



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ciencias**  
**Posgrado en Ciencias Aplicadas**



**Estudio de las propiedades mecánicas de**  
 **$In_xGa_{1-x}N$  en fase cúbica.**

**Tesis**

Que para obtener el grado de:

**Maestría en Ciencias Aplicadas**

Presenta:

**Lic. Sergio Agustín García Hernández**

Directores de tesis:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla

Dr. Vicente Damián Compeán García

Título:

**Estudio de las propiedades mecánicas de  
 $In_xGa_{1-x}N$  en fase cúbica.**

Nombre del estudiante:

**Sergio Agustín García Hernández.**

Comité que acepta la tesis:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla. (Asesor) \_\_\_\_\_

Dr. Vicente Damián Compeán García. (Co-Asesor) \_\_\_\_\_

Dr. Edgar López Luna. (Sinodal) \_\_\_\_\_

Dr. Esteban Cruz Hernández. (Sinodal) \_\_\_\_\_



## **Agradecimientos:**

A mi familia. Mi madre, Mamá Maestra, mis tíos y tías, Laura, Lupita, Benjamín, Manuel y Jorge. Por guiarme desde pequeño, sin la educación de ellos no hubiera llegado hasta aquí. Los amo.

A mi asesor, Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla, al aceptarme como su estudiante, la confianza y paciencia que puso en mí, por todas las observaciones y orientación en este proyecto. A mi co-asesor Vicente Damián Compeán García, por toda la paciencia que tuvo al guiarme en el proceso de este trabajo, toda la ayuda, consejos y correcciones que me brindó.

A mis amigos, Arturo, Jorge, Mariana, y el resto, a mis compañeros de maestría, Roberto, Ketzaly, Alejandra. Por la amistad que me han brindado, y comprender cuando no podía acompañarlos, también por el aliento a seguir adelante echándome porras.

A todos los Doctores que me ayudaron también en este proceso y a comprender los fundamentos teóricos. A los que me facilitaron los equipos de caracterización. Al Dr. Juan Muñoz y su estudiante Angélica por el enorme apoyo en las mediciones con el equipo de nanoindentación, al recibirme en el CINVESTAV, Querétaro para hacer las pruebas sobre mis muestras.

Al resto, a todas aquellas personas que de alguna manera influyeron en todo esto, aunque haya sido sólo un instante.

A todos, muchas gracias.

# Contenido

## PRIMERA PARTE

Resumen.....	7
Abstract .....	7
Capítulo 1.Introducción.....	8
1.1    Introducción.....	9
1.2    Justificación.....	10
1.3    Objetivo General.....	10
1.4    Objetivos Específicos.....	10
1.5    Estructura de la tesis.....	10
Capítulo 2. Antecedentes.....	13
2.1    Semiconductores III-N.....	14
2.2    Estructura cristalina de semiconductores III-N.....	14
2.3    Crecimiento de semiconductores III-N.....	15
2.4    Nanoindentación.....	16
2.4.1.    Dureza y módulo de elasticidad.....	17
Capítulo 3. Teórico: Crecimiento y técnicas de caracterización.....	18
3.1    Epitaxia por haces moleculares (MBE).....	19
3.2    RHEED.....	20
3.3    Difracción de Rayos X.....	22
3.4    Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	24
3.5    Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	26
Capítulo 4. Teórico: Nanoindentación.....	29
4.1    Contacto elástico.....	30
4.2    Contacto Elástico-Plástico.....	31
4.3    Teoría de dureza.....	33
4.4    Pruebas de Nanoindentación.....	33
4.4.1    Tipos de Indentador.....	34
4.4.2    Indentador tipo Berkovich.....	35
4.4.3    Otros Indentadores.....	35
4.5    Curvas de carga-desplazamiento.....	36
4.5.1    Modos de deformación.....	38

4.6	Factores que afectan la nanoindentación.....	39
4.7	Análisis de datos: Método de Oliver-Pharr.....	40

## SEGUNDA PARTE

Capítulo 5. Experimental. Crecimiento de las películas.....	44
5.1 Capa GaN buffer.....	45
5.2 Crecimiento de la capa InGaN/GaN.....	46
5.3 Caracterización y resultados.....	47
Capítulo 6. Experimental. Pruebas de nanoindentación.....	52
6.1 Calibración.....	53
6.2 Montaje experimental.....	55
6.3 Análisis de curvas de carga-desplazamiento.....	58
6.4 Pop-in.....	61
6.5 Análisis de datos.....	63
6.6 Resultados.....	64
Conclusiones.....	67
Referencias.....	69

## Resumen

El estudio de las propiedades mecánicas de InN, GaN y sus aleaciones en fase cúbica es importante para las aplicaciones y el desarrollo de dispositivos. InN, GaN e InGaN con concentraciones en el rango de 27% a 72% fueron depositados en sustratos de MgO (100) por PAMBE. Los resultados de XRD muestran un pico de difracción dominante para la estructura Zinc-blenda y la microscopía de fuerza atómica muestra una morfología de mosaico asociada con la estructura cristalina cúbica para todas las películas delgadas. Por medio de la técnica de Nanoindentación, con una punta de diamante de tipo Berkovich, se obtuvieron la dureza y el módulo de Young.

La dureza y el módulo de Young para InN fueron  $12.6\pm 0.4$  GPa y  $358.8\pm 6.7$  GPa, respectivamente. Para GaN, los valores de dureza y el módulo de Young fueron  $21.6\pm 1.1$  GPa y  $310\pm 28.7$  GPa, respectivamente. Las películas delgadas de InGaN varían en sus propiedades mecánicas entre los valores de GaN e InN, de acuerdo con la concentración de In.

## Abstract

The study of mechanical properties of InN, GaN and their alloys in cubic phase is important for applications and device development. InN, GaN and InGaN with In concentration ranging from 27% to 72% were deposited on MgO substrates (100) by PAMBE. The results of XRD show a dominant diffraction peak for Zinc-blended structure and atomic force microscopy shows a mosaic morphology associated with the cubic crystalline structure for all thin films. By means of the Nanoindentation technique, with a Berkovich diamond tip, hardness and Young's modulus were obtained.

The hardness and Young's modulus for InN was  $12.6\pm 0.4$  GPa and  $358.8\pm 6.7$  GPa, respectively. For GaN, the values of hardness and Young's modulus were  $21.6\pm 1.1$  GPa and  $310\pm 28.7$  GPa, respectively. The InGaN thin films vary the mechanical properties between the values of GaN and InN, according to the concentration of In.

---

## *PRIMERA PARTE.*

---

### Capítulo 1.Introducción.

- 1.1 Introducción.**
- 1.2 Justificación.**
- 1.3 Objetivo general.**
- 1.4 Objetivos específicos.**
- 1.5 Estructura de la tesis.**



## 1.1 Introducción.

Con el incremento actual del uso de celdas solares, diodos emisores de luz (LED) y demás dispositivos basados en semiconductores, es importante desarrollar materiales con mayor eficiencia en este campo. Los semiconductores de nitruro de Galio (GaN), nitruro de Indio (InN) y el ternario InGaN, son materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como celdas solares, dispositivos láser, LED's, etc., debido a sus propiedades eléctricas y ópticas (ej. su amplio ancho de banda).<sup>1,2</sup> Debido a la importancia de este material, se busca optimizar la calidad para obtener mejores resultados en sus aplicaciones e incrementar la eficiencia y durabilidad de estas. Para esto, es necesario conocer las propiedades mecánicas, como la dureza y el módulo de elasticidad, propiedades que se pueden obtener mediante la técnica de nanoindentación.

El uso más común de la nanoindentación es para la determinación de la dureza y el módulo elástico, dichas mediciones tienen una amplia aplicación en las ciencias físicas, los resultados son de suma importancia para futuras investigaciones y el mejoramiento de dispositivos basados en estos semiconductores. Durante las pruebas típicas de nanoindentación, la carga y el desplazamiento se registran cuando la punta penetra la superficie de un material, obteniendo así las curvas de carga-desplazamiento, entre otros datos, y se utiliza un método de análisis adecuado para obtener el valor de las propiedades mecánicas.

La determinación de las propiedades mencionadas del material proporciona información valiosa sobre su durabilidad, resistencia, flexibilidad y capacidades.

## 1.2 Justificación.

Las propiedades mecánicas, específicamente la dureza y la elasticidad para los semiconductores GaN, InGaN e InN en fase cúbica no han sido estudiadas experimentalmente hasta el momento. Los valores de dureza son importantes para los procesos de fabricación de dispositivos y para la comunidad científica ya que proporciona información sobre su durabilidad, resistencia al desgaste o a la fractura. El módulo de elasticidad proporciona una medida de la flexibilidad o rigidez del material. Conocer estas propiedades facilita tener un control de calidad para el desarrollo de aplicaciones. En esta tesis se busca obtener resultados concretos del valor de dureza y módulo de elasticidad para el GaN, InN e InGaN en todo el rango de concentraciones de In.

## 1.3 Objetivo General.

Obtener la dureza y el módulo de elasticidad para películas  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en fase cúbica dentro del rango de concentraciones desde GaN  $x=0$  hasta InN  $x=1$  usando la técnica de nanoindentación.

## 1.4 Objetivos Específicos.

- Por medio de la técnica de nanoindentación se obtendrán curvas de carga-desplazamiento y valores necesarios para el cálculo de la dureza y elasticidad.
- Se analizarán las curvas de carga-desplazamiento para estudiar el comportamiento del material.
- Utilizando el método de Oliver-Pharr se determinará el valor de la dureza y la elasticidad a partir de los datos obtenidos en las pruebas de nanoindentación.

## 1.5 Estructura de la tesis.

La tesis se divide en 7 capítulos con el siguiente contenido:

El capítulo 1 aborda la justificación y los objetivos generales y específicos.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes de esta tesis. Se establecen los principios básicos de los semiconductores III-Nitruros, específicamente de GaN, el ternario InGaN e InN. Se dan algunos detalles previos de estos semiconductores basado en artículos de diversas investigaciones, sus propiedades eléctricas y ópticas, constante de red, etc. También se describe brevemente el crecimiento de la estructura cúbica realizada con el método de epitaxia por haces moleculares (MBE) de los tres compuestos mencionados en este párrafo. En los antecedentes de nanoindentación se aborda la importancia de esta técnica, el interés por parte de investigaciones en ciencia de materiales en las últimas décadas y se presentan algunos resultados de las propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) que se han reportado para GaN, InGaN e InN en fase hexagonal, y algunos resultados teóricos para GaN cúbico que se han obtenido por simulación.

La teoría de las técnicas de caracterización utilizadas para obtener ciertas propiedades de las películas semiconductoras crecidas se puntualizan en el capítulo 3. Se exponen los principios físicos que rigen estas técnicas y las propiedades que se obtienen con cada una de ellas.

En el capítulo 4, se explica lo esencial de la técnica de nanoindentación, al ser la herramienta central para la obtención de la dureza y el módulo de elasticidad, también se detallan los modos de contacto elástico y elástico-plástico, la teoría de dureza, el funcionamiento de la técnica de nanoindentación, los componentes esenciales de un equipo de nanoindentación y sus características, la información que se obtiene de las curvas de carga-desplazamiento obtenidas en las pruebas de nanoindentación, además, se explican los factores que afectan las mediciones y se describe la técnica de análisis propuesta por Oliver-Pharr, utilizada para obtener los valores de dureza y módulo de elasticidad en este trabajo.

En los capítulos 5 y 6, se dan detalles experimentales y resultados. En el capítulo 5 se presenta las condiciones de crecimiento y sus caracterizaciones para obtener

rugosidad, espesor, concentración de In en las aleaciones de InGaN, parámetro de red, fase cristalina y al final del capítulo se dan los resultados obtenidos. En el capítulo 6 se muestran los detalles de las pruebas de nanoindentación, el arreglo experimental y los resultados obtenidos al final del mismo capítulo.

Por último, en el capítulo 7, se discuten los resultados obtenidos en el presente trabajo y la conclusión.

## Capítulo 2. Antecedentes.

**2.1 Semiconductores III-N.**

**2.2 Estructura cristalina de semiconductores III-N.**

**2.3 Crecimiento de semiconductores III-N.**

**2.4 Nanoindentación.**

**2.4.1. Dureza y módulo de elasticidad.**

## 2.1 Semiconductores III-N.

Los semiconductores III-N, son materiales semiconductores compuestos por Nitrógeno con elementos del grupo III, típicamente Ga, Al e In, los cuales poseen propiedades superiores si se les compara con otros semiconductores de la familia III-V, como el sistema III-arseniuros. En la actualidad existen técnicas de crecimiento bien desarrolladas para la síntesis de estos materiales, las cuales han permitido su uso en una gama de aplicaciones.<sup>3-5</sup>

Los semiconductores III-N tienen un ancho de banda prohibida directa desde 6.2 eV (AlN) a 0.7 eV (InN) pasando por el GaN que tiene 3.4 eV<sup>6,7</sup>. Esta amplia cobertura del espectro electromagnético desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, promete una variedad de aplicaciones en optoelectrónica, como LED's de luz blanca, láseres, fotodetectores y celdas solares. La capacidad de acceder a una región espectral tan amplia y a estas numerosas aplicaciones ha requerido tradicionalmente el uso de muchos materiales III-V.

El GaN es reconocido por su alta conductividad térmica y alta movilidad de electrones, lo que lo hace un candidato excelente para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de alta potencia.

