura cúbica.

Las expresiones propuestas por Macrander son las siguientes:

$$a_{||} = a_s \frac{\sin \theta_{Bs}}{\sin(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\sin \tau_s}{\sin(\tau_s + \Delta\tau)}$$

$$a_{\perp} = a_s \frac{\cos \theta_{Bs}}{\cos(\theta_{Bs} + \Delta\theta)} \frac{\sin \tau_s}{\sin(\tau_s + \Delta\tau)}$$

Donde τ_s da la inclinación entre el plano (hkl) y la superficie del sustrato, $\Delta\tau = \tau_L - \tau_s$ y $\Delta\theta = \theta_L - \theta_s$ están dados por:

$$\Delta\omega^- = \Delta\theta - \Delta\tau,$$

$$\Delta\omega^+ = \Delta\theta + \Delta\tau,$$

La diferencia en el ángulo de Bragg $\Delta\theta$, y el cambio en el ángulo (hkl) de la película y los planos del sustrato, $\Delta\tau$, se pueden obtener de las siguientes expresiones:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\omega^+ + \Delta\omega^-}{2}$$

Y

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\omega^+ - \Delta\omega^-}{2}$$

Donde $\Delta\omega$ es la diferencia del valor entre el máximo de difracción para el substrato de referencia y la película, el cual se puede obtener directamente de mediciones de difracción de rayos X, como se muestra en la Figura 5.8.

Una vez obtenidas, las contante de red $a_{||}$ y a_{\perp} , de la siguiente expresión se puede calcular la constate de red en bulto:

$$a_b(x) = P(x)(a_{\perp} - a_{||}) + a_{||}$$

Donde

$$P(x) = \frac{c_{11}(x)}{c_{11}(x) + 2c_{12}(x)}$$

Donde $c_{11}(x)$ y $c_{12}(x)$ son las constantes elásticas. Los valores $c_{11}(x)$ y $c_{12}(x)$ siguen una relación lineal $c_{ij}(x) = a_{ij}x + b_{ij}$ (Ley de Vegard). Los valores $c_{11}(x)$ y $c_{12}(x)$ para GaN e InN se encuentran en la tabla 2.1 del capítulo 2 y los valores obtenidos de las constantes de red $a_{||}$, a_{\perp} , y a_b para cada una de las películas se encuentra en la tabla 5.1 al final de este capítulo.

La figura 5.9 muestra difractogramas de las reflexiones asimétricas en el plano (113) para las películas $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con concentraciones de (a) $x=0.096$, (b) $x=0.112$, (c) $x=0.214$, (d) $x=0.288$, (e) $x=0.479$ y (f) $x=1$.

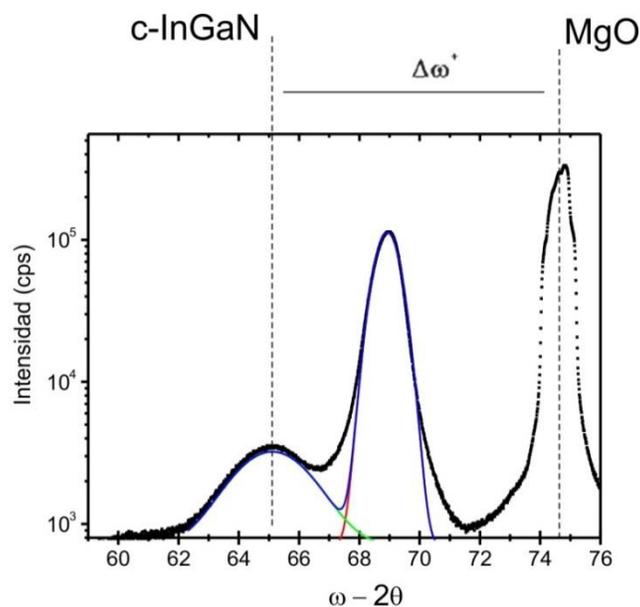


Figura 5.8 Típica curva de difracción para $\beta\text{-InGaN/GaN/MgO}$ en la reflexión (113).

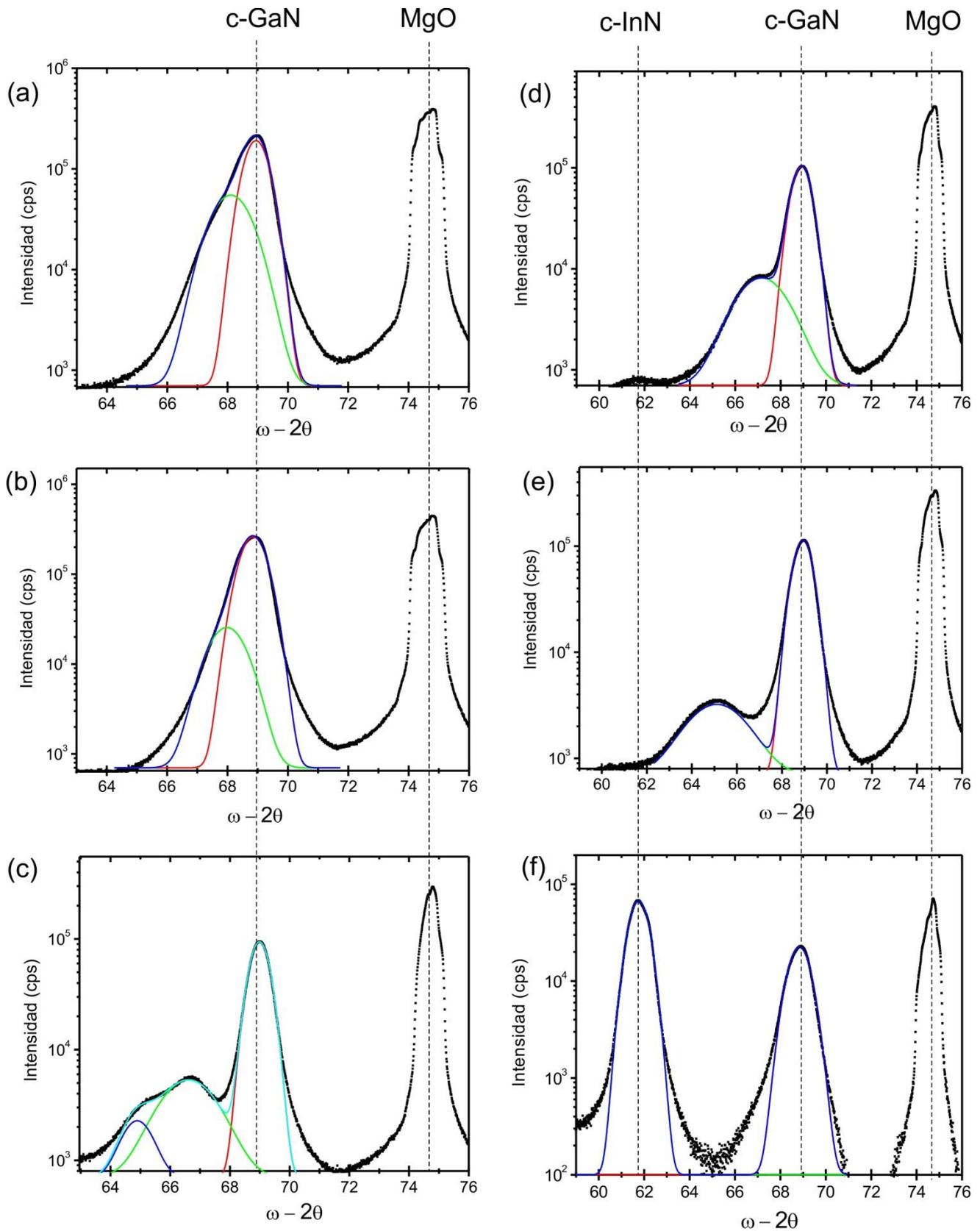


Figura 5.9 Curva de difracción para β -InGaN/GaN/MgO en la reflexión (113) con diferente fracción molar de In.

Posteriormente, la fracción molar de indio se calculó mediante la aplicación de la Ley de Vegard. En la Figura 5.7 (b) se muestra un gráfico donde el eje “y” es la constante de red encontrada a partir de la Ley de Bragg de la reflexión (002) β -InGaN que corresponde a la constante de red perpendicular a la dirección de crecimiento y en el eje x la fracción molar a partir de la Ley de Vegard

Por otro lado, el semiancho (FWHM) de un rocking curve para un cristal determinado, es afectado por el tamaño del cristal, la curvatura, la divergencia $\Delta\theta$ instrumental y la densidad de dislocaciones ⁹.

Sí $\beta_m(hkl)$ es el FWHM de un escaneo de rayos X para la reflexión hkl, entonces:

$$[\beta_m(hkl)]^2 = [\beta_0(hkl)]^2 + [\beta_L(hkl)]^2 + [\beta_{dislocaciones}(hkl)]^2 + [\beta_{instrumental}(hkl)]^2$$

Donde β_0 es el ancho natural para un escaneo de rayos X de un cristal perfecto y se calcula como sigue (Warren 1969):

$$\beta_0 = \frac{[r_e \lambda^2 (1 + |\cos 2\theta_B|) |F_{hkl}|]}{[\pi a_0^3 \sin(2\theta_B)]}$$

Donde r_e es el radio clásico del electrón 2.88×10^{-5} A, λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos X, θ_B el Angulo de Bragg, $|F_{hkl}|$ es el factor de estructura para la reflexión hkl, a_0 la constante de red.

El ensanchamiento debido al tamaño de cristal es afectado usualmente por el espesor del cristal semiconductor. Esta dado por:

$$\beta_L^2 = [4\ln 2 / (\pi h^2)] (\lambda^2 / \cos^2 \theta_B)$$

Donde h es el espesor de la película.