## 2.2 Estructura cristalina de semiconductores III-N.

Se sabe que el GaN existe en al menos dos polimorfos cristalinos distintos: La estructura wurtzita de equilibrio hexagonal y la estructura Zinc blenda cúbica metaestable. Un tercer polimorfo sólo se forma a alta presión.<sup>6,8,9</sup>

Ambas estructuras tienen una coordinación tetragonal con cada átomo unido a otros cuatro átomos de especies opuestas. La naturaleza de enlace es predominante covalente con algún carácter iónico. La estructura wurtzita es hexagonal "close packed" con estructuras de capa ABAB y la estructura Zinc blenda es cúbica "close packed" con estructura de capa ABCABC. Las posiciones del vecino más cercano

son casi idénticas, sólo las posiciones relativas del segundo vecino más cercano difieren. La principal diferencia entre las dos estructuras es el orden del apilamiento de las capas atómicas tetraédricas a lo largo del eje (111).<sup>6</sup>

Para un crecimiento epitaxial, la estructura cristalina del GaN depende fuertemente del material y orientación del sustrato. El GaN ha sido crecido sobre diversos sustratos, uno de ellos, el MgO (100) es sobre el cual se ha podido crecer tanto GaN como InN y sus aleaciones en fase cúbica.<sup>7</sup>

El parámetro de red de la estructura cúbica del GaN es  $a=4.5 \text{ \AA}$ , el parámetro de red del InN es  $a=5.01 \text{ \AA}$ , los parámetros de red del InGaN dependen de su concentración de In y estos se encuentran entre los parámetros de red del GaN e InN.<sup>7,8</sup>

## **2.3 Crecimiento de semiconductores III-N.**

El crecimiento del semiconductor InN es muy importante ya que tiene una banda prohibida de energía muy baja (0.7 eV), en la aleación de In con GaN la banda prohibida del semiconductor se reduce al rango de 0.7-3.2 eV, un rango clave para fabricar detectores y emisores de luz visible, verde y amarilla, de alta eficiencia<sup>7</sup>. Sin embargo, el crecimiento de películas de InN es complejo debido a su baja temperatura de disociación (550°C). Para combatir esta dificultad, se exploraron bajas temperaturas de deposición (alrededor de 500°C) y varias técnicas de crecimiento para obtener InN en fase cúbica<sup>6</sup>.

El semiconductor ternario InGaN en fase cúbica tiene un ancho de banda directo de 0.7 eV a 3.2 eV y es un material prometedor para la capa activa de diodos emisores de luz y láser diodos. Sin embargo, al igual que el InN, el crecimiento de InGaN es complicado debido a la baja temperatura de disociación de InN, además, la eficiencia de incorporación de In disminuye dramáticamente al aumentar las temperaturas de crecimiento<sup>6,7</sup>.

A pesar de las dificultades para sintetizar los semiconductores III-N en fase cúbica, se logró crecer películas de GaN, InN e InGaN en fase cúbica con alta calidad cristalina utilizando la técnica de crecimiento MBE (molecular beam epitaxy)<sup>7</sup>.

La tecnología de epitaxia de haces moleculares, MBE, es una técnica de crecimiento favorable para semiconductores III-N, debido a las condiciones de ultra alto vacío que dan un alto control en la incorporación de impurezas, además de tener un alto control del espesor en el orden de monocapas y control composicional.

Varios tipos de fuente de nitrógeno, como plasma de microondas, fuente de iones, fuente de plasma de radio frecuencia (RF), se han acoplado al sistema MBE para el crecimiento de semiconductores III-N<sup>6</sup>.

## **2.4 Nanoindentación.**

Durante más de un siglo, los investigadores en las ciencias mecánicas han reconocido que los contactos superficiales entre los materiales dependen en gran medida de sus propiedades mecánicas, por lo cual desarrollaron pruebas de indentación e impresión en un esfuerzo por medir tales propiedades mecánicas a partir de un contacto de geometría conocida. En las últimas dos décadas se desarrollaron sensores e instrumentos que permiten que las indentaciones se realicen rutinariamente en escalas submicrométricas, lo que causó una revolución en las pruebas de indentación, dando como resultado la técnica llamada nanoindentación, la cual se ha vuelto habitual para mediciones de propiedades mecánicas en superficies.

La técnica de nanoindentación se ha convertido en una herramienta común para la medición de propiedades mecánicas a pequeña escala, pero puede tener incluso mayor importancia como técnica para estudios experimentales de física de materiales fundamentales. A partir de los datos de carga-desplazamiento, que se obtienen durante las pruebas de nanoindentación, se pueden detectar eventos discretos como activación de dislocaciones, agrietamiento, transformación de fase, etc.<sup>10,11</sup> Además, otras capacidades desarrolladas en la última década, por ejemplo,



pruebas de nanoindentación a altas temperaturas, ofrecen nuevos detalles cuantitativos acerca de dichos fenómenos y presenta muchas oportunidades para futuras investigaciones científicas<sup>12</sup>.

#### 2.4.1. Dureza y módulo de elasticidad.

Las dos propiedades comúnmente medidas durante una prueba de nanoindentación son la dureza y el módulo elástico (módulo de elasticidad o módulo de Young).

La dureza es importante ya que está relacionada en muchos casos con la resistencia a la fuerza o fractura, una alta dureza generalmente corresponde a una alta resistencia al desgaste abrasivo, los valores de dureza también se pueden usar para controlar la consistencia de la superficie o el material.

El módulo elástico proporciona una medida de la rigidez o flexibilidad de la muestra y permiten que los sistemas de películas delgadas se optimicen para aplicaciones particulares.

Algunos resultados de dureza y módulo de elasticidad que se han obtenido a partir de esta técnica sobre películas de GaN, InGaN e InN se muestran en la Tabla 1, todas las mediciones fueron realizadas con una punta tipo Berkovich.

Muestra	H(GPa)	E(GPa)	Razón de Poisson	Crecimiento
MgO (Sustrato)	9±0.3	307±15	0.19	<sup>13</sup>
h-GaN	19±1	286±25	0.25	MOCVD <sup>14</sup>
h-GaN	15.5	250	0.3	PAMBE nanoclusters <sup>15</sup>
InGaN 25%	16.6± 1.1	375.8±23.1	0.3	MOCVD
InGaN 30%	16.5±1.0	322.4±13.5	0.3	MOCVD
InGaN 34%	16.1±0.7	373.9±28.6	0.3	MOCVD <sup>16</sup>
InGaN (Varias concentraciones)	17.6 – 13.8 Al bajar la concentración	374.3 - 327.8	0.3	MOCVD <sup>17</sup>
h-InN	11.2	~200	0.3	RMS-ECR <sup>18</sup>
h-InN	9.1±0.8	176±2.3	0.25	RF PAMBE <sup>18</sup>

**Tabla 1.** Resultados de dureza y módulo de elasticidad obtenidos para GaN, InGaN e InN (todas en fase hexagonal) en otras investigaciones.

## Capítulo 3. Teórico: Crecimiento y técnicas de caracterización.

**3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE).**

**3.2 RHEED.**

**3.3 Difracción de rayos X.**

**3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

**3.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM).**

### 3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE).

La técnica de MBE (Molecular Beam Epitaxy, por sus siglas en inglés) o epitaxia por haces moleculares, es un método para el depósito de monocristales. Utiliza haces de átomos o moléculas en un entorno de ultra alto vacío, los cuales inciden sobre un sustrato de cristal libre de contaminantes. El sustrato y las fuentes se mantienen a una temperatura elevada para proporcionar suficiente energía térmica a los átomos que llegan a la superficie del sustrato para acomodarse a la red.<sup>19</sup>

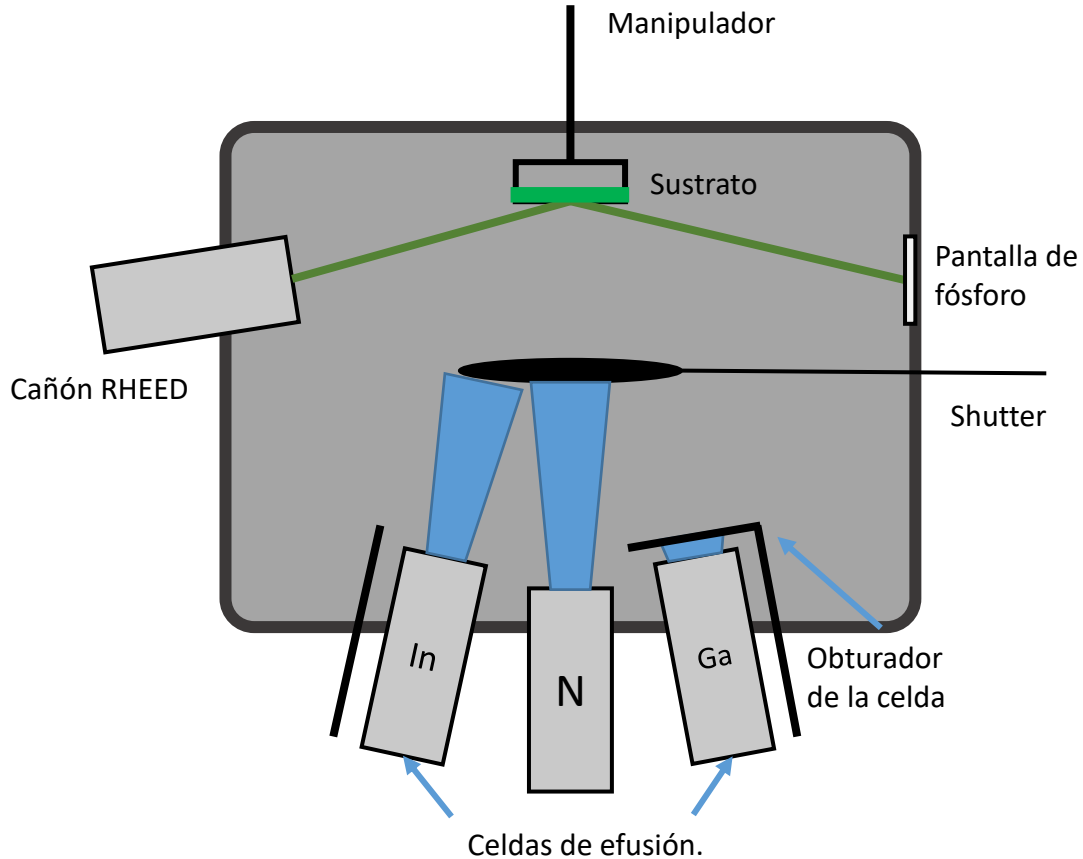
El entorno de ultra alto vacío es necesario al permitir a los haces de átomos o moléculas viajar en trayectorias libres hasta el sustrato, evitando colisiones con otros elementos que podrían contaminar el crecimiento o reducir la cantidad de material que llega al sustrato. La trayectoria del haz hacia el sustrato se anula interponiendo un obturador (shutter), deteniendo el crecimiento al instante y el material que se disipa llega a las paredes de enfriamiento condensando los gases y evitando contaminación en el sistema.<sup>20</sup>

El control en los parámetros de temperatura, flujo molecular y la dinámica molecular afectan la calidad, velocidad y éxito de crecimiento. El uso de las paredes enfriadoras rodeando las fuentes y el sustrato, hace que los haces se condensen en las paredes o lleguen directo al sustrato, manteniendo una presión baja. Esto preserva la pureza del crecimiento y el material, y al mismo tiempo permite la difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)<sup>6</sup>. Mediante la técnica RHEED se observa el crecimiento de las películas cristalinas in-situ<sup>21</sup>.

La cámara de crecimiento es donde ocurre la mayor parte del proceso y contiene los siguientes componentes.

- Celdas de efusión.
- Obturador del haz y mecanismo de acción.
- Calentador del sustrato y soporte de la muestra.
- Herramientas de caracterización in-situ.

- Criopaneles que actúan como condensador del gas dispersado.



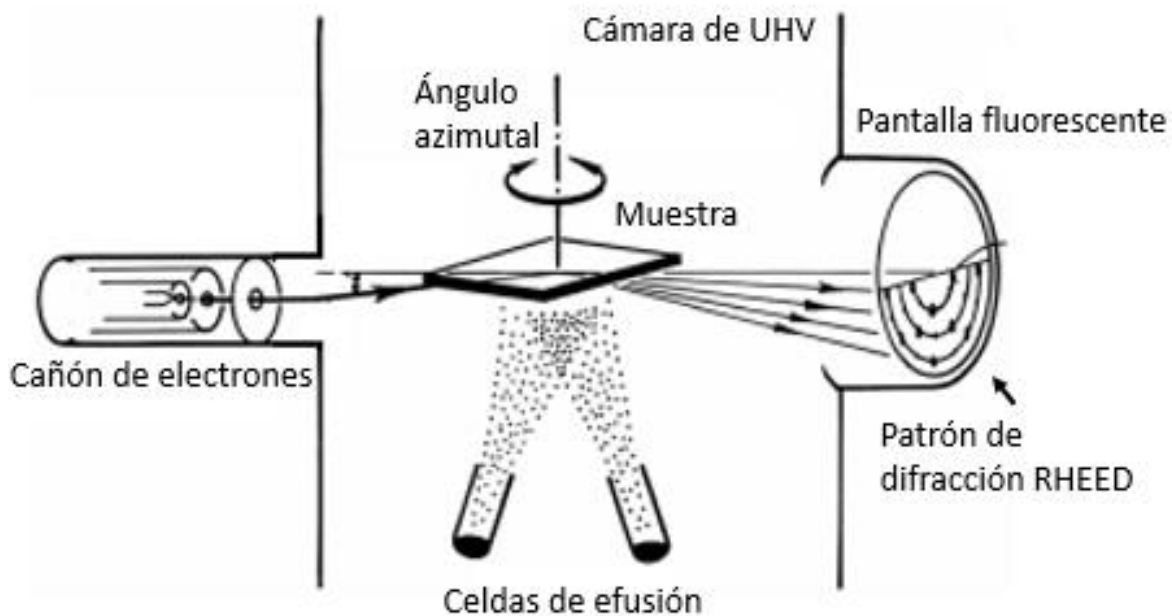
*Figura 1. Esquema de una cámara de crecimiento de MBE.*

### 3.2 RHEED.

La técnica RHEED (reflection high-energy electron diffraction) utiliza un haz de electrones finamente colimado con energía de 10-100 keV. Esta técnica de caracterización permite analizar estructuras superficiales de cristal a niveles atómicos y también ayuda a controlar in-situ los procesos de crecimiento de películas delgadas, también es útil para estudiar los cambios de estructura dinámicamente, es decir, en función de la temperatura o el tiempo, lo que lo convierte en una técnica imprescindible para el desarrollo de películas por MBE. A partir del arreglo, intensidad y perfil de la difracción de las manchas o líneas en los patrones RHEED, se puede obtener la siguiente información<sup>21</sup>:

- Grado de rugosidad de la superficie.
- Modo de crecimiento del material depositado.
- Estructura del cristal.
- Orientación de la película respecto al sustrato.
- Tasa de crecimiento de las películas.

En la figura 2 se muestra el esquema de un aparato RHEED. Una ventaja muy importante del método es que puede instalarse en casi cualquier cámara de vacío y no interfiere con otros componentes de los equipos de crecimiento, además de hacer monitoreo en tiempo real sobre crecimiento de películas delgadas.

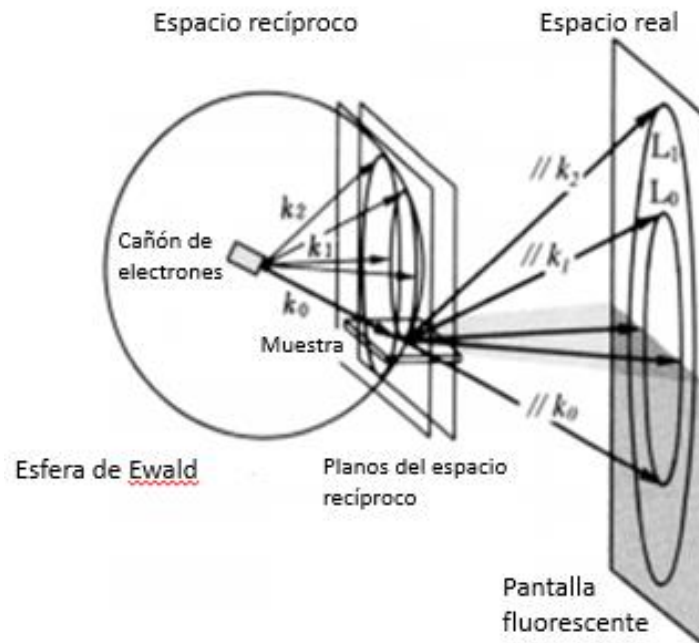


**Figura 2.** Esquema de un aparato RHEED acoplado a una cámara de UHV.

Un haz de electrones producido y acelerado en un cañón de electrones, pasa a través de una pequeña abertura y se enfoca en una pantalla de fluorescencia mediante una lente de enfoque. El cañón de electrones y la pantalla se colocan con un ángulo entre  $0^{\circ}$ - $1.5^{\circ}$  con respecto a la superficie de crecimiento, por lo tanto es más deseable rotar la muestra azimutalmente alrededor de la dirección normal a la superficie. El patrón RHEED se observa en una pantalla de fluorescencia el cual

puede ser grabado con una cámara en el exterior. La intensidad y el perfil de los puntos o líneas de difracción se analizan posteriormente.

La llamada construcción de Ewald se usa frecuentemente para la comprensión de los fenómenos de difracción.  $K_0$  es la dirección de la onda de electrones incidentes, como nos limitamos a la dispersión elástica, las ondas difractadas como  $K_1$  y  $K_2$  tienen la misma magnitud que  $K_0$  (Figura 3), y al salir del mismo origen que  $K_0$ , estos vectores terminan en una esfera de radio  $|K_0|$ , a esto se le llama esfera de Ewald. Si se supone que la muestra tiene átomos equidistantes a lo largo del haz de incidencia, la transformada de Fourier de esta fila de átomos es una serie de planos equidistantes perpendiculares a la fila<sup>20,22</sup>.

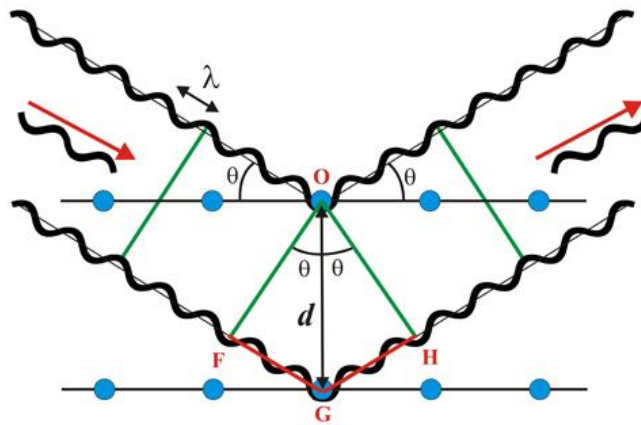


**Figura 3.** Esfera de Ewald, representación del espacio real y recíproco.

### 3.3 Difracción de Rayos X.

Para explorar la estructura del cristal se requiere de ondas que interactúen con los átomos y que tengan una longitud de onda comparable con el espacio entre los átomos del cristal, es decir, del orden de Armstrong ( $10^{-10}$ ). Los haces difractados

se encuentran solo en situaciones especiales en las que las reflexiones desde los planos paralelos de átomos interfieren de manera constructiva. Considerando en el cristal una serie de planos atómicos parcialmente reflectantes para radiación con longitud de onda  $\lambda$  y distancias iguales entre los planos con longitud  $d$ , cuando la radiación incide sobre estos planos, la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados desde los planos adyacentes es  $2d \sin \theta$ <sup>23</sup>.

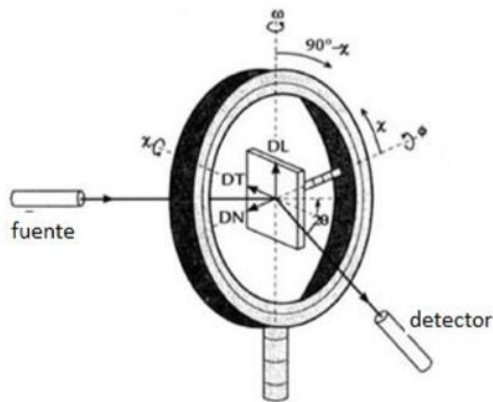


**Figura 4.** Representación gráfica de la ley de Bragg.

El refuerzo de la radiación reflejada desde los planos sucesivos ocurrirá cuando la diferencia de trayectoria es un número entero  $n$  de la longitud de onda, la condición para una reflexión constructiva es que:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Esta es la ley de Bragg, si se cumple esta ley al incidir rayos X sobre las películas delgadas, obtendremos un patrón de difracción de rayos X del cual podemos obtener: Espacio interplanar, fase cristalina, determinar porcentaje de fases cristalinas, identificación cualitativa de los compuestos. En la figura 4<sup>24</sup> se muestra un esquema de la ley de Bragg y en la figura 5<sup>25</sup> se muestra un esquema de un difractómetro de rayos X.



*Figura 5. Esquema de un goniómetro de un sistema XRD.*

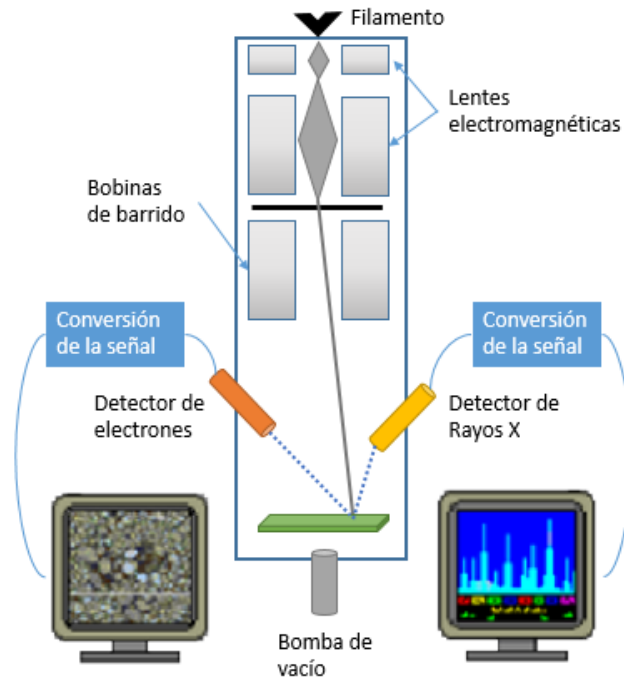
### **3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

El Microscopio electrónico de barrido o SEM, es una técnica de microscopia que utiliza un haz de electrones, a diferencia de los microscopios ópticos que utilizan un haz de luz, para formar una imagen de muchos tipos de objetos a escalas micrométricas y nanométricas. Este instrumento permite la caracterización de superficies de muestras y objetos en tres dimensiones, ya sean orgánicos o inorgánicos. Además tiene una profundidad de campo amplia lo que hace que obtengamos imágenes superficiales de una gran área.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Las muestras no requieren mucha preparación, es necesario que sean sólidas y conductoras. Si la muestra no es conductora, pueden recubrirse con un material conductor, típicamente oro, y si las muestras no pueden recubrirse se deben trabajar a bajo vacío.





**Figura 6.** Diagrama de componentes de un microscopio electrónico de barrido.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra<sup>24</sup>.

Un microscopio electrónico de barrido tiene sus componentes principales en la llamada "columna de electrones", como se muestra el esquema en la figura 6. En esta estructura se encuentran los siguientes:

- 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. Además, 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.

En el esquema de la figura 6 se han dibujado dos detectores. Uno, el de electrones secundarios, que son los electrones arrancados 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.

### **3.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM).**

La técnica de caracterización AFM proporciona un perfil 2D/3D de la superficie de una muestra a microescala y nanoescala. Una punta sujeta a un cantiléver flexible hace un barrido sobre una muestra tocando suavemente la superficie y registra la fuerza entre ellas. La cantidad de fuerza entre la punta y la superficie depende de la distancia entre ambas y de la constante de resorte del cantiléver, esta fuerza se puede describir usando la ley de Hooke:

$$F = -kx$$

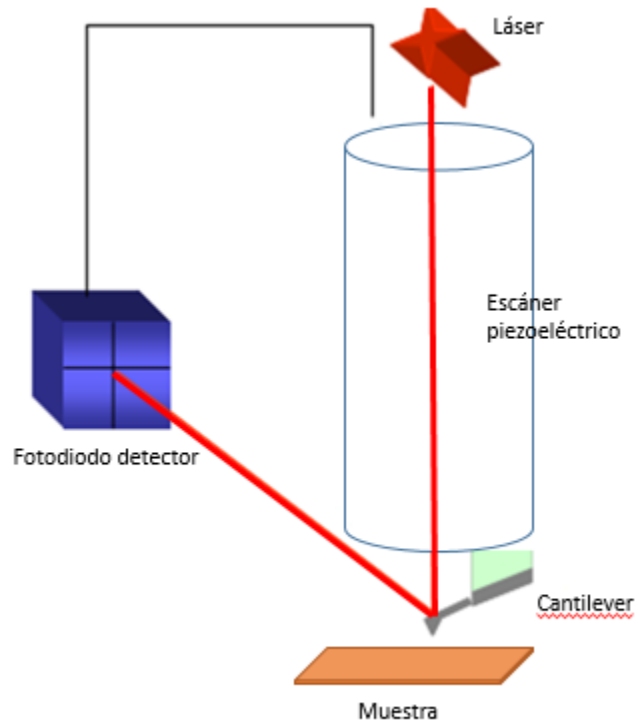
Donde  $F$  es la fuerza,  $k$  es una constante de resorte del cantiléver y  $x$  es la deflexión del cantiléver.

Las puntas están hechas típicamente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{Si}$  y pueden ser recubiertas con otros materiales para aplicaciones adicionales o aumento de resolución en las imágenes obtenidas.

El movimiento de la punta a través de la superficie se controla utilizando un circuito de retroalimentación (feedback loop) y escáneres piezoeléctricos. La deflexión de la sonda generalmente se mide mediante un “rebote del haz” de un láser, el diodo láser incide y “rebota” en la parte posterior del cantiléver hacia un fotodiodo detector sensible a la posición, el detector mide la deflexión del cantiléver durante el escaneo y genera un mapa topográfico de la superficie, figura 7.

Durante el contacto con la muestra, la sonda experimenta fuerzas repulsivas de Van der Waals, esto conduce a la deflexión del cantiléver antes mencionado. A medida que la punta se aleja de la superficie, las fuerzas atractivas de Van der Waals son las dominantes. Esto nos proporciona distintos modos de operación, específicamente los siguientes tres:

- 1) Modo contacto,  $<0.5$  nm de separación punta-superficie.
- 2) Modo intermitente o semicontacto, 0.5-2 nm de separación punta-superficie.
- 3) Modo no-contacto, 0.1-10 nm de separación punta-superficie.



**Figura 7.** Esquema de los componentes principales de un microscopio de fuerza atómica.

# Capítulo 4. Teórico: Nanoindentación.

## **4.1 Contacto elástico.**

## **4.2 Contacto elástico plástico.**

## **4.3 Teoría de dureza.**

## **4.4 Pruebas de nanoindentación.**

### **4.4.1 Tipos de Indentador.**

### **4.4.2 Indentador tipo Berkovich.**

### **4.4.3 Otros Indentadores.**

## **4.5 Curvas de carga desplazamiento.**

## **4.6 Factores que afectan la nanoindentación.**

## **4.7 Análisis de datos: Método de Oliver-Pharr.**

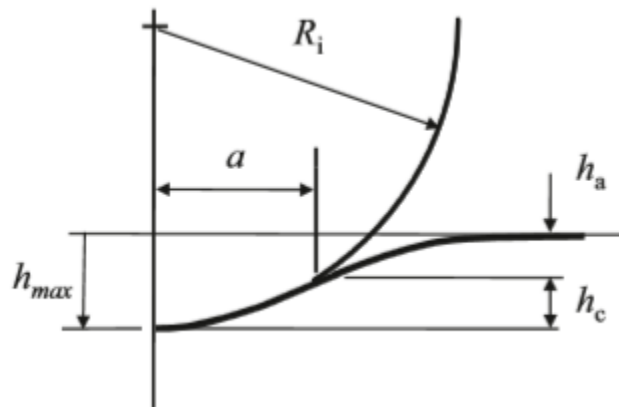
El principal propósito de las pruebas de nanoindentación es extraer el módulo de elasticidad y dureza de un material a partir de las lecturas experimentales de la carga del Indentador y la profundidad de penetración.