El ensanchamiento de la curva de difracción asociado con la densidad de dislocaciones está dado por:

$$\beta_{dislocaciones}^2 = k_\alpha + k_\epsilon \tan^2 \theta_B$$

Donde $k_\alpha = 2\pi \ln(2b^2D)$

b es el vector de Burger para dislocaciones del espécimen (Para semiconductores Zinc-Blenda $b = a_0/\sqrt{2}$) y D es la densidad de dislocaciones de cualquier carácter. Se encontraron valores de densidad de dislocaciones por arriba de 10^7 dislocaciones/cm² en todas las muestras.

5.4.2 CALCULO DE LA INCORPORACIÓN DE FASE HEXAGONAL EN β -INGAN

La figura 5.10 muestra diagramas de polos XRD en el plano (111) para las películas β -InGaN. La distancia interplanar para el plano hexagonal (0002) y el plano cubico (111) son muy cercanas, y los picos de difracción en el eje χ están a una distancia de 54.74 y exhibe una simetría 4-fold. La información a $\chi = 15.79^\circ$ es debido a inclusión de la fase hexagonal como se explicó en el capítulo anterior.

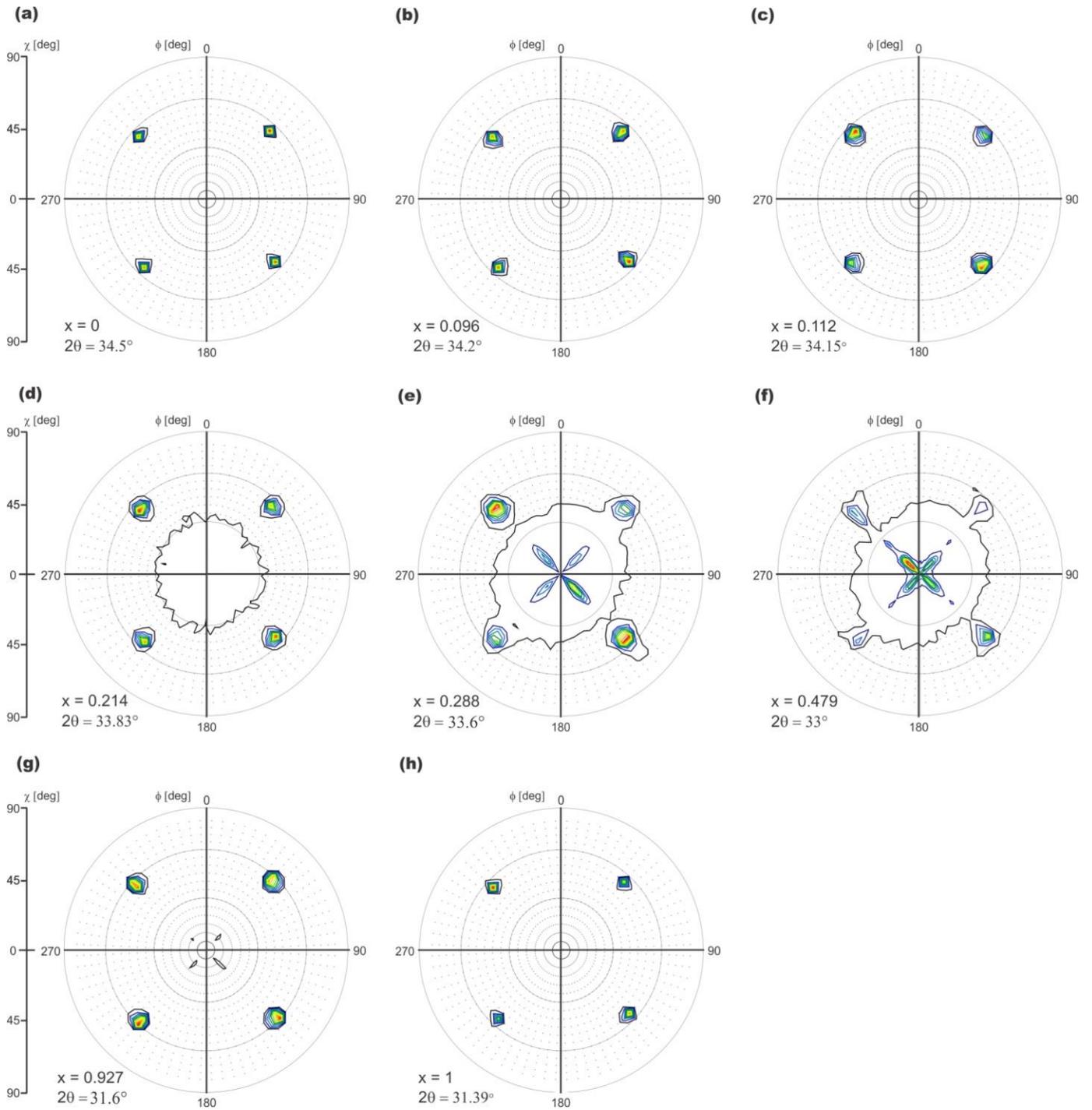


Figura 5.10 Diagrama de polos XRD en el plano (111) de la fase cubica que coincide con el plano (0002) de la fase hexagonal para películas β -InGaN.

Para calcular el porcentaje de la fase cubica se obtuvo la intensidad integrada de la siguiente manera ¹⁰:

$$I = I_0 R_0^2 F_{hkl}^2 \frac{\Delta V}{V^2} L e^{-2M}$$

Donde I_0 es la intensidad incidente de Rayos X, R_0 es el radio clásico del electrón, F es el factor de estructura que se puede expresar de la siguiente forma

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

V es el volumen de la celda unitaria y ΔV el área cristalina irradiada, L es el factor de Lorentz

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Donde θ es el ángulo de Bragg y e^{-2M} es el factor de temperatura, M es la temperatura de Debye

Despejando ΔV

$$\Delta V = \frac{I V^2}{I_0 R_0^2 F_{hkl}^2 L e^{-2M}}$$

Se debe considerar que si hay más de un pico de difracción en la figura de polos en χ ó ϕ , las intensidades integradas deben sumarse para obtener el total del volumen cristalino irradiado (ΔV_T)

$$\sum_{i=1}^{n_{HKL}} (\Delta V)_i = \frac{\sum_{i=0}^{n_{HKL}} I_i V^2}{I_0 R_0^2 F_{hkl}^2 L e^{-2M}}$$

Para el plano (002) de β -GaN, el pico aparece solo una vez en la figura de polos por lo que $n_{002} = 1$, para el caso del plano (111) el pico de difracción se observa 4 veces por lo que $n_{002} = 4$

Si las condiciones de incidencia de rayos X no cambian, los ángulos de difracción ω y χ , son diferentes para diferentes planos y el volumen cristalino irradiado debería ser diferente, por lo que se necesita hacer una corrección al valor de la intensidad integrada. En la condición de una película epitaxial con espesor delgado y uniforme, el volumen irradiado puede ser calculado en la base del área superficial irradiada. Si S_i es la sección transversal del área incidente de rayos X, el área superficial irradiada S_T es:

$$S_T = \frac{S_i}{\text{Sen}\theta\text{Cos}\chi}$$

Entonces el volumen cristalino difractado necesita ser multiplicado por un factor de geometría de difracción para comparar las intensidades en el mismo volumen cristalino difractado y obtener el contenido correcto de fase.

La relación de la fase cristalina hexagonal con la cubica de los semiconductores III-N es:

$$\frac{\Delta V_{h,T}}{\Delta V_{c,T}} = \frac{\sum_{i=0}^{n_{hkil}} I_{i,hkil} V_h^2 \text{Sen}\theta_{hkil} \text{Cos}\chi_{hkil}}{\sum_{i=0}^{n_{HKL}} I_{i,HKL} V_c^2 \text{Sen}\theta_{HKL} \text{Cos}\chi_{HKL}} \cdot \frac{I_{0,HKL} F_{HKL}^2 L_{HKL}}{I_{0,hkil} F_{hkil}^2 L_{hkil}}$$

Para calcular el contenido de fase cubica:

$$(\Delta V_{c,T})\% = \frac{\Delta V_{c,T}/\Delta V_{h,T}}{1 + \Delta V_{c,T}/\Delta V_{h,T}} * 100\%$$

Y el contenido de fase hexagonal

$$(\Delta V_{h,T})\% = \frac{\Delta V_{h,T}/\Delta V_{c,T}}{1 + \Delta V_{h,T}/\Delta V_{c,T}} * 100\%$$

Los porcentajes de fase calculados se muestran en la tabla 4.1 que se encuentra al final de este capítulo.

5.4.3 Caracterización Química Superficial y de Bulto (EDS y SIMS)

Está muy bien documentado que en sistemas que contienen indio como InGaAs, InGaP, InGaSb e InGaN la difusión de Indio, provoca aglomerados en el bulto y precipitados en la superficie.¹¹⁻¹³ Por esta razón y con el fin de cuantificar la homogeneidad del sistema β -InGaN, se realizaron mediciones de Espectroscopia de Energía Dispersada de rayos X (EDS) y Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) a las películas β -InGaN con concentraciones de 47.9 y 21.14% de In.

En la figura 5.11 observamos micrografías SEM para la muestra β -In_xGa_{1-x}N con concentración de x=0.214, de tres áreas diferentes a), b) y c) en donde se realizó el análisis con EDS, y se observa intensidades semejantes en los espectros para cada uno de los elementos (figuras 5.11 d),e) y f)) en las distintas áreas escaneadas, lo que nos indica una composición homogénea de (Ga, N e In) en la superficie.

La figura 5.12 muestra un perfil de profundidad SIMS de la película β -InGaN con 21.4% de In, donde se observa que se mantienen constantes las concentraciones atómicas de los tres elementos Ga, N e In. Hasta una profundidad de 350 nm, se observa que la concentración de Ga aumenta y la de indio decrece, esto se debe a que en esta zona se encuentra la interface con la capa buffer de GaN.