Estas lecturas dan una medida indirecta del área de contacto a la carga máxima, de donde puede ser estimada la presión de contacto y por lo tanto la dureza.

La validez de los resultados depende del procedimiento de análisis usado para procesar los datos, así que no sólo basta con obtener las propiedades mecánicas sino identificar errores sistemáticos en este tipo de pruebas y así poder obtener resultados con el mínimo error.

## 4.1 Contacto elástico.

Las tensiones y desviaciones que surgen del contacto entre dos sólidos elásticos son de particular interés para aquellos que realizan pruebas de Indentación. El mecanismo más conocido es el contacto entre una esfera rígida y una superficie plana, como se muestra en la figura 8.



**Figura 8.** Diagrama de contacto entre un Indentador esférico y una superficie plana.

En las pruebas de nanoindentación, los tipos más comunes de indentadores son los indentadores esféricos, donde la ecuación de Hertz aplica directamente o indentadores piramidales, los más comunes son Vickers (4 lados) y Berkovich (3

lados). En las pruebas de nanoindentación, los indentadores piramidales son generalmente tratados como indentadores cónicos con un ángulo cónico que proporciona la misma área a la profundidad relacionada con el indentador en cuestión.<sup>26</sup>

Un importante resultado de estas ecuaciones ocurre cuando la derivada de la fuerza con respecto a la profundidad es tomada. Esta cantidad  $dP/dh$ , es referida como “contact stiffness” o rigidez<sup>26,27</sup>. Por ejemplo, en el caso del Indentador cónico:

$$\frac{dP}{dh} = 2 \left[ \frac{2}{\pi} E^* \tan \alpha \right] h \quad (4.1)$$

$$\frac{dP}{dh} = 2E^* a \quad (4.2)$$

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (4.3)$$

Se ha demostrado que estas ecuaciones aplican para el contacto elástico con cualquier indentador “axisimétrico” con perfil suave y forma las bases del análisis en pruebas de nanoindentación donde la rigidez es evaluada al inicio de la descarga.<sup>26</sup>

## 4.2 Contacto Elástico-Plástico.

Las pruebas de nanoindentación en muchos materiales dan como resultado una deformación elástica y plástica del material de la muestra. En los materiales frágiles, la deformación plástica ocurre con mayor frecuencia con Indentadores puntiagudos.

El significado de la dureza ha sido objeto de considerable atención por parte de científicos e ingenieros desde principios del siglo XVIII. Se consideró desde el principio que la dureza indicaba una resistencia a la penetración o deformación permanente. Se descubrió que los primeros métodos de medición de la dureza,

como el raspado, implican demasiadas variables para proporcionar los medios para una definición científica de la dureza.

Las pruebas de Indentación estática que involucran indentadores esféricos o cónicos se usaron por primera vez como base para las teorías de la dureza, ya que el número de variables se redujo a un nivel manejable.

La dureza del material está íntimamente relacionada con la presión media de contacto  $P_m$  debajo del penetrador en una condición limitante de compresión. La respuesta de tensión-deformación de la Indentación de un sólido elástico-plástico generalmente se puede dividir en tres regímenes, que dependen de la tensión de deformación de compresión uniaxial y del material.

La medición de la dureza utilizando una técnica de indentación generalmente se realiza en una condición de una zona de plástico completamente desarrollada, ya que es dentro de esta región de la respuesta que la presión de contacto promedio generalmente se vuelve independiente de la carga y depende sólo de la respuesta del material.<sup>11</sup>

Existen varias definiciones de dureza, la más comúnmente utilizada para las pruebas de nanoindentación es la dureza Meyer que corresponde a la presión media de contacto a plena carga y está dada por<sup>26,28</sup>:

$$H = \frac{P}{A} \quad (4.4)$$

Donde A es el área proyectada de contacto, H la dureza y P la carga o fuerza.



### **4.3 Teoría de dureza.**

Los enfoques teóricos de la dureza generalmente se pueden clasificar de acuerdo con las características del penetrador y la respuesta del material de la muestra.

Los modelos describen de diversas maneras las respuestas del material en términos de líneas de deslizamiento, desplazamiento elástico-plástico y compresiones radiales. En el caso de las indentaciones cónicas, generalmente se observa un flujo ascendente sustancial y dado que las deformaciones elásticas son, por lo tanto, insignificantes en comparación con las deformaciones plásticas, se puede considerar que la muestra es rígida-plástica.

Un mecanismo de corte está involucrado y se forman nuevas superficies debajo del penetrador a medida que el volumen desplazado por el penetrador es acomodado por el flujo ascendente del material deformado plásticamente.

La prueba de dureza es una herramienta útil para la evaluación de las propiedades mecánicas de materiales, el control de calidad de los procesos de fabricación y en el trabajo de investigación y desarrollo. Da una indicación de las propiedades mecánicas de un material, como resistencia al desgaste, ductilidad y control general del material.<sup>26</sup>

### **4.4 Pruebas de Nanoindentación.**

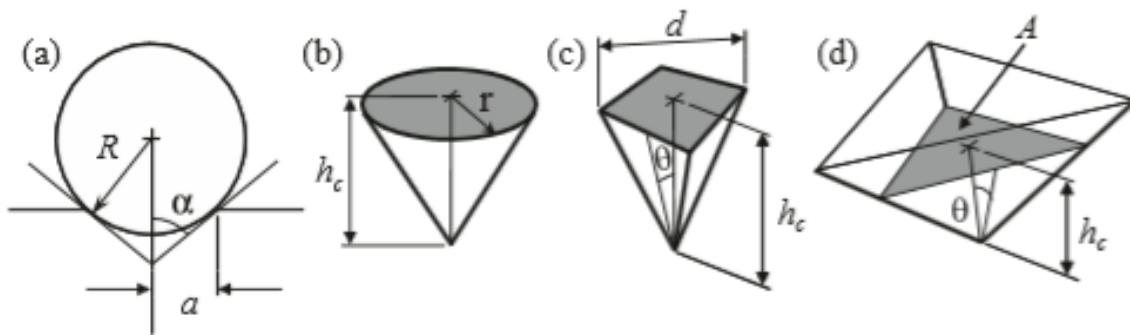
Una prueba típica de indentación involucra la medida del tamaño de la impresión dejada sobre la muestra en función de la carga de indentación. Para las pruebas de nanoindentación, la medida del área de la impresión puede ser un problema si se quiere obtener por medios ópticos ya que son muy pequeñas, menor a unas cuantas micras. Por lo tanto la técnica de nanoindentación provee un método en el cual la profundidad de penetración sobre la superficie de una muestra es obtenida conforme se aplica una carga al Indentador obteniendo las curvas de carga-desplazamiento, conociendo la geometría del indentador se puede determinar el

área de contacto para posteriormente obtener los valores de dureza y elasticidad aplicando un método de análisis adecuado.

#### 4.4.1 Tipos de Indentador.

Las pruebas de nanoindentación generalmente se hacen con indentadores esféricos o piramidales. Entre los piramidales tenemos los tipo Vicker, Berkovich, Knoop y Cube corner. Cada una tiene propiedades de forma diferentes, y existen equivalencias entre ellas al momento de calcular el área proyectada. También cuentan con ventajas diferentes a considerar, dependiendo de la propiedad que se quiere obtener en la prueba.

Los indentadores se pueden clasificar en dos categorías: agudo o despuntado. Sin embargo, el criterio con el que un indentador es clasificado es objeto de discusión. Aunque en términos generales, los indentadores esféricos se denominan despuntados, los cónicos y piramidales son agudos. La figura 9 muestra los diferentes tipos de puntas.<sup>11,12,26</sup>



**Figura 9.** Indentadores y sus parámetros, (a) esférico, (b) cónico, (c) Vickers, (d) Berkovich.<sup>26</sup>

#### 4.4.2 Indentador tipo Berkovich.

El uso del Indentador de tipo Berkovich es conveniente ya que provee una situación más realista en aplicaciones además de generar una presión local más alta a cargas similares comparada a otros indentadores<sup>28</sup>. Se utiliza más frecuente para las pruebas de nanoindentación por que se adapta fácilmente en un punto más nítido que el Indentador de Vickers, esto provee un mejor control en el proceso de Indentación. El área de contacto para una punta de Berkovich se determina a partir de la penetración de contacto:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (4.5)$$

Donde  $\theta=65.27^\circ$  dando como resultado:

$$A \approx 24.5h_c^2 \quad (4.6)$$

El Indentador de Berkovich fue diseñado para obtener la misma área proyectada a la profundidad de Indentación que una punta de Vickers, pero con la ventaja mencionada anteriormente.<sup>26</sup>

#### 4.4.3 Otros Indentadores.

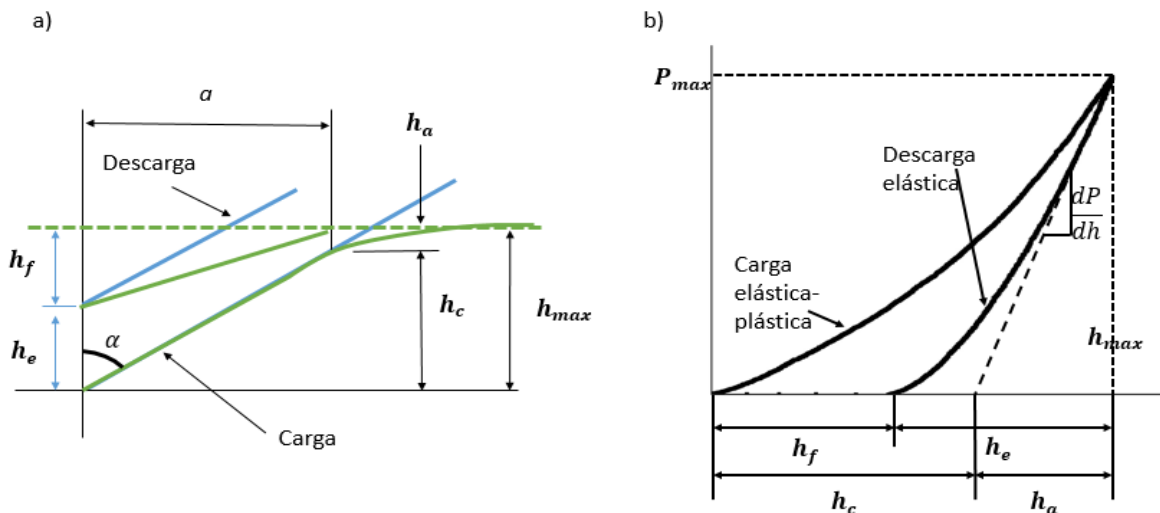
Para un Indentador piramidal de diamante tipo Vickers, se obtiene la dureza de diamante Vickers "VDH", el cual es aproximadamente 7% menor que la dureza obtenida por Berkovich, debido a su geometría de 4 lados. En el caso del Indentador "Cube corner" al tener ángulos de cara más agudos que Berkovich o Vickers, es conveniente para generar grietas o fracturas y el estudio de estas, a pesar de sus ángulos agudos también es posible hacer pruebas de nanoindentación de manera normal y la expresión para su área proyectada es la misma que para Berkovich sólo que con un ángulo de  $\theta=35.26^\circ$ . El Indentador de Knoop es similar al de Vickers sólo que con longitud de caras desiguales, dando como resultado una diagonal aproximadamente 7 veces mayor que la diagonal más corta, es útil para el estudio

de materiales muy duros aunque también tiene su propia escala de dureza “KHN” (Knoop hardness number).

El indentador esférico se utilizó originalmente para calcular la dureza “Meyer” H, y el Indentador de Vickers se desarrolló para tener un área de contacto similar al Indentador esférico.<sup>26</sup>

## 4.5 Curvas de carga-desplazamiento

En una prueba típica de nanoindentación, la fuerza y la profundidad de penetración son grabadas a la vez que la carga es aplicada de cero a algún máximo y del máximo a cero nuevamente. Si ocurre una deformación plástica se formará una impresión residual sobre la muestra, el tamaño del área de la impresión se obtiene a partir de los datos de profundidad a la carga máxima junto con la geometría conocida del indentador, a partir de estos datos se obtiene la dureza. Al remover la carga del indentador, el material tiende a recuperarse pero no lo logra del todo debido a la deformación plástica que se generó, sin embargo si ocurre un grado de recuperación elástica, el análisis de la respuesta inicial de la descarga elástica provee los datos para estimar el módulo de Young.<sup>12,26</sup>



**Figura 10.** (a) Esquema de un indentador cónico al momento de la carga y la descarga. (b) Curva típica de carga-desplazamiento obtenida en pruebas de nanoindentación.