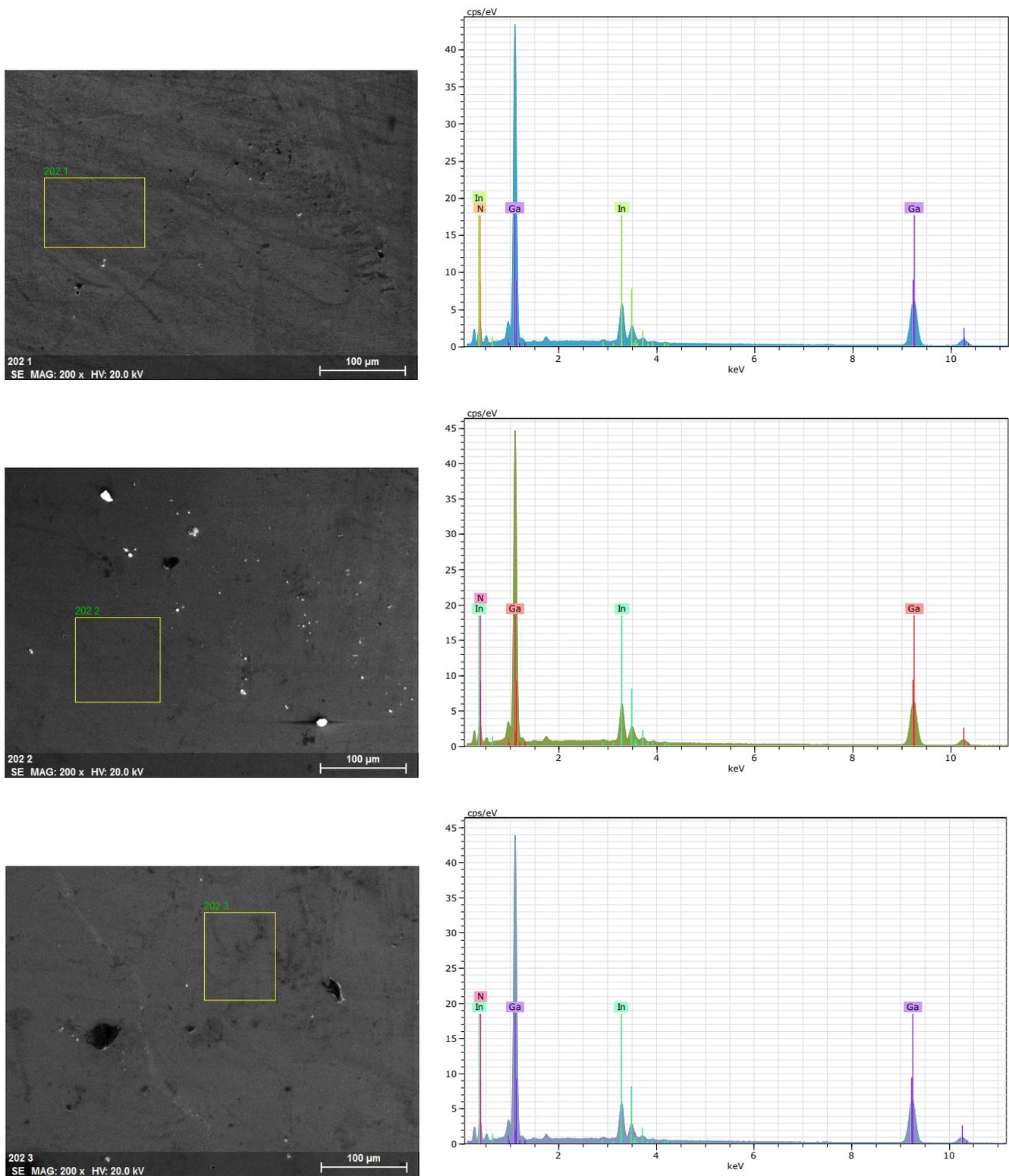


Figura 5.11 Micrografías SEM y espectros EDS para β -InGaN con $x=0.214$

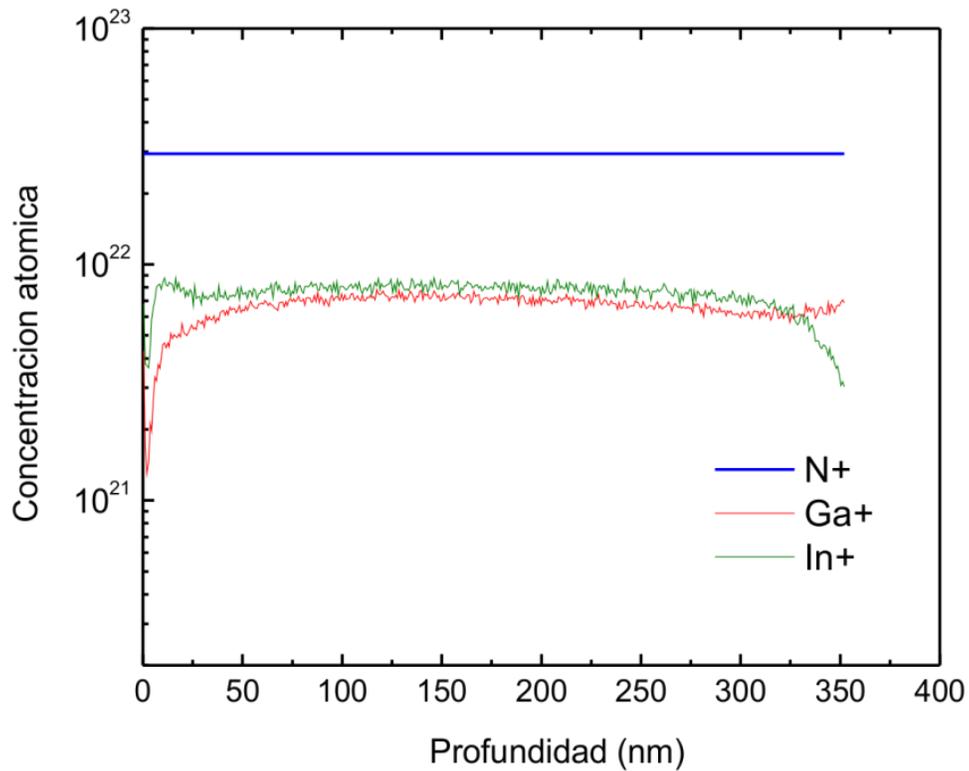


Figura 5.12 Perfil de profundidad de In, Ga y N en películas β -InGaN con $x=0.214$

La figura 5.13 muestra micrografías SEM y espectros EDS para la muestra β -InGaN con $x=0.479$. Observamos una concentración más alta de In en el sistema con el mismo comportamiento de homogeneidad en la superficie y en bulto.

En el perfil de profundidad SIMS para la muestra β -InGaN con $x=0.479$ (Figura 5.14), se observa también que se mantienen constantes las concentraciones atómicas de los tres elementos, sin embargo observamos que para esta película la interface se encuentra a una profundidad de alrededor de 240 nm, donde se observa que la concentración de Ga aumenta y la de indio decrece.