La figura 10 (b) muestra una curva típica obtenida por casi cualquier indentador, los valores de dureza y elasticidad se obtienen del análisis de los datos experimentales de carga y desplazamiento, pero también dependen de las correcciones necesarias aplicadas a los datos y observaciones a las curvas de carga-desplazamiento. El módulo se determina a partir de la pendiente de la curva al iniciar la descarga desde el máximo obteniendo la siguiente ecuación:

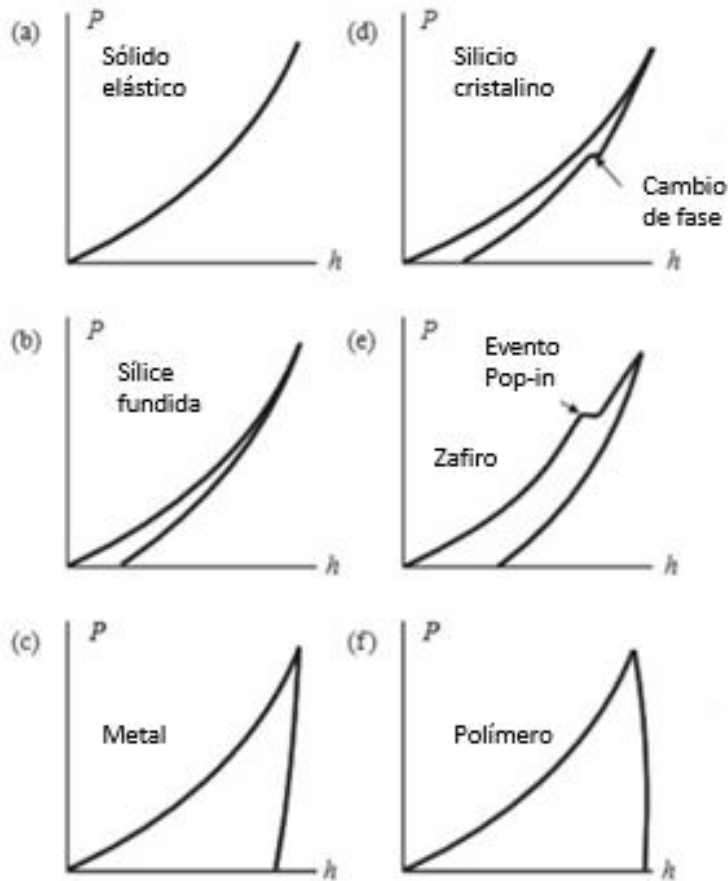
$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (4.7)$$

Donde el módulo se expresa como  $E^*$ ,  $A$  es el área de contacto y  $dP/dh$  es la pendiente de la curva también conocido como “Stiffness” (rigidez).

La dureza es calculada a partir de la carga máxima de Indentación dividida por el área proyectada.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.8)$$

El análisis de la figura 10 (a) nos permite conocer el valor de  $h_c$  el cual es utilizado para determinar el valor del área de contacto. Además de los datos que pueden obtenerse como se ve en la figura 10, la forma de las curvas de carga-desplazamiento también son una fuente de información valiosa, ya que eventos no lineales nos sirven para determinar si hay cambios de fase, grietas o delaminación de la muestra. En la figura 11 se observan diversos fenómenos que se pueden encontrar en las curvas de carga-desplazamiento.



**Figura 11.** Ejemplos de las curvas de carga-desplazamiento para diferentes materiales. (a) Sólido elástico, (b) sólido frágil, (c) sólido dúctil, (d) sólido cristalino, (e) sólido frágil con fractura durante la carga, (f) polímero.

#### 4.5.1 Modos de deformación.

Se consideran cuatro modos de deformación mecánica.

Elástica: Es independiente del tiempo y la velocidad, instantáneamente reversible y no tienen un límite o umbral detectable.

Plástica: Esta deformación si tiene un umbral detectable, suelen observarse a cargas muy pequeñas como una discontinuidad en las curvas de carga-desplazamiento. Es irreversible, independiente del tiempo y la velocidad, o poco

dependiente del tiempo o de la velocidad. Implica defectos extremadamente pequeños a nivel atómico y generalmente no reduce la rigidez de la muestra, por lo tanto, tampoco cambia el módulo de elasticidad.

Viscosa: La deformación viscosa es dependiente del tiempo e irreversible, al igual que la deformación elástica, no tiene umbral detectable.

Fractura: Al igual que la deformación plástica, tiene umbral detectable, aunque este se observa como una discontinuidad cercana a la carga máxima en las curvas de carga-desplazamiento. Es irreversible, independiente del tiempo y la velocidad, o poco dependiente del tiempo o de la velocidad. Este modo si cambia el módulo elástico al crear nuevas superficies y este defecto macroscópico reduce la rigidez.<sup>29,30</sup>

## **4.6 Factores que afectan la nanoindentación.**

En las pruebas de nanoindentación obtenemos la carga máxima y la penetración de contacto entre el indentador y la muestra, así como las curvas de carga-desplazamiento que posteriormente son analizados, pero en la práctica de este procedimiento se pueden presentar diversos factores que podrían afectar los resultados. Errores que se generan tanto en el equipo, como una mala calibración, compensación en la medida de la profundidad, incluso cambios climáticos y forma no ideal del indentador. Además también hay condiciones o propiedades en la muestra que pueden generar grandes errores al momento de determinar la dureza y elasticidad, como la rugosidad, “indentation size effect” (ISE), el apilamiento y hundimiento de la muestra.<sup>31-33</sup>

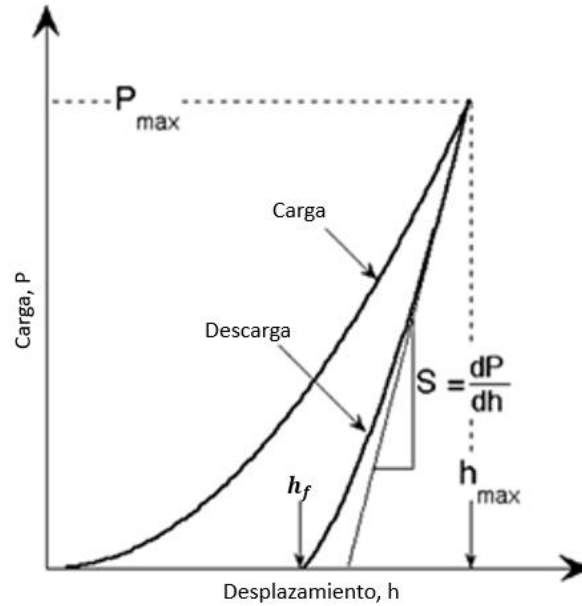
## 4.7 Análisis de datos: Método de Oliver-Pharr.<sup>28</sup>

El método de Oliver-Pharr fue introducido en 1992 para obtener dureza y módulo elástico mediante técnicas de Indentación instrumentada pero fue adoptado para la caracterización de materiales a escalas pequeñas o películas delgadas debido a que las propiedades mecánicas se puede obtener de la medición de la carga y profundidad sin necesidad de obtener una imagen de la marca o impresión sobre la muestra después de hacer una Indentación.

El método fue revisado, mejorado y corregido en el 2002. A continuación se revisan los principios básicos y las consideraciones que se tomaron para este trabajo.

El método fue desarrollado para medir la dureza y módulo de elasticidad a partir de los datos de carga-desplazamiento obtenidos durante un ciclo de carga y descarga. En la figura 12 podemos ver una curva típica de carga-desplazamiento obtenida con una punta de Berkovich donde P designa la carga y h es el desplazamiento relativo a la superficie inicial. Se supone que la deformación durante la carga es de naturaleza elástica-plástica a medida que se forma una impresión de dureza permanente, durante la descarga se supone que sólo se tiene una recuperación elástica y es esta naturaleza elástica de la curva lo que facilita el análisis. Hay tres cantidades importantes que se pueden obtener en las curvas de P-h, estos son la carga máxima  $P_{max}$ , el desplazamiento máximo  $h_{max}$ , la rigidez o Stiffness  $S=dP/dh$  que se define como la pendiente de la descarga inicial, y  $h_f$  que es la penetración final después de completar la descarga. La precisión de la medida de las propiedades mecánicas depende de que tan bien se midan estos parámetros experimentalmente.



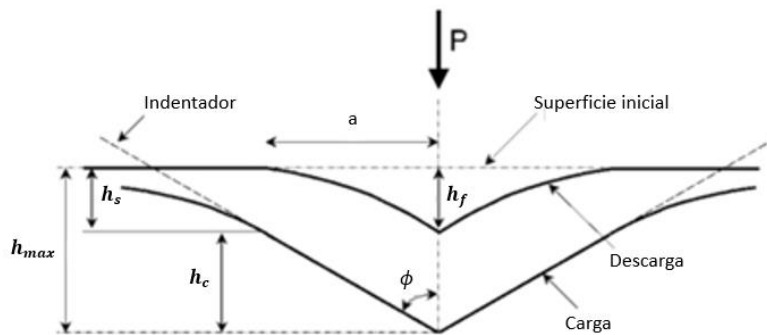


**Figura 12.** Curva típica de carga-desplazamiento.

La curva de descarga por lo general es curvada y se aproximan bastante bien con la relación de ley de potencia:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (4.9)$$

Donde  $\alpha$  y  $m$  son constantes de ajuste,  $m$  toma valores entre  $1.2 < m < 1.6$ .



**Figura 13.** Esquema de un proceso de carga-descarga mostrando los parámetros característicos de la geometría cónica.

El procedimiento exacto en este método se basa en el proceso de descarga como se muestra en la figura 13, El comportamiento de la descarga y tomando

consideraciones geométricos de contacto donde ocurre un hundimiento, muestran que este hundimiento puede medirse y así obtener la penetración de contacto, el hundimiento denominado  $h_s$  puede obtenerse por:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4.10)$$

Donde  $\epsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador. Para el caso del indentador de Berkovich este es  $\epsilon=0.75$ . Siguiendo con la figura 13, se observa que el contacto entre el Indentador y la muestra es:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4.11)$$

Entonces hay una función de área que describe el área proyectada o transversal a cierta distancia desde la punta del Indentador. El área de contacto se describe por:

$$A = F(h_c) \quad (4.12)$$

La función de área debe calibrarse bien mediante mediciones independientes para tener en cuenta la desviación de la geometría no-lineal del Indentador, estas desviaciones se generan en la punta del indentador ya que inevitablemente tiende a redondearse. Una vez que se tiene el área de contacto, la dureza se determina mediante:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.8)$$

El módulo de elasticidad se deduce a partir de su relación con el área de contacto y la rigidez de descarga a través de:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (4.13)$$

Donde  $E_{\text{eff}}$  es el módulo elástico efectivo definido como

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4.14)$$

Donde  $E$  y  $\nu$  son el módulo de Young y la razón de Poisson de la muestra, respectivamente,  $E_i$  y  $\nu_i$  son la elasticidad y la razón de Poisson del indentador. El módulo elástico efectivo se define por el hecho de que el desplazamiento elástico ocurre tanto en el indentador como en la muestra.

El refinamiento del método propuesto por Oliver-Pharr toma en cuenta factores que afectan la medición como el “amontonamiento”, rugosidad de la muestra o desviaciones de la forma del indentador, pero todo esto se consideró al momento de hacer las pruebas experimentales y se siguió trabajando con el método original descrito.

---

## *SEGUNDA PARTE*

---

# Capítulo 5. Experimental. Crecimiento de las películas.

## **5.1 Capa GaN Buffer.**

## **5.2 Crecimiento de la capa InGaN/GaN.**

## **5.3 Caracterización y resultados.**

En esta sección se describe el crecimiento de las películas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , todas en fase cúbica, y la caracterización con los distintos métodos antes descritos como antecedente a las pruebas de indentación. Mediante la técnica de epitaxia por haces moleculares asistido por plasma (PAMBE) se lograron sintetizar seis películas delgadas de InGaN en todo el rango de concentraciones, desde 0% de In (GaN) hasta 100% de In (InN), se plantearon las condiciones de crecimiento para estas películas a partir del desarrollo por el Dr. Compeán.<sup>7</sup>

Las condiciones de temperatura del Galio, Indio, y el sustrato, así como el tiempo de crecimiento, se variaron para obtener la concentración de In deseado así como un espesor adecuado para las pruebas de nanoindentación, los crecimientos se hicieron sobre sustratos de MgO(100) previamente sometido a una limpieza química para garantizar su alta limpidez superficial.

## **5.1 Capa GaN buffer.**

El crecimiento de la capa GaN buffer o capa colchón tiene una especial importancia al ser la capa sobre las que se crecerán las aleaciones InGaN. Un buen crecimiento de esta capa, que sea controlada, estable y con alta calidad cristalina puede garantizar el éxito en el desarrollo de las capas superiores. Para lograr esto es necesario tener una superficie atómicamente limpia del sustrato MgO (100), este se somete a una limpieza química que consiste en baño ultrasónico del sustrato en el siguiente orden:

- 1) 10 minutos en acetona.
- 2) 10 minutos en alcohol isopropílico.
- 3) 10 minutos en agua desionizada.

Posteriormente el sustrato se inserta en la cámara de crecimiento y se le da un tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos en ultra-alto vacío. Esto para

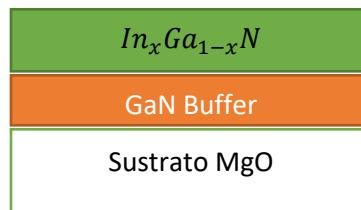
eliminar posibles residuos, impureza u óxidos que se puedan formar en la superficie y así evitar defectos cristalinos.

El siguiente paso es aplicar un flujo de plasma de nitrógeno al sustrato, esto para facilitar la sustitución de los átomos en el crecimiento ya que obtenemos una superficie de MgO nitrogenada, la temperatura del sustrato se cambia a 720 °C para facilitar la desorción de los átomos.

Por último se fijaron las condiciones de crecimiento para el GaN/MgO (100), manteniendo un flujo de nitrógeno constante con una razón de 1.15 centímetros cúbicos estándar por minuto y una potencia de radiofrecuencia de 200 W, la temperatura de la celda de Galio se varió de 1000° a 1015° C y la temperatura del sustrato se mantuvo a 720. El tiempo del crecimiento para la capa buffer fue de 30 minutos en todas las películas de InGaN/GaN, y fue el doble de este tiempo para la película de GaN cúbico que se utilizó en las pruebas de nanoindentación.