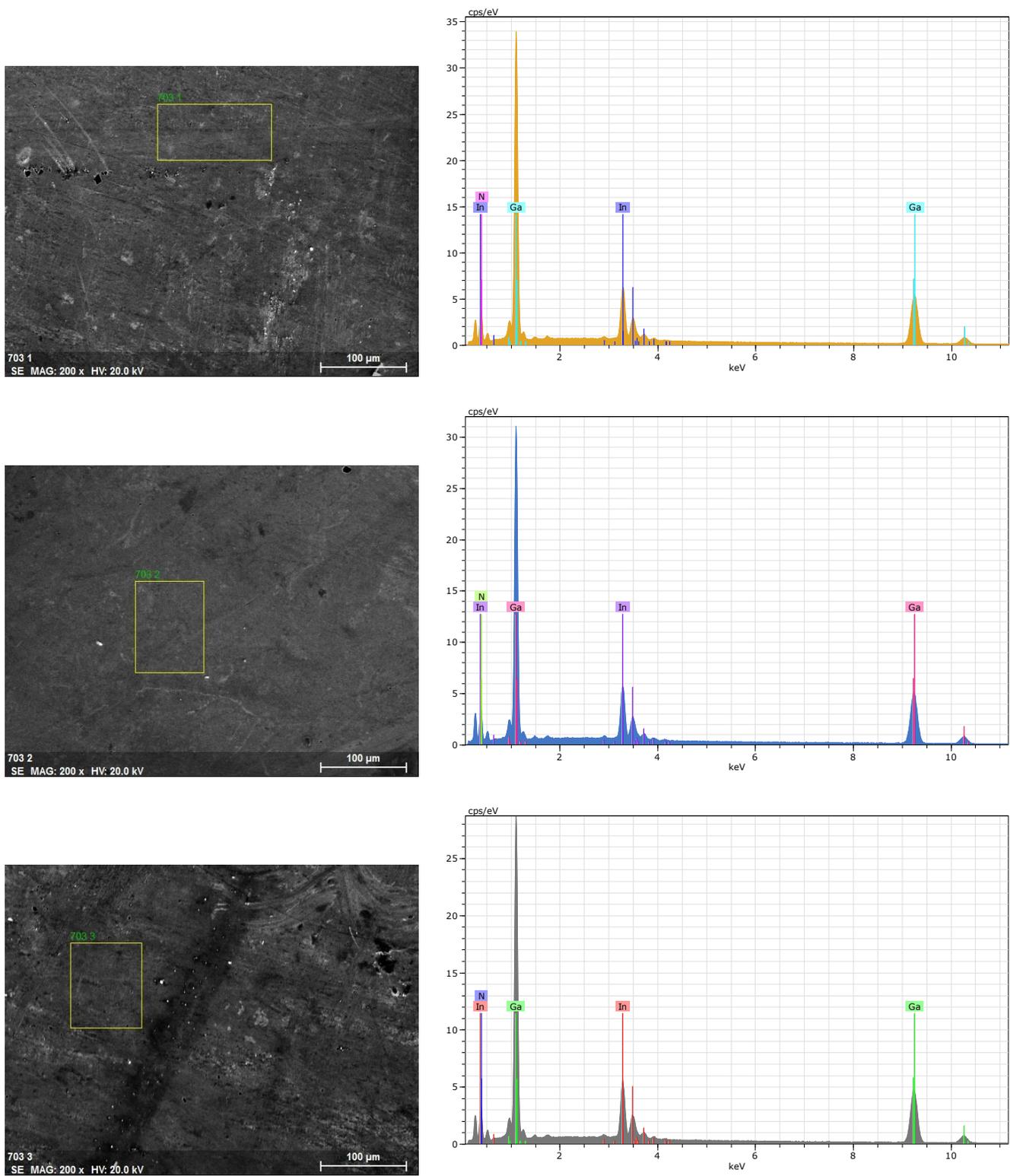


Figura 5.13 Micrografías SEM y espectros EDS para β -InGaN con $x=0.479$

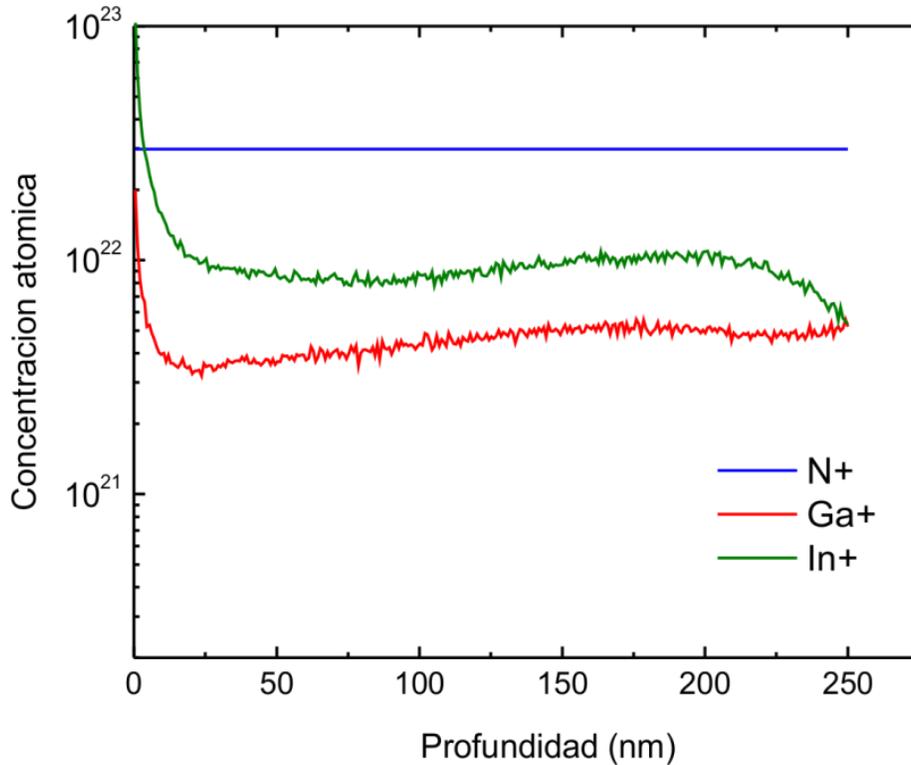


Figura 5.14 Perfil de profundidad de Ga, In y N en películas β -InGaN con $x=0.479$

5.4.4 Caracterización Óptica

Se caracterizó mediante transmitancia 8 películas β -In_xGa_{1-x}N con concentraciones de $x=0$ hasta $x=1$ (Figura 5.15). El método gráfico de Swanepoel⁷ aplicado en la sección 5.3 de este capítulo, fue aplicado a cada espectro de transmitancia para medir el espesor de las películas y determinar la razón de crecimiento.

En la zona de absorción fuerte de los espectros de transmitancia, se calculó el coeficiente de absorción con el método reportado por Chao Li et. Al¹⁴.

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d}$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I es la intensidad de la luz residual después de la absorción de la película con un espesor d y α el coeficiente de absorción.

Espectros normalizados de transmitancia de películas delgadas β - InGaN a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 5.15. La grafica Tauc donde se grafica en el eje “y” el coeficiente de absorción multiplicado por la energía del fotón $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía del fotón $(h\nu)$ en el eje “x” (Fig. 5.16) muestra coeficientes de absorción que obedecen la ley del cuadrado, indicando una banda absorción directa. También se observó que al ir aumentando la fracción molar de In el ancho de banda prohibida se movía a menores energías, lo que indica una reducción de la energía de banda prohibida de 3,2 eV para GaN a un mínimo de 0,7 eV para InN. La determinación de la banda prohibida de InN fue durante algún tiempo sometido a controversia, debido a que un amplio rango de valores que se extienden desde 0,7 hasta 1,9 eV, se han reportado para este material,¹⁵⁻¹⁸. La determinación de la energía fundamental de la banda prohibida se estableció a 0,64 eV,^{19,20} La explicación de la diversidad de los valores reportados inicialmente es el hecho de que InN tiende a crecer con altas concentraciones de electrones libres 10^{19} cm^{-3} . En este caso de alta impurificación intrínseca, donde el nivel de Fermi invade las bandas de conducción y es por esto que se encuentran diferentes valores para el ancho de banda prohibida, este efecto es bien conocido como el efecto Burstein - Moss (BM).

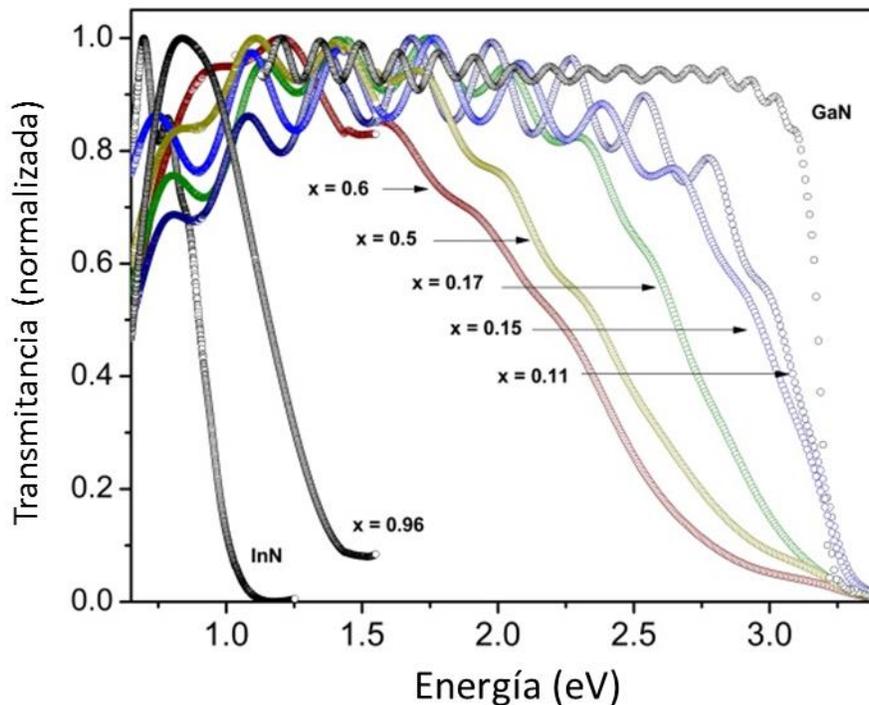


Figura 5.15 Espectros de transmitancia normalizados para películas InGaN a diferentes concentraciones.

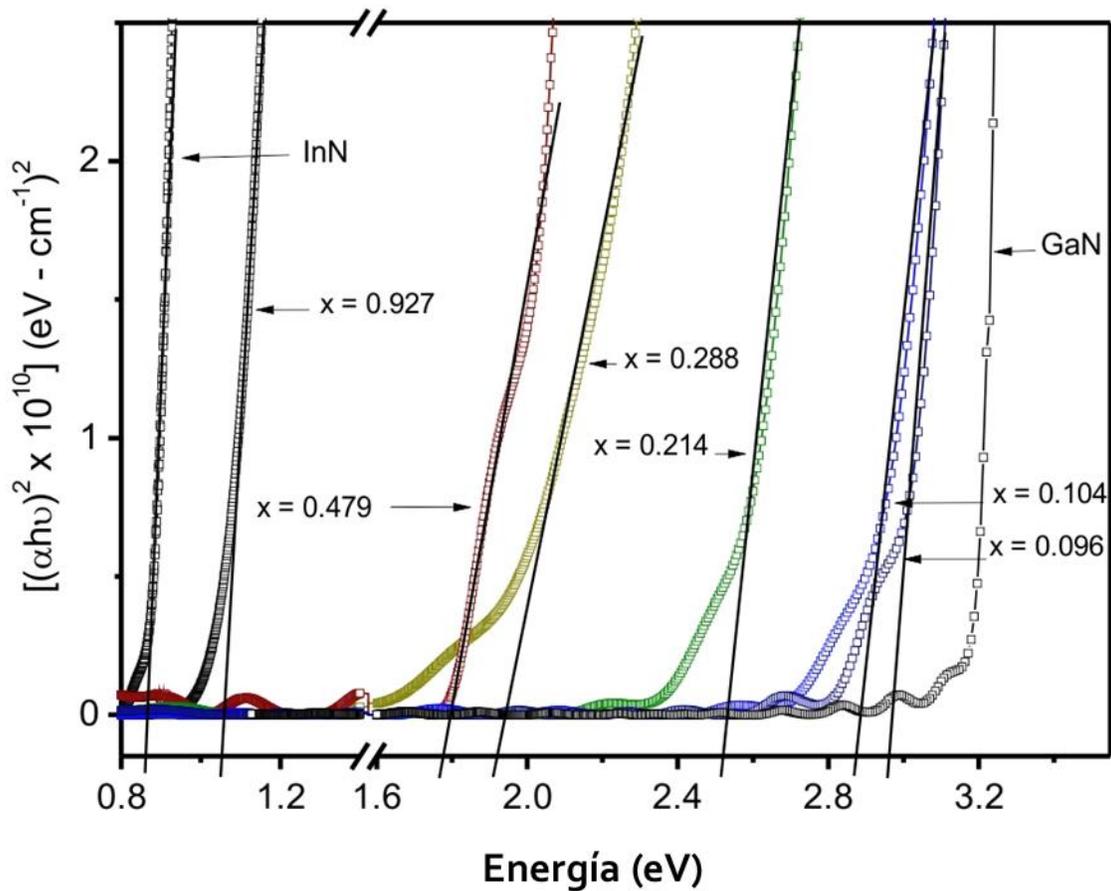


Figura 5.16 Variación de $(\alpha h\nu)^2$ vs energía del fotón ($h\nu$) con la fracción molar de In en β -InGaN

La pendiente de las rectas en la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ se observa que es diferente para las distintas concentraciones. Esta variación en la pendiente en el borde de absorción puede ser debido a la no homogeneidad de la muestra asociada con la distribución de átomos de indio y el cambio de composición. El borde de absorción es sensible al desorden y la concentración de la aleación y esto conduce a la ampliación del borde de absorción. Esto da como resultado que la densidad de estados no sea cero en la banda prohibida del material, sino que conduce a la formación de colas de estado de la banda, llamadas como colas Urbach.

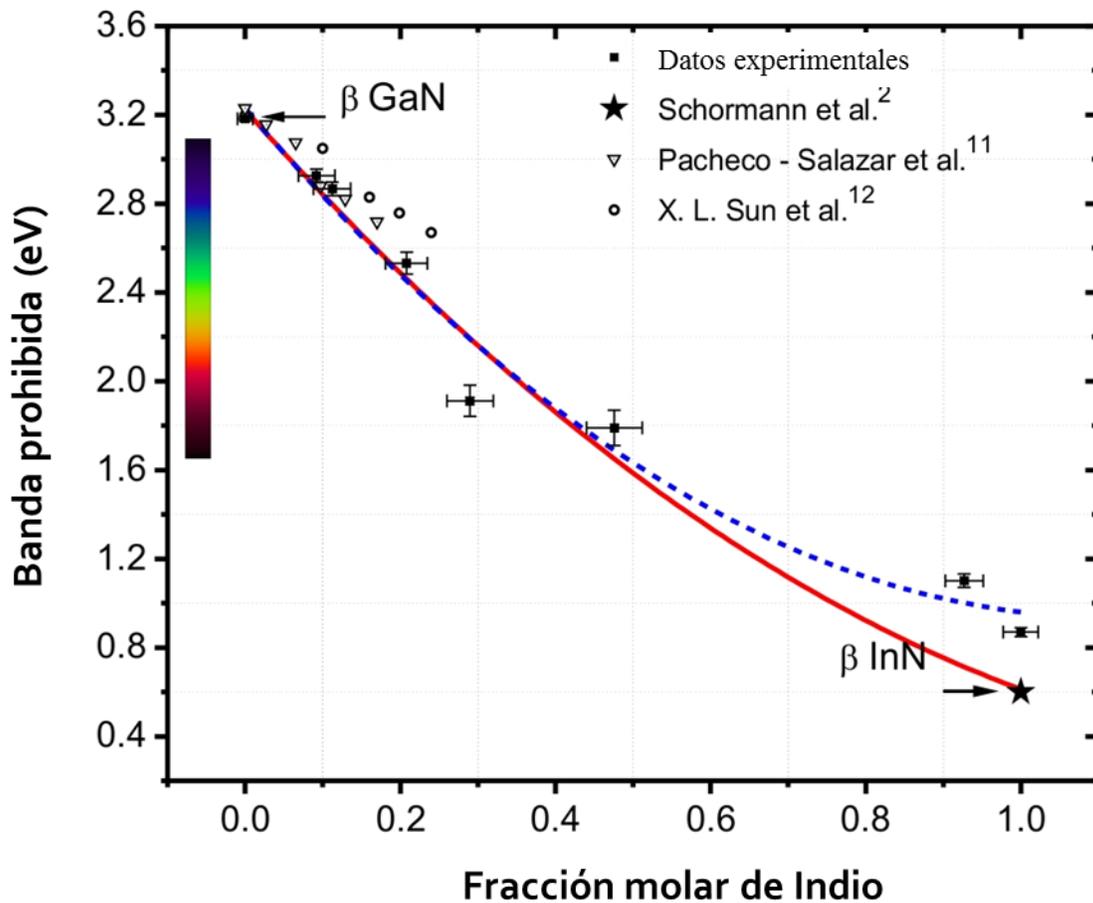


Figura 5.17 Variación del ancho de banda con la composición de indio en películas β -InGaN

El comportamiento del ancho de banda prohibida con la composición de indio en β -InGaN se muestra en la figura 5.17 y exhibe un parámetro de curvatura cuadrático de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Eg_{InxGa1-xN} = xEg_{InN} + (1-x)Eg_{GaN} - bx(1-x)$$

Donde $E_{g_{\text{GaN}}}$ y $E_{g_{\text{InN}}}$ es el ancho de banda prohibida para β -GaN y β -InN respectivamente, $E_{g_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}$ es la energía de ancho de banda para la aleación con composición x y b es el parámetro de curvatura.

El valor de b es fuertemente afectado por el valor de ancho de banda de InN, (para nuestras muestras $x=0.927$ y $x=1$ con alta concentración de electrones (ver tabla 5.1), las cuales presentan efecto BM, el valor diverge del ancho de banda más aceptado), En este caso el parámetro de curvatura es de 1.84 (línea azul punteada que se muestra en la figura 5.17) Por lo tanto, tomamos el valor de 0.61 eV para el ancho de banda de InN reportado por Shörman et al.² y de esta manera se obtiene un valor para el parámetro de curvatura de $b = 1.32$ para este trabajo (línea sólida roja que se muestra en la figura 5.17). Este valor experimental de b está cerca y de acuerdo con los valores teóricos reportados de $b = 1.36$ ²¹, 1.37²² and 1.379²³.

Tabla 5.1 Propiedades de películas β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

concentración In (x) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	Constante de red en bulto (nm)	Constante de red paralela (nm) [110]	Constante de red perpendicular (nm) [001]	Ancho de Banda prohibida (eV)	Espesor (nm)	Rugosidad rms (nm)	n (10^{19}cm^{-3})	fase cubica (%)
1	0.5016	0.5024	0.5010	0.87	184	2.8	39	97
0.927	0.4972	0.4975	0.4972	1.101	214	47	130	96
0.479	0.4748	0.4751	0.4749	1.79	504	15.7	2.5	63
0.288	0.4655	0.4652	0.4656	1.91	736	14.8	1	85
0.214	0.4614	0.4620	0.4614	2.53	624	12.1	1.4	96
0.112	0.4566	0.4557	0.4567	2.86	804	7.4	1.2	↑ 99
0.096	0.4556	0.4560	0.4556	2.92	796	5.8	1.9	↑ 99
0	0.4516	0.4514	0.4517	3.18	1630	0.8	0.8	↑ 99

5.5 REFERENCIAS

- ¹ S. V. Novikov, a N. Zainal, A. V. Akimov, C. R. Staddon, A. J. Kent, and C. T. Foxon. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) (3),.
- ² J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley ,R. Goldhahn , S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt *Applied Physics Letters.* 89 (2006) 261903.
- ³ Shaoqiang Chen, Akifumi Asahara, Takashi Ito, Jianguyong Zhang, Baoping Zhang, Tohru Suemoto, Masahiro Yoshita, and Hidefumi Akiyama, *Optic Express.* 22 (2014) 4 (4196).
- ⁴ Eiji Nakamura, Kohei Ueno, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, and Masaharu Oshima, *Applied Physics Letters.* 104 (2014) 051121.
- ⁵ Thomas Frost, Animesh Banerjee, and Pallab Bhattacharya, *Applied Physics Letters.* 103 (2013) 211111.
- ⁶ R. M. Farrell, C. J. Neufeld, S. C. Cruz, J. R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck , *Applied Physics Letters.* 98 (2011) 201107.
- ⁷ SWANEPOEL R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16 1214 (1983)
- ⁸ H Perez Ladron de Guevara, A Gaona-Couto, M A Vidal, J Luyo Alvarado, M Melendez Lira and M Lopez-Lopez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1408–1413.
- ⁹ *Journal of Crystal Growth* 194 (1998) 301-308
- ¹⁰ B. Qu, X.H. Zheng, Y.T. Wang, Z.H. Feng, S.A. Liu, S.M. Lin, Hui Yang, J.W. Liang, *Thin Solid Films* 392 (2001) 29-33
- ¹¹ N. Duxbury et. al. *Applied Physics Letters* 76, 1600 (2000); doi: 10.1063/1.126108.
- ¹² Yong-Tae Moon et. al. *Journal of Applied Physics* 89, 6514 (2001); doi: 10.1063/1.1370368
- ¹³ J.R. Jinschek et. al. *Solid State Communications* 137 (2006) 230–234
- ¹⁴ Chao Li. Et al. *Journal of Applied Physics* 108, 063104 (2010)
- ¹⁵ T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, and S. Ohoya, *J. Cryst. Growth* 227–228, 481 (2001).
- ¹⁶ J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3967 (2002).
- ¹⁷ T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1246 (2002).

¹⁸ J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Phys. Rev. B* 66, 201403 (2002).