## 5.2 Crecimiento de la capa InGaN/GaN.

Un crecimiento exitoso que garantice la fase hexagonal de la capa InGaN depende de la calidad con que se crezca la capa GaN buffer sobre el sustrato MgO (100). A partir de las imágenes RHEED se pudo determinar la calidad y estructura cúbica de la capa GaN buffer y sobre estas se crecieron las capas de InGaN con las condiciones de la tabla 2, la estructura de las películas se muestra en la figura14. En el caso del InN el flujo de nitrógeno se mantuvo a 1.3 sccm.



**Figura 14.** Esquema básico de la estructura de las películas InGaN/GaN.

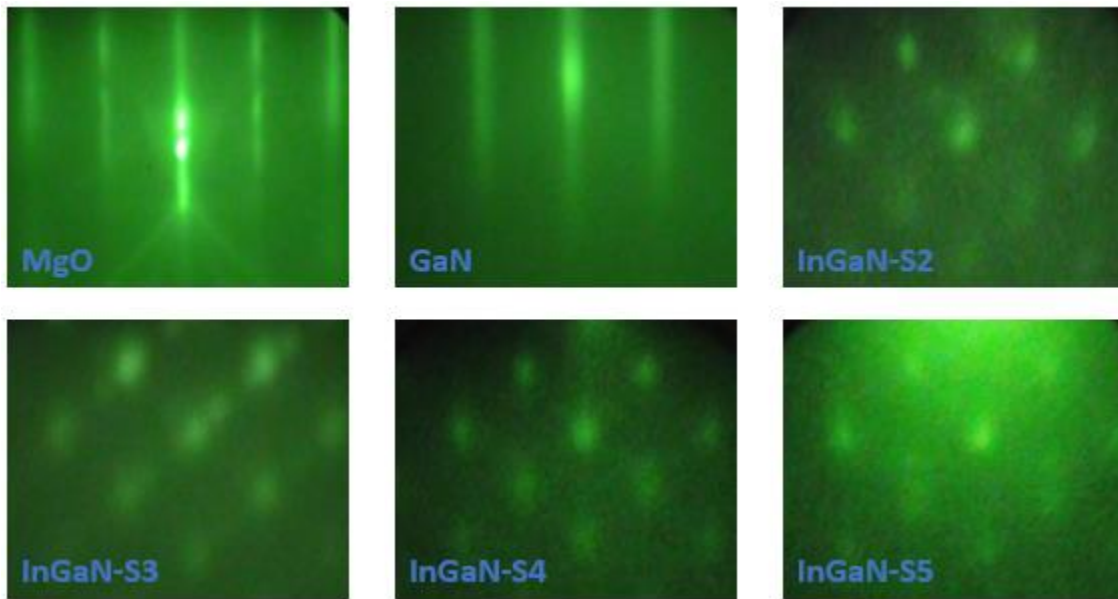
<b>Muestra</b>	<b>Temperatura Ga</b>	<b>Temperatura In</b>	<b>Temperatura H</b>
	°C	°C	°C
<b>GaN</b>	1007	-	720
<b>InN</b>	-	840	500
<b>InGaN-S2</b>	934	755	610
<b>InGaN-S3</b>	880	780	600
<b>InGaN-S4</b>	916	765	600
<b>InGaN-S5</b>	940	750	613

*Tabla 2. Temperaturas de crecimiento para cada una de las muestras.*

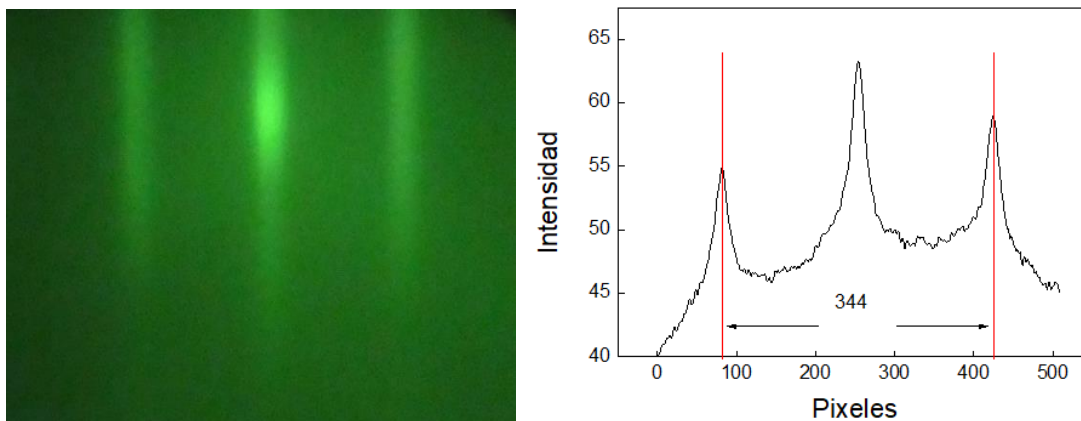
### **5.3 Caracterización y resultados.**

Las películas fueron caracterizadas mediante RHEED, XRD, SEM y AFM para conocer sus características de calidad cristalina, fase cristalina, parámetro de red, espesor y rugosidad.

Las muestras fueron caracterizadas in-situ con la técnica RHEED, posteriormente se hizo el análisis de las imágenes obtenidas para obtener el parámetro de red de cada muestra. Se obtiene un perfil de intensidad para cada patrón RHEED y se mide la distancia entre las barras del azimuth, tomando como referencia la distancia entre las barras del perfil de intensidad del MgO y sabiendo que su parámetro de red es de 0.4212 nm, se puede calcular el parámetro de red de cada muestra. En la figura 15 se muestran los patrones RHEED al final de cada crecimiento, y en la figura 16 se muestra un patrón RHEED del GaN con su respectivo perfil de intensidad.



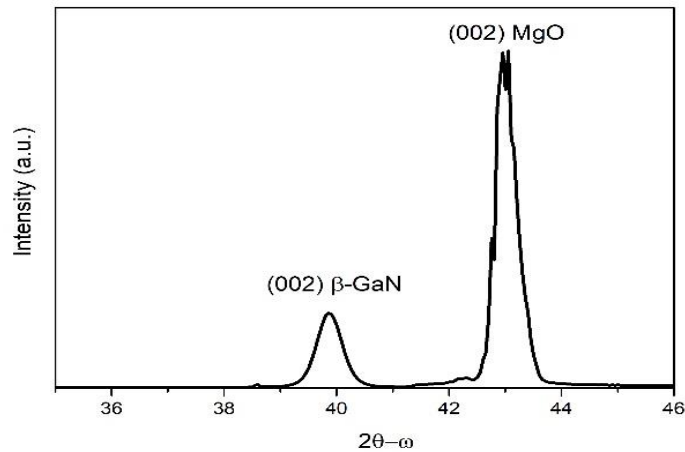
**Figura 15.** Patrones RHEED para las muestras de MgO, GaN e InGaN.



**Figura 16.** Patrón RHEED de la muestra GaN cúbica y su perfil de intensidad.

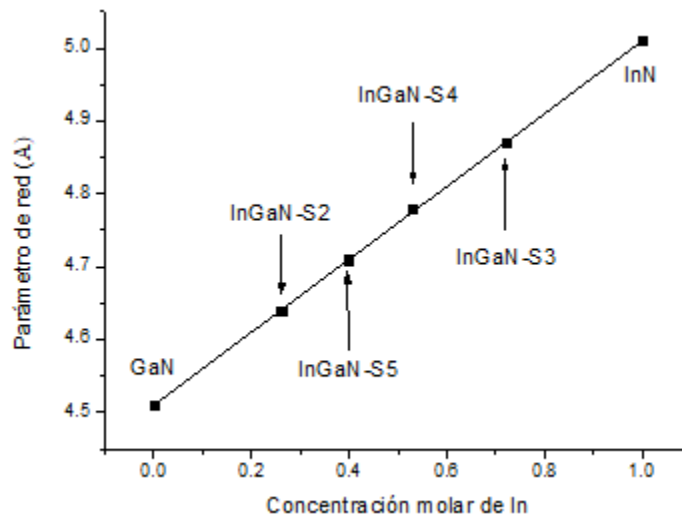
Los picos de intensidad obtenidos por medio de XRD muestran una fase cúbica evidente para la muestra de GaN, mientras que para las muestras de InGaN no estaba bien definido su pico de difracción, debido a que a mayor porcentaje molar de indio su pico de difracción se encuentra más cerca al pico del sustrato. Como se observa en la figura 17, el pico en  $2\theta=40.3$  correspondiente al sustrato MgO muestra algo de ruido y afectó la definición de los picos de InGaN, a pesar de esto no se observan picos correspondientes para la fase hexagonal.





**Figura 17.** Curva de difracción de la muestra GaN obtenida por XRD.

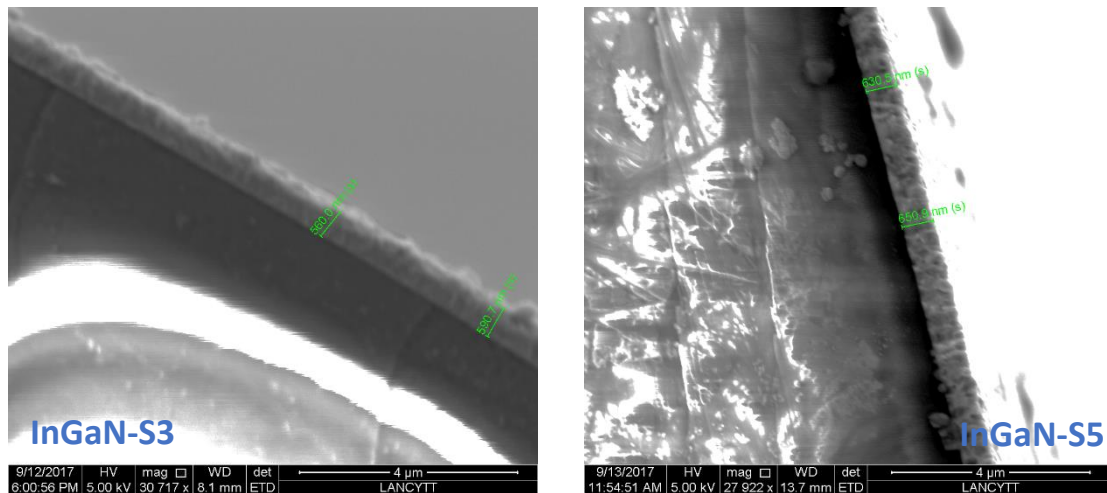
Utilizando los resultados del parámetro de red a partir de los patrones RHEED, se calculó el porcentaje molar de In en las películas de InGaN. El gráfico de la figura 18 nos sirve para determinar el porcentaje de indio incorporado en las películas de InGaN, teniendo en el eje Y el parámetro de red y en el eje X la fracción molar, donde 4.5 Å corresponde a 0% de In y 5.01 Å corresponde a 100% de In, a esta técnica se le conoce como ley de Vegard.



**Figura 18.** Ley de Vegard. Parámetro de red vs concentración molar de In.

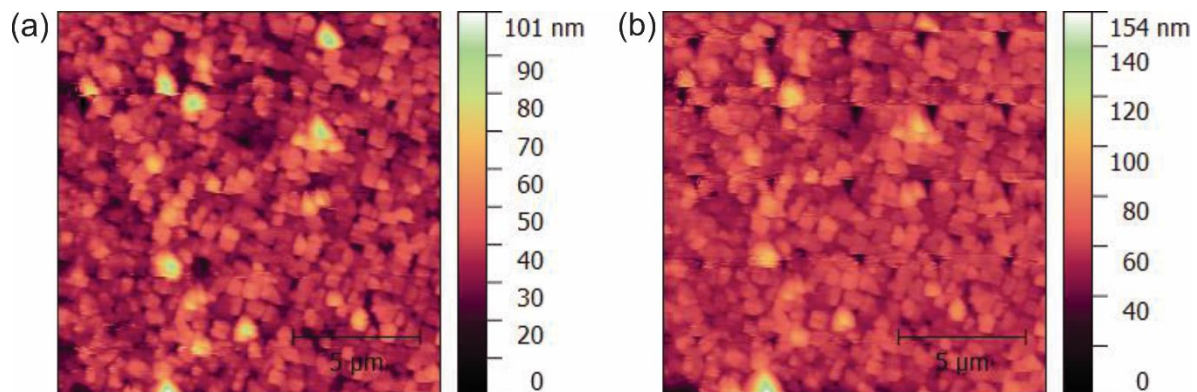
Las imágenes obtenidas por medio de SEM se muestran en la figura 19. Estas imágenes fueron tomadas de perfil a cada muestra para determinar el grosor de cada película. A pesar de tener una estimación de la razón de crecimiento, las

imágenes SEM ayudaron a corroborar la información y obtener un valor más aproximado del grosor real. La importancia del espesor de las películas se debe a que debemos evitar una influencia del sustrato que afecten la determinación del módulo y dureza. Así que conocer el espesor de las películas nos ayuda a fijar la profundidad de penetración en cada película.



**Figura 19.** Imágenes SEM de las películas InGaN-S3 e InGaN-S5.

Por último, las pruebas de AFM sobre las muestras arrojaron imágenes donde se observa la superficie cristalina y fue posible determinar la rugosidad de cada película. Esto se realiza previo a las pruebas de nanoindentación, una rugosidad alta puede implicar altos errores en los resultados de nanoindentación. La figura 20 muestra imágenes AFM de la película de GaN antes y después de la prueba de nanoindentación. En la tabla 3 se muestran las propiedades para cada muestra.



**Figura 20.** (a) Imagen AFM de la muestra GaN, (b) imagen AFM de la muestra GaN después de la prueba de nanoindentación.