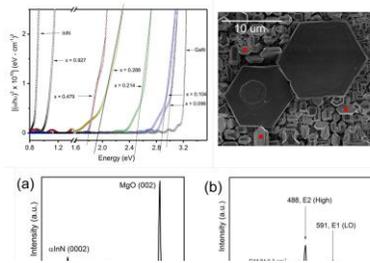
¹⁹ W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, and J. D. Denlinger, *J. Phys. D* 39, R83 (2006).

²⁰ M. Higashiwaki, and T. Matsui, *J. Cryst. Growth* 162, 269 (2004).

²¹ S. Berrah, H. Abid, and A. Boukortt, *Phys. Scripta*. 74(1) (2006) 104-107.

²² M. Marques, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, and J.R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) (5).

²³ Wen-wei Lin, Yen Kuang Kuo and Bo-Ting Liou , *Jpn J. Appl. Phys.* 43(1) (2004) 113-114.



CAPITULO 6

Conclusiones

6.1 CONCLUSION OPTIMIZACIÓN DE LA CAPA BUFFER GaN SOBRE MgO (100)

6.2 CONCLUSION CRECIMIENTO DE ALEACIONES β -In_xGa_{1-x}N

6.1 Conclusión: Optimización de la capa buffer GaN sobre MgO (100)

En conclusión, observamos que es posible obtener GaN en fase hexagonal o cubica, creciendo sobre la superficie de MgO (100) expuesta a un plasma de nitrógeno bajo las mismas condiciones de crecimiento, solo variando la temperatura de la celda de efusión (flujo de Galio) de 900 a 970°C. En temperaturas intermedias es posible obtener una mezcla de fases, en donde la fase hexagonal crece sobre el plano (115) de la estructura cubica, debido a defectos de apilamiento atómico.

La fase con la que crecerán los semiconductores III-N está determinada por un mínimo local en energía, que es afectado directamente por la interface inicial y las condiciones termodinámicas globales del sistema.

El proceso de cambio de fase se observó con mediciones de difracción de rayos X en $2\theta-\omega$ y diagramas de polos en el plano (0002) y (111), también observamos la morfología con micrografías AFM que mostraron claramente el cambio de fase de hexagonal ($T_{Ga}=900^{\circ}C$) a cubico ($T_{Ga}=970^{\circ}C$).

6.2 Conclusión: Crecimiento de aleaciones $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

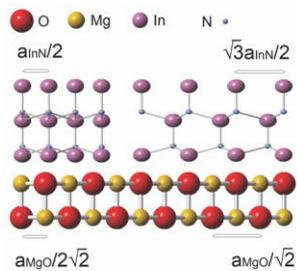
En resumen, encontramos condiciones experimentales óptimas para crecer semiconductores ternarios $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sobre substratos $\beta\text{-GaN/MgO}$ para concentraciones de ($x=1, 0.927, 0.479, 0.288, 0.214, 0.112, 0.096$ y 0). Observamos que es relativamente fácil obtener películas homogéneas y con alta pureza de fase cristalina cubica para el caso de bajas y altas concentraciones de In en el sistema $\beta\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=1, 0.927, 0.112, 0.096$ y 0), sin embargo para concentraciones intermedias ($x= 0.479, 0.288, 0.214$), las películas $\beta\text{-InGaN}$ mostraron inclusiones altas de la fase cristalina hexagonal. Para películas dentro del rango de $x= 0.5$ a

0.9, se observó que es complicado crecer películas β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ debido a la alta segregación de In en la superficie.

Del análisis de las mediciones de rayos X en los planos asimétricos (113) y (-1-13), obtuvimos un comportamiento lineal de fracción molar de In vs el parámetro de red en bulto. De la caracterización óptica con espectroscopia de Transmitancia obtuvimos el ancho de banda prohibido mediante el método de extrapolación lineal de graficas de Tauc y observamos transiciones directas en todo el rango de fracción molar de In. El comportamiento del ancho de banda prohibido vs la fracción molar de In, presentó un comportamiento del tipo:

$$Eg_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xEg_{\text{InN}} + (1 - x)Eg_{\text{GaN}} - bx(1 - x)$$

Con un parámetro de curvatura de 1.32 eV para el ternario β - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$



APENDICE A

Optimización de α -InN Crecido sobre MgO (100)

A.1 INTRODUCCIÓN

A.2 EXPERIMENTAL

A.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A.4 CONCLUSIONES

A.5 REFERENCIAS

En este capítulo se expondrá el tema de crecimiento de películas delgadas α -InN crecidas sobre sustratos de MgO en el plano (100) por PA-MBE. Se obtienen películas de alta calidad cristalina por medio de un proceso de rotación en el plano, que disminuye el desacople de red de 19.5% a solo 3.5%, inducido por el recocido de una capa buffer InN crecida a baja temperatura (300°C).

A.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años el semiconductor InN en la fase hexagonal y cúbica, ha atraído mucho interés después de la correcta determinación de la energía de banda prohibida fundamental desde el valor original de 1,9¹ a 0,67 eV, ²⁻⁴. Esto amplió el rango de emisión prevista de aleaciones III-N de UV para AlN hasta la región de infrarrojo cercano para InN. El binario InN también exhibe propiedades de transporte excepcionales, tiene una masa efectiva de electrones en el valle Γ de 0,07 m_0 , que puede conducir a movilidades altas de electrones, altas velocidades de saturación, y produce un efecto de llenado de banda en muestras con concentraciones de electrones en el orden de 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} ,³ Estas propiedades únicas hacen al InN un material potencial para una amplia gama de aplicaciones en dispositivos, tales como celdas solares tándem, emisores infrarrojos y dispositivos electrónicos de alta velocidad y alta frecuencia. Como consecuencia, una gran cantidad de esfuerzos se han dedicado a mejorar la calidad cristalina de películas semiconductoras de InN utilizando diferentes sustratos para crecer películas de alta calidad cristalina y sus aleaciones InGaN. Numerosos estudios de las propiedades ópticas y eléctricas de InN se puede encontrar en la literatura.¹⁻⁸

Uno de los problemas de los sistemas de III-N es que no existen sustratos nativos; por ejemplo, El InN tiene un desacople de red de 25% con zafiro, el 8% con Si (111), el 37,4% con GaAs, y el 11% con GaN. Por lo tanto es difícil obtener películas con alta calidad cristalina. El óxido de magnesio (MgO) se ha utilizado para inducir el crecimiento en fase cúbica de InN con una capa buffer de nitruro de galio cúbico (β -GaN), ⁹⁻¹¹ debido al gran desacople de red entre InN (100) y MgO (100) de aproximadamente 18%. Si no se crece una película amortiguadora intermedia de GaN se obtiene α -InN policristalino de mala calidad estructural.^{9,12}

Películas de InN fueron crecidas por PA-MBE en sustratos de MgO orientados en el plano (100) utilizando una capa buffer de InN crecido a una temperatura de sustrato de $T_s = 300^\circ \text{C}$, como se describe en la siguiente sección.

A.2 EXPERIMENTAL

Antes de crecer la capa buffer de InN a baja temperatura, el sustrato se somete al tratamiento de limpieza descrito en el capítulo 4 de esta tesis. Se puede observar en la figura A.1 (a) el patrón RHEED de la superficie del sustrato MgO al término del tratamiento de limpieza. A continuación, la temperatura del sustrato se redujo a $T_s = 300^\circ \text{C}$ para depositar la capa buffer de InN. La superficie del sustrato de MgO fue expuesta a flujo de indio con una temperatura de celda de 830°C y a plasma de nitrógeno con flujo de N_2 a una velocidad de 1,6 centímetros cúbicos estándar por minuto y una potencia de radio frecuencia de 215 W durante un período de 5 min. La figura A.1 (b) muestra un patrón RHEED puntual y tenue, que indica un crecimiento tridimensional (3D) en el azimuth $[011\bar{0}]$ para InN. Después, la celda de indio fue cerrada y la temperatura T_s se incrementó a 500°C y se mantuvo así durante 20 min para dar tratamiento térmico a la película de InN crecida a 300°C y de esta manera recrystalizar y eliminar cualquier gota remanente de indio en la superficie [fig. A.1 (c)] (el tiempo de 20 min fue elegido ya que se observó que con este lapso la intensidad el patrón incrementaba en intensidad, lo cual indica el ordenamiento atómico y la buena calidad cristalina, además se observó superpuesta la difracción correspondiente al azimuth $[112\bar{0}]$ en el patrón RHEED). Al final del proceso de recocido, una película de InN se creció durante 120 minutos en las mismas condiciones. Se obtuvo una superficie plana y de buena calidad cristalográfica, como se muestra en la micrografía [figura A.1 (d)] por microscopía de fuerza atómica con cristales hexagonales girados por 30° entre sí.

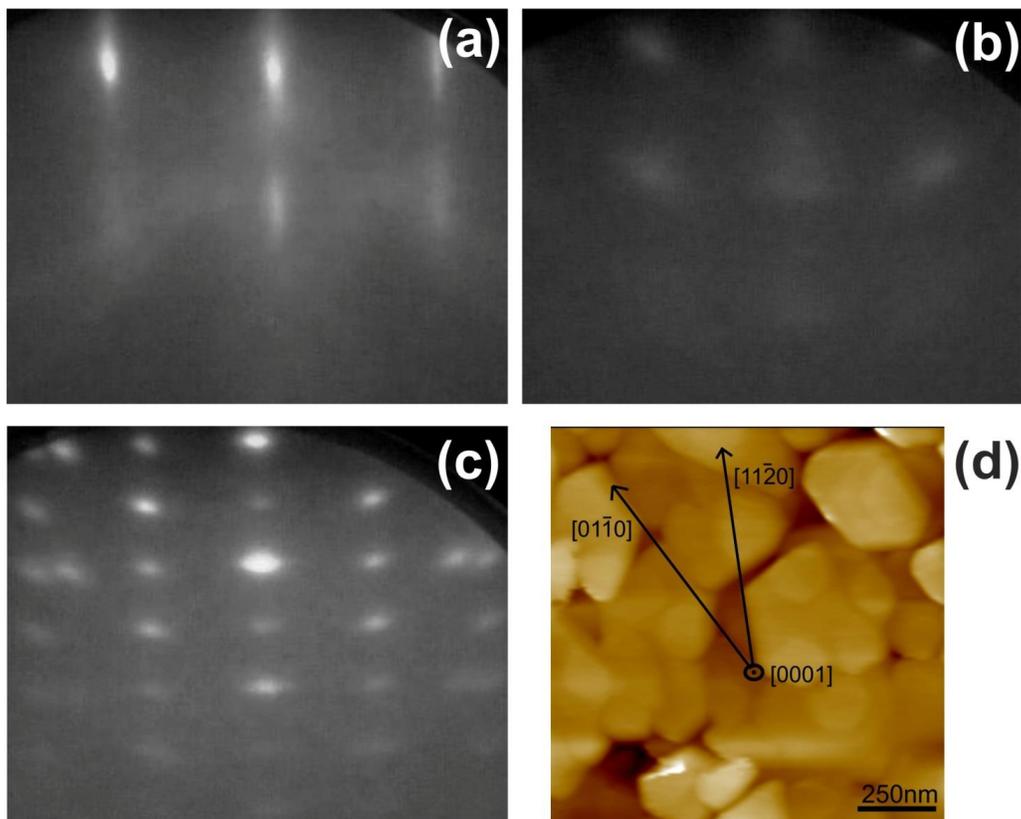


Figura A.1 Patrones RHEED (a) a lo largo del azimut $[100]$ del sustrato de MgO al final del proceso de limpieza, (b) a lo largo de $[011\bar{0}]$ para el InN después de depositar la capa crecida a baja temperatura, (c) a lo largo de $[011\bar{0}]$ después del tratamiento térmico a $T_s = 500^\circ\text{C}$ por un lapso de 20 min., and (d) Imagen AFM al final de crecimiento de InN por 2 horas.

A.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para tener una más clara perspectiva de la superposición del azimut $[112\bar{0}]$ sobre el azimuth $[011\bar{0}]$ en el patrón RHEED, es necesario discutir la siguiente secuencia de eventos: i) al inicio, se observó un patrón RHEED lineal, que indica una morfología de la superficie de MgO de dos dimensiones; ii) el azimut original $[100]$ de MgO desapareció cuando se depositaron las primeras monocapas de InN, y sólo el azimut hexagonal $[011\bar{0}]$ de InN se mantuvo; iii) después del recocido a 500°C por un lapso de 20 min., el azimuth $[112\bar{0}]$ de InN se superpuso con la dirección cristalográfica $[011\bar{0}]$, lo que corresponde a una rotación de la película α -InN de 30° sobre la superficie; y iv) al final del crecimiento, un patrón lineal RHEED de InN se observó [figura A.2 (a)]. La figura A.2 (b) muestra un perfil de intensidad del patrón de difracción. La distancia entre $x = -1$ y $x = 1$ representa la distancia entre las barras de

difracción (0, -1) y (0, 1), correspondiente a la constante de red de α -InN en el espacio real ($a_{\text{InN}} = 0,356 \text{ nm}$), correspondiente al azimut $[011\bar{0}]$. En el eje x superior, la distancia desde $x = -1$ a $x = 1$ corresponde a una distancia de $\sqrt{3}a_{\text{InN}} = 0,608 \text{ nm}$ en el espacio real a lo largo de la dirección $[112\bar{0}]$, que es una rotación de 30° con respecto a la dirección $[011\bar{0}]$, como se muestra en la figura A.2 (a) y A.2 (b).

Un modelo de la rotación de InN sobre la superficie de MgO en el espacio real se muestra en la figura A.3 (a). Es posible observar la formación de dos dominios orientados en las direcciones $[011\bar{0}]$ y $[112\bar{0}]$.

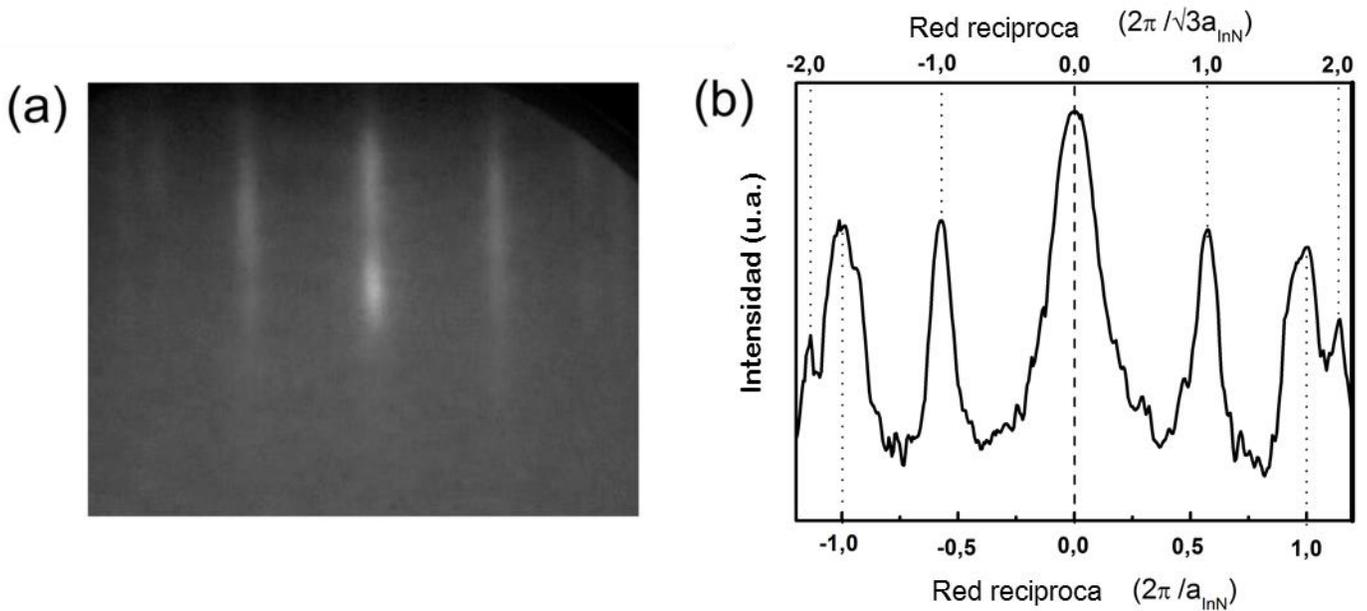


Figura A.2 (a) Patrón RHEED a lo largo del azimut $[011\bar{0}]$ para la superficie de InN al término del crecimiento de 2 horas y (b) Perfil de intensidad del patrón RHEED.

Después del proceso de recocido de la capa buffer, la estructura recrystaliza través de una rotación en el plano de 30° para reducir al mínimo la tensión y alcanzar el mínimo de energía termodinamicamente, este proceso es favorable debido a una disminucion en el desajuste del sistema desde 19,5% para $[011\bar{0}]$ INN / $[110]$ MgO al 3,5% para $[112\bar{0}]$ INN / $[110]$ MgO. La coexistencia de dos dominios cristalinos se formó: uno de ellos mantiene un desacople de red (19,5%) y el otro un desajuste de red bajo (3,5%) entre el sustrato de MgO y la película de InN. Se pueden observar mosaicos hexagonales en la superficie de InN girados por 30° entre sí, como se puede observar en la micrografía de AFM figura A.1 (d).

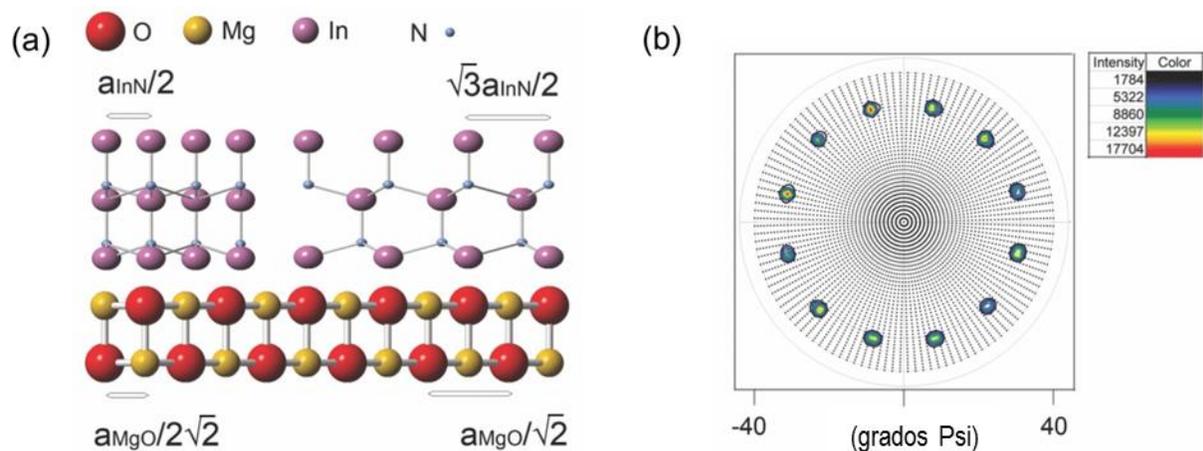


Figura A.3 (a) Modelo atómico del espacio real en la interface MgO /LT-InN y (b) Un diagrama de polos XRD tomado en el plano $(101\bar{1})$ para el InN wurzita, el cual muestra una simetría 12-fold.

Para examinar la formación de dominios orientados en las direcciones $[112\bar{0}]$ y $[011\bar{0}]$, se realizó una medición de diagrama de polos por XRD a $2\theta = 33,1^\circ$, correspondiente al plano $(101\bar{1})$ de α -InN, como se muestra en la Fig. A.3 (b). El ángulo de inclinación ψ se varió en el rango de 0° a 80° en pasos de 2° , y el ángulo de azimut se varió de 0 a 360° en pasos de 3° . Se observó una estructura de simetría 12-fold, mostrando dos dominios hexagonales con rotación de 30° en el plano entre sí.