Muestra	Concentración In	Rugosidad (nm)	Espesor	Parámetro de red
MgO (Sustrato)	-	6.25		4.213 Å
GaN	0%	4.85	700 nm	4.51 Å
InGaN-S2	27%	2.52	450	4.64 Å
InGaN-S5	39.7%	7.91	300	4.71 Å
InGaN-S4	50%	1.14	270	4.78 Å
InGaN-S3	72%	1.97	230	4.87 Å
InN	100%	7.42	184 nm	5.01 Å

**Tabla 3.** Propiedades de las películas de GaN, InGaN e InN.

# Capítulo 6. Experimental. Pruebas de nanoindentación.

## **6.1 Calibración.**

## **6.2 Montaje experimental.**

## **6.3 Análisis de curvas de carga-desplazamiento.**

## **6.4 Pop-in.**

## **6.5 Análisis de datos**

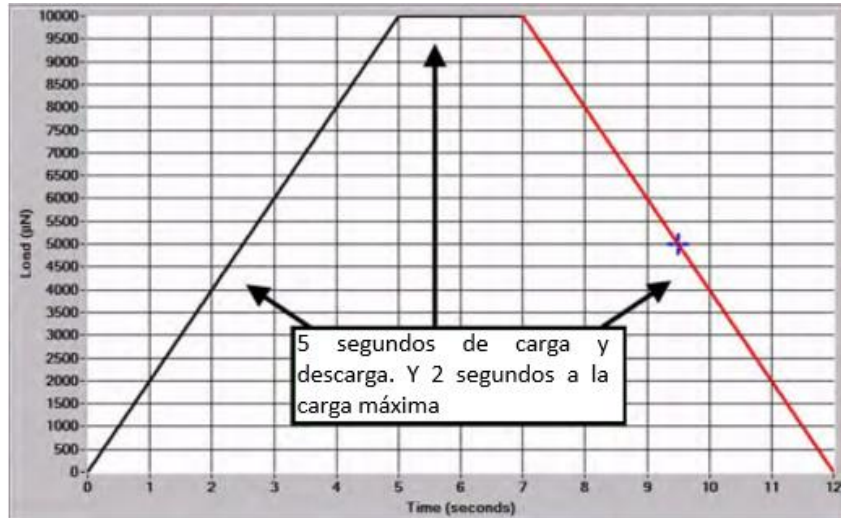
## **6.6 Resultados.**

En este capítulo se describe el proceso experimental de las pruebas de nanoindentación que se realizaron sobre cada una de las muestras. Uno de los parámetros más importantes para garantizar la veracidad de los resultados es la calibración del equipo nanoindentador, la punta al estar en uso tiende a redondearse, lo que resulta en una profundidad de penetración distinta a la que se tendría con un indentador ideal. Así que el primer paso es calibrar de manera eficaz el indentador. Posterior a esto, se listan los detalles del montaje experimental para el proceso de nanoindentación a partir del cual obtendremos las curvas de carga desplazamiento. Se analizan las curvas mencionadas para determinar características empíricas. Y por último se muestra el análisis de los datos mediante la técnica de Oliver- Pharr para obtener los valores de dureza y elasticidad.

## **6.1 Calibración.**

La calibración del indentador ayuda a corregir la forma no ideal de la punta, el radio de la curva del indentador y el embotamiento de este se corrigen con la calibración.

Para realizar la calibración se utiliza una muestra de cuarzo fundido y se realizan múltiples indentaciones (un arreglo de 10x10 indentaciones) variando la carga desde el mínimo permitido hasta el máximo permitido (alrededor de 100 mN). El tiempo de carga es de 5 segundos, después se mantiene la carga máxima durante 2 segundos y posteriormente la descarga dura 5 segundos. La función de carga se muestra en la figura 21.

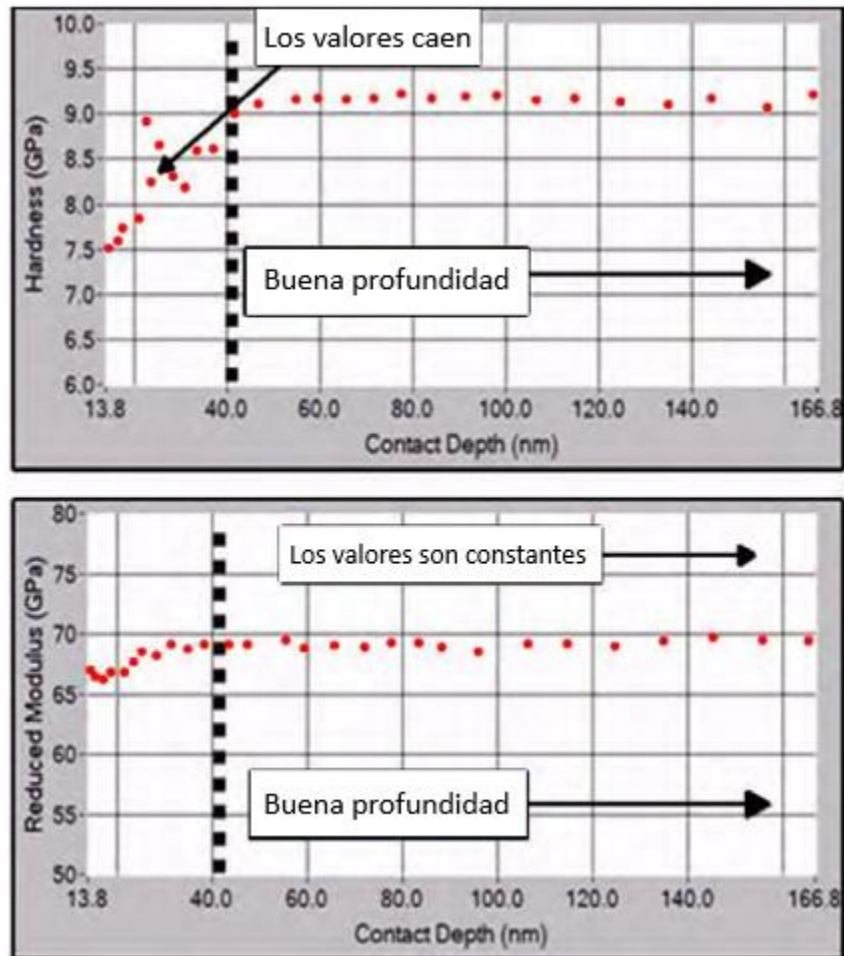


**Figura 21.** Función de carga para la calibración de las pruebas de nanoindentación.

Al terminar el proceso de indentación, se genera y se guarda la nueva función de área, a partir de la ecuación

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16}$$

Donde se introduce el modulo reducido del cuarzo (69.6 GPa) y el coeficiente de un indentador ideal  $C_0=24.5$  para una punta tipo Berkovich, se pueden agregar más coeficientes si es necesario, pero esto generalmente conlleva a tener más ruido en los resultados. Al terminar la calibración podemos obtener unas gráficas como en la figura 22, esto nos indica desde que profundidad mínima es ideal realizar las pruebas. Indentaciones a menor profundidad generalmente no son válidas.



**Figura 22.** Gráficos de la profundidad ideal para las pruebas de nanoindentación después de calibrar la redondez del indentador.

## 6.2 Montaje experimental.

Antes de insertar las muestras en la cámara de Indentación, estas deben montarse rígidamente sobre un disco de acero utilizando cianoacrilato adhesivo o “crystal bond”, cualquier otro pegamento suave no es conveniente para el proceso ya que puede afectar los resultados. Todas las muestras se montaron en el disco utilizando “crystal bond” como se muestra en la figura 23.

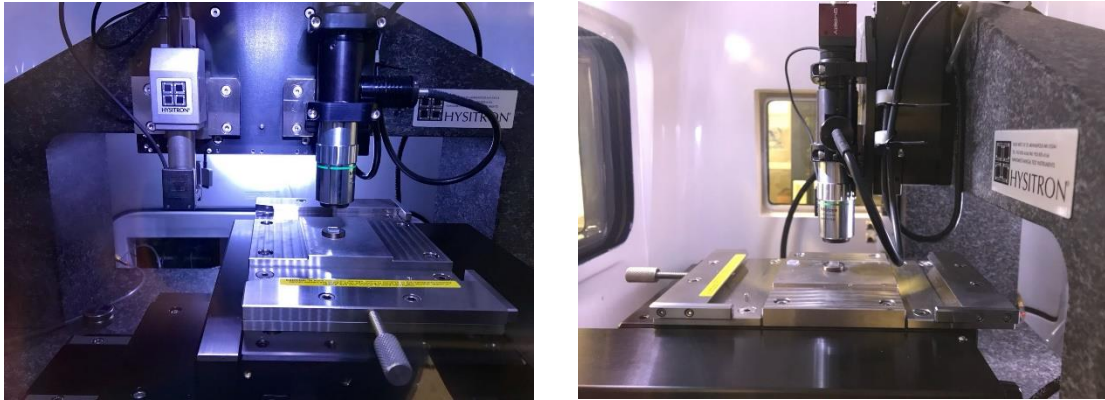


**Figura 23.** Montaje de las películas de GaN, InGaN, InN y el sustrato sobre un disco metálico.

Una vez en la cámara se hicieron varias pruebas preliminares sobre el sustrato MgO y la película de GaN para observar el rango más adecuado para las pruebas. El procedimiento para las pruebas de nanoindentación sobre cada una de las películas fue el siguiente

- Acercamiento del Indentador. Esto se realiza siguiendo los pasos del manual del equipo.
- Se fija el tipo de prueba. Prueba de control de carga.
- Se obtiene una imagen SPM in-situ.
- Se fija el arreglo de 5x5 sobre la imagen SPM obtenida. Cada Indentación se separa 4  $\mu\text{m}$  aproximadamente.
- Las pruebas se realizan a carga variable, desde 10 mN hasta 0.25 mN.
- El tiempo de carga para cada Indentación es de 10 segundos, con 5 segundos para la carga y 5 segundos para la descarga.



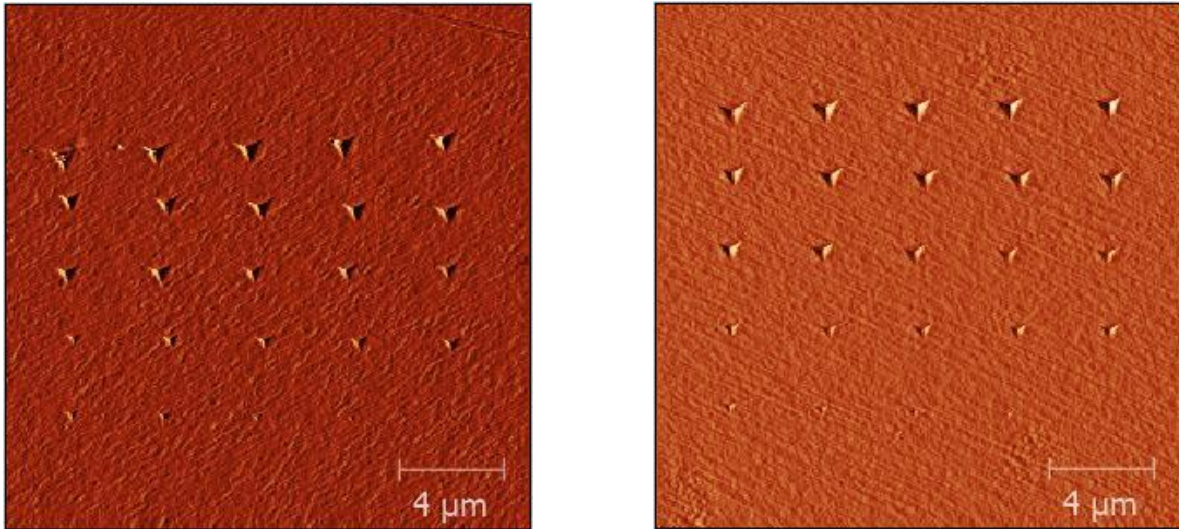


**Figura 24.** Cámara del equipo de nanoindentación.

De este procedimiento se obtienen los siguientes datos para cada una de las indentaciones:

- Curva de carga-desplazamiento.
- Penetración de contacto,  $h_c$  (nm).
- Carga máxima,  $P_{max}$  ( $\mu\text{N}$ ).
- Rigidez de contacto (Stiffness),  $S$  ( $\mu\text{N}/\text{nm}$ ).
- Área de contacto,  $A$  ( $\text{nm}^2$ ).
- Penetración máxima,  $h_{max}$  (nm).
- $h_{eff}$  (nm).
- $h_f$  (nm)
- Constante,  $m$ .

Una escaneo SPM se obtiene al finalizar las 25 nanoindentaciones, para observar la impresión residual de cada nanoindentación, figura 25. La tabla 4 muestra algunos datos obtenidos para la muestra de GaN. Todos los datos obtenidos son analizados con el método de Oliver-Pharr, pero antes se hace un análisis empírico de las curvas de carga-desplazamiento.



**Figura 25.** Imágenes SPM, Izquierda: InGaN-S2, Derecha: InGaN-S4, donde se muestran las impresiones residuales de las matrices de 5x5 nanoindentaciones a carga variable.