La figura A.4 (a) muestra una rocking curve de α -InN. El pico de difracción del plano c (0002) α -InN se observa claramente en $2\theta = 31,4^\circ$ con un semiancho (FWHM) de $0,24^\circ$ y se observa también el pico de difracción correspondiente al plano (002) del substrato MgO en $2\theta = 43^\circ$.

Un espectro Raman típico se muestra en la figura A.4 (b). Se observan dos estructuras de fonones en las frecuencias de 488 y 591 cm^{-1} , y se identifican como el E2 (alto) y (LO) E1, respectivamente. Estos picos corresponden a las frecuencias de fonón para InN wurzita en bulto.¹³ El semiancho del pico Raman asociado al fonón E2 (High) es ensanchado por el desorden de la red que perturba la longitud de correlación de fonones, principalmente por la

formación de nanoestructuras o la presencia de defectos e impurezas.¹⁴ El típico FWHM para las muestras crecidas en este trabajo fue de 9 cm^{-1} , que es comparable a los valores de 7 y 8

cm^{-1} para el InN crecidas sobre Si (111)¹⁵ y Al_2O_3 ,¹⁶ respectivamente, indicando la buena calidad cristalina de la película α -InN.

Mediciones de efecto Hall a temperatura ambiente, revelan dopaje involuntario tipo n con una densidad de portadores de $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad de electrones Hall de $340 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. Esta movilidad es el valor más alto reportado para películas InN con un espesor de aproximadamente 140 nm ,⁵ indicando la muy buena calidad cristalina del material presentado en este trabajo.

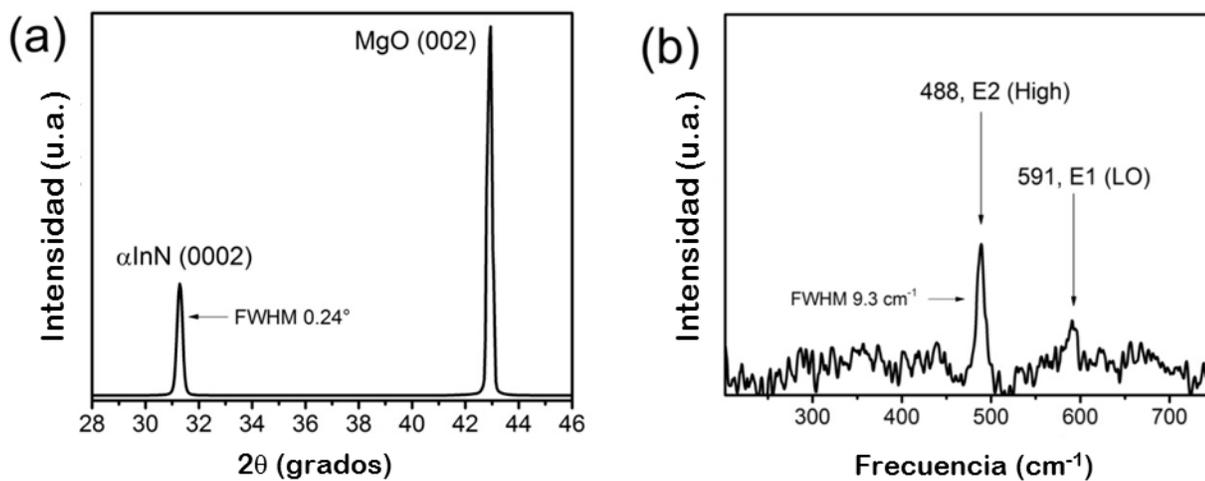


Figura A.4 (a) Escaneo de rayos X en 2θ para InN/MgO (100) y (b) Espectro Raman de la película de InN.

A.4 CONCLUSIÓN

El crecimiento de InN sin el proceso de recocido de la capa buffer LT-InN, genera una mezcla de fases. La primera fase es wurtzita, la estructura más estable conocida de InN, el sistema tiende a la energía mínima y la fase hexagonal se genera de forma natural. Sin embargo, el sistema también intenta seguir la estructura cúbica del sustrato MgO, creando dominios con fase cúbica entre los dominios wurtzita. Debido a esta mezcla de fases, la capa se somete a un crecimiento 3D con un alto número de defectos que afectan la calidad estructural de la

película, en contraste con las películas de muy buena calidad obtenidas con la capa buffer LT-InN con tratamiento térmico.

A.5 REFERENCIAS

¹T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* 59, 3241 (1986).

²J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3967 (2002).

³W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, and J. D. Denlinger, *J. Phys. D* 39, R83 (2006)

⁴M. Higashiwaki, and T. Matsui, *J. Cryst. Growth* 162, 269 (2004).

⁵Andreas Knübel, Rolf Aidam, Volker Cimalla, Lutz Kirste, Martina Baeumler, Crenguta-Columbina Leancu, Vadim Lebedev, Jan Wallauer, Markus Walther, and Joachim Wagner. *Phys. Status Solidi C* 6, No. 6, 1480–1483 (2009).

⁶S.K. O’Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur and L.F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* 88, 152113 (2006).

⁷S.K. O’Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur and L.F. Eastman, *Appl. Phys. Lett* 87, 222103-3 (2005).

⁸Wei-Chun Chen and Shou-Yi Kuo, *Journal of Nanomaterials* Volume 2012, Article ID 853021 (2012).

⁹Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, Y. Hijikata, and S. Yoshida. *Phys. Status Solidi C* 3, No. 6, 1515–1518 (2006).

¹⁰M. Perez Caro , Caro, A. G. Rodríguez, E. López-Luna, M. A. Vidal, and H. Navarro-Contreras: *Journal of Applied Physics*, 107, 8, 083510-5 (2010).

¹¹S. Sanorpim, S. Kuntharin, J. Parinyataramas, H. Yaguchi, Y. Iwahashi, M. Orihara, Y. Hijikata, and S. Yoshida.: *AIP Conf. Proc.* 1399, 131 (2011).

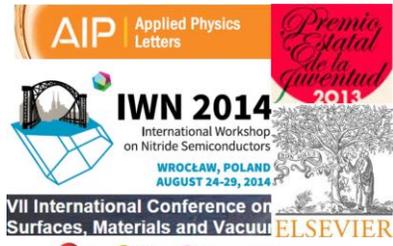
¹²H. Navarro-Contreras, M. Pérez Caro, A.G. Rodríguez, E. López-Luna, M.A. Vidal. *Revista Mexicana de Física* 58, 144–151 (2012).

¹³T. Inushima, T. Shiraishi, V.Yu Davydov, *Solid State Communications* 110, 491–495 (1999).

¹⁴K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak, and D. E. Aspnes, *Applied Physics Letters* 44, 122 (1984).

¹⁵F. Agullo-Rueda, E.E. Mendez, B. Bojarczuk, and S. Guha. *Solid State Communications* 115, 19–21 (2000).

¹⁶J.B. Wang, Z.F. Li, P.P. Chen, Wei Lu, and T. Yao *Acta Materialia* 55, 183–187 (2007).



APENDICE B

Productos de la Tesis

B.1 ARTICULOS

B.2 CONGRESOS

B.3 PREMIOS

B.1 ARTICULOS

1.- High-quality InN films on MgO (100) substrates: The key role of 30° in-plane rotation.

V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostraza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal. : **Applied Physics Letters** **104**, 191904 (2014).

2.- Bulk lattice parameter and band gap of cubic InXGa1-XN alloys on MgO (100) substrates.

V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostraza, A. Escobosa Echavarría E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal. : **Journal Crystal Growth** **CRYSD-14-00946** (aceptado).

3.- Hexagonal to Cubic transition of GaN films grown on MgO (100) by slight variations of Ga flux in non-equilibrium conditions.

V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostraza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal. : **Journal of Applied Physics** (En revisión).

4.- Self-assembly of β -InGaN nano-bars on β -GaN/MgO.

V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostraza, E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal. : (En escritura).

5.- Photoluminescence of cubic GaN/InGaN/GaN quantum Wells.

I. E. Orozco Hinostraza, V. D. Compeán García, E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal. (En escritura).

B.2 CONGRESOS

1. "High quality InN films grown on MgO substrates by GS-MBE." V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gtz, Chiapas, México. 2012

2. "Study of the conditions to grow b-GaN on MgO by GS-MBE." V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gtz, Chiapas, México. 2012

3. "Hexagonal and Cubic Indium Nitride." VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Mérida, Yucatán, México. 2013
4. "Photoluminescence study of cubic InGaN/GaN heterostructures." VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Mérida, Yucatán, México. 2013
5. "Band bowing of cubic In_xGa_{1-x}N alloys on MgO (100) substrates." VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum October 6 - 10, 2014 - Ensenada, Baja California
6. "Self-assembly of β -InGaN nano-bars on β -GaN/MgO." VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum October 6 - 10, 2014 - Ensenada, Baja California
7. "The importance of buffer layer in the growth of high quality InN films on MgO (100) substrates." (Oral) VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum October 6 - 10, 2014 - Ensenada, Baja California
8. "Growth and characterization of cubic In_xGa_{1-x}N alloys on MgO (100) by GS-MBE." The International Workshop on Nitride Semiconductors, August 24-29, 2014-Wroclaw, Poland.
9. "High quality InN films on MgO (100) substrates: The key role of 30° in-plane rotation." The International Workshop on Nitride Semiconductors, August 24-29, 2014- Wroclaw, Poland.

B.3 PREMIOS

Primer Lugar "Premio Estatal de la Juventud 2013" (Ciencia y Tecnología) entregado por el Gobierno del Estado de San Luis Potosí a través del Instituto Potosino de la Juventud.