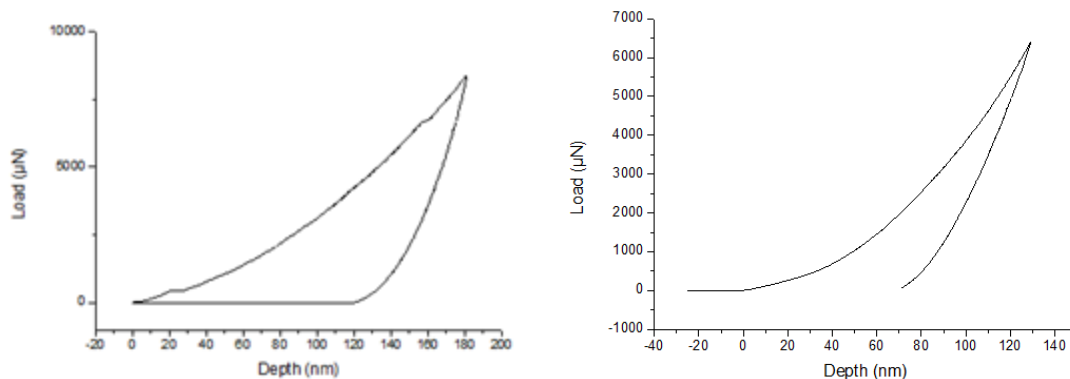
$h_c$ (nm)	$P_{max}$ (mN)	$h_{max}$ (nm)	$S$ ( $\mu$ N/nm)	$h_f$ (nm)
136.4	10.01	171.2	207.7	71.04
119.0	9.60	154.9	195.0	64.22
107.7	7.97	140.7	178.3	65.42
106.0	7.56	139.1	169.1	69.27
103.2	7.15	134.5	167.5	59.53
98.1	6.74	129.2	160.7	61.48
71.8	5.12	98.4	132.5	47.57
52.2	2.27	70.5	92.9	30.93
27.0	6.51	36.4	51.3	13.18
13.3	2.49	19.6	29.2	5.27

**Tabla 4.** Datos obtenidos de la muestra GaN después de las pruebas de nanoindentación.

### 6.3 Análisis de curvas de carga-desplazamiento.

Si bien se obtienen los datos necesarios para calcular el valor de la dureza y de la elasticidad, es muy conveniente hacer un análisis a las curvas de carga-desplazamiento antes de estimar los resultados. Se puede determinar a partir de estas curvas más información que sólo la dureza y elasticidad, tales como delaminación, sólido frágil, rotura durante la carga/descarga y modo de deformación a partir de la forma de la curva y tipo de material.

En la figura 26 tenemos algunas curvas de carga-desplazamiento obtenidas de las pruebas de nanoindentación realizadas sobre las muestras.



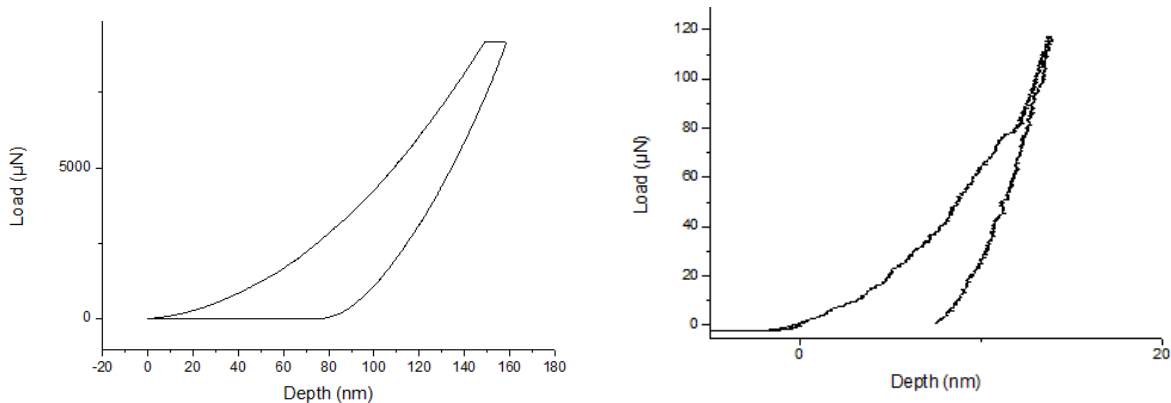
**Figura 26.** Curvas obtenidas de InGaN-S2 (izquierda) e InGaN-S4 (derecha).

La observación de las 25 curvas de carga-desplazamiento obtenidas de cada una de las muestras proporcionó información acerca de cada indentación. La mayoría de las curvas tienen un comportamiento correspondiente a un metal, presentan un contacto elástico-plástico con una recuperación elástica en la curva de descarga. Algunas muestras mostraron un fenómeno pop-in, el cual se detalla más adelante. También se observó un comportamiento errático en algunas de las curvas, esto quiere decir que la forma de la curva ya sea en la región de carga y/o descarga presenta diferencias marcadas a la mayoría de las curvas.

Los datos y las curvas que se obtuvieron de ciertas indentaciones fueron eliminados para disminuir el ruido y aumentar la fiabilidad de los resultados, esto debido a que algunos comportamientos en las curvas pueden implicar en datos equivocados y variaciones grandes de los resultados. La eliminación se hizo en base a los siguientes criterios.

- Curvas con comportamientos erráticos.
- Curvas con penetración por debajo de 40 nm.
- Curvas que presentaban discontinuidades en la región de carga y/o descarga.

En las figura 27 se presentan como ejemplo algunas de las curvas que fueron eliminadas.



**Figura 27.** Ejemplo de curvas eliminadas para el análisis de la dureza y elasticidad.

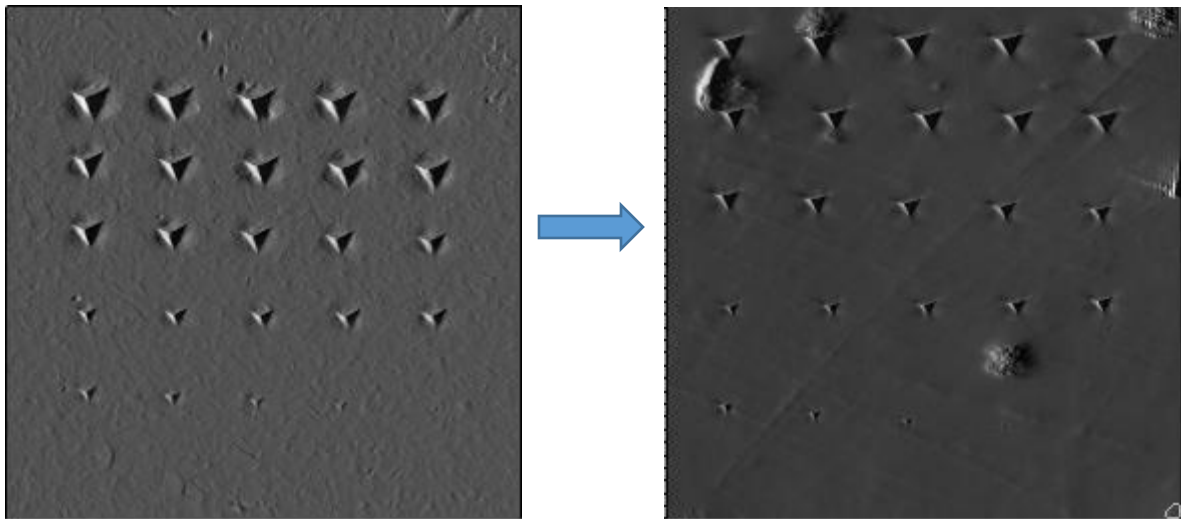
Como se menciona antes, se obtuvo también una imagen SPM de cada muestra al finalizar el proceso de carga y descarga. Esta imagen también nos ayudó a entender comportamiento de las curvas, si la marca dejada por el indentador muestra grietas, apilamiento o forma distinta a la forma del indentador se le atribuye la forma errática o discontinuidad de la curva, dependiendo del fenómeno que presenta la impresión.

En el caso del MgO, se observaron grietas y apilamiento en varias de las impresiones, lo que quiere decir que el material es muy frágil, lo cual se espera al tratarse de un vidrio. Para el resto de las muestras no se observaron grietas ni apilamiento, aunque algunas nanoindentaciones cayeron en frontera de grano. A partir de lo observado en las imágenes SPM se tomaron otro par de criterios para eliminar datos del análisis de resultados.

- Las nanoindentaciones que muestran grietas y apilamiento.
- Las nanoindentaciones que no son visibles.

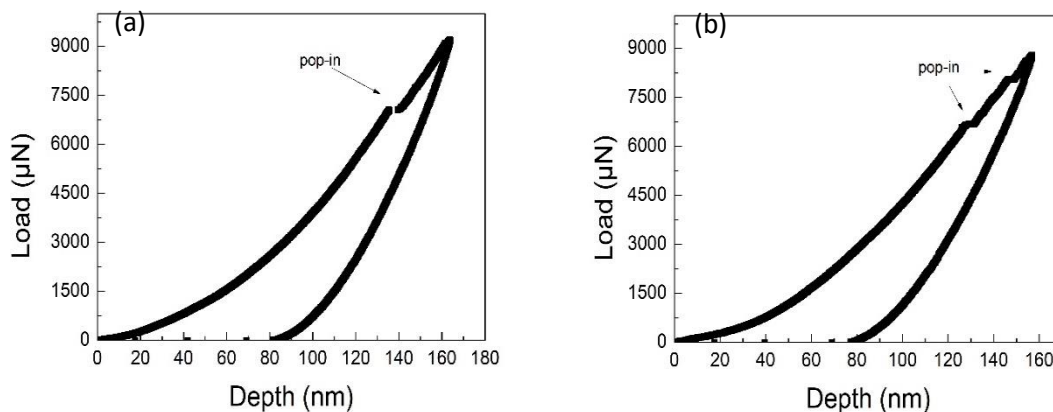
Las indentaciones que no son visibles en las imágenes SPM no fueron tomadas porque no hay una impresión residual evidente, lo que quiere decir que posiblemente no hubo contacto elástico-plástico. En la figura 28 se muestran apilamiento en mediciones de InN, por lo que se hizo otra prueba de

nanoindentación en otra zona de la muestra después de darle una limpieza química para eliminar residuos que afecten la medición.



**Figura 28.** Izquierda: la primera prueba de nanoindentación sobre InN muestra gran apilamiento en las impresiones residuales. Derecha: no se observa gran cantidad de apilamiento en las impresiones residuales al hacer una segunda prueba de nanoindentación sobre InN.

## 6.4 Pop-in.



**Figura 29.** Eventos pop-in en la muestra de GaN, se encuentran aproximadamente después de 120 nm de profundidad de nanoindentación. La imagen de la derecha muestra 2 de estos eventos.

La figura 29 muestra eventos pop-in en las curvas de carga-desplazamiento correspondientes al GaN. Estos eventos pueden ser atribuidos a los siguientes

mecanismos en función del material de la muestra (vidrio, metal, cerámicos) y las condiciones experimentales (temperatura, tiempo, Indentador)<sup>14,34</sup>:

- Dislocaciones.
- Ruptura del material o el sustrato.
- Indentación sobre contornos de grano.
- Agrietamiento.
- Transformación de fase.

Por ejemplo, se atribuyen los eventos pop-in de MgO a fractura de la superficie lo que genera grietas y se observan los pop-in en las curvas de carga desplazamiento a bajas cargas, esto debido a que el MgO es un vidrio muy quebradizo.

En el caso del GaN, los eventos pop-in se observan a penetraciones superiores a los 120 nm aproximadamente, estos son atribuidos a que la densidad de dislocaciones empieza a aumentar a esta profundidad, llegando a tener más de un evento pop-in como se muestra en la Figura 29 b).

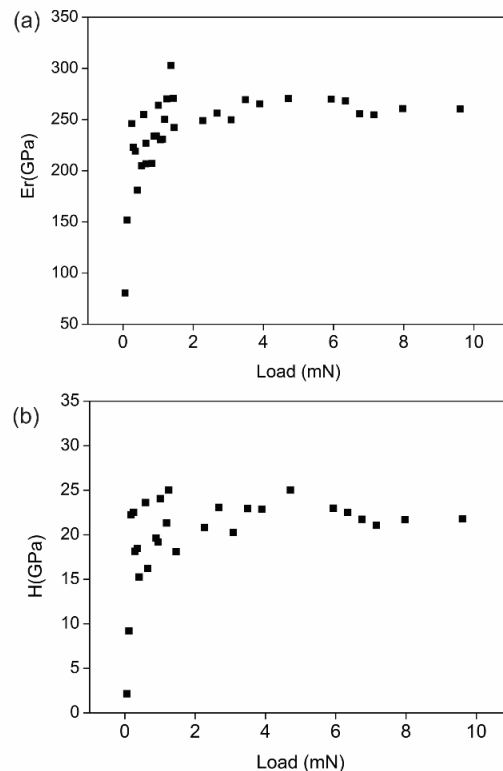
En el caso de los ternarios, no se observaron eventos pop-in en la muestra InGaN-S2, mientras que en InGaN-S5, InGaN-S4 e InGaN-S3, se observaron pop-in a penetraciones superiores a 150 nm, 130 nm, y 120 nm respectivamente. Esto resultados nos llevan a creer que la densidad de dislocaciones aumenta al aumentar la concentración de In a penetraciones cada vez más bajas. Además, el ternario suele ser menos homogéneo conforme se aumenta la concentración de In y también tiene más defectos en la red. El hecho de que la muestra InGaN-S2 no haya presentado eventos pop-in, se debe a que quizás no se penetró lo suficiente el material para observar este fenómenos.

En el InN tampoco se observan pop-in, esto tal vez se debe a que la muestra fue demasiado delgada como para presentar dislocaciones y que el crecimiento es más homogéneo que el ternario InGaN.

## 6.5 Análisis de datos.

Los datos que se obtuvieron a partir de las curvas de carga-desplazamiento fueron analizados con el método de Oliver-Pharr presentado en el capítulo 4.7. Se usó la ecuación (4.8) para la dureza con los valores de la carga máxima y el área proyectada que se obtuvo de cada impresión residual. Para el módulo de elasticidad se usaron las ecuaciones (4.13) y (4.14) con los valores obtenidos de Stiffness ( $S$ ),  $\beta$  que es la constante de forma para Berkovich equivalente a 1.034, el módulo de elasticidad del indentador igual a 1150 GPa, la razón de Poisson para la punta de Berkovich se tomó como 0.07. La razón de Poisson que se tomó para cada muestra se encuentra en la tabla 5, en la sección de resultados.

Después de obtener los resultados se graficó la dependencia de la dureza y el módulo elástico con la carga de Indentación como se ve en la figura 30. A partir de estas imágenes, el promedio de los valores de dureza y módulo de elasticidad de cada muestra se determinó tomando un promedio de los datos entre 1.5 mN y 10 mN de carga.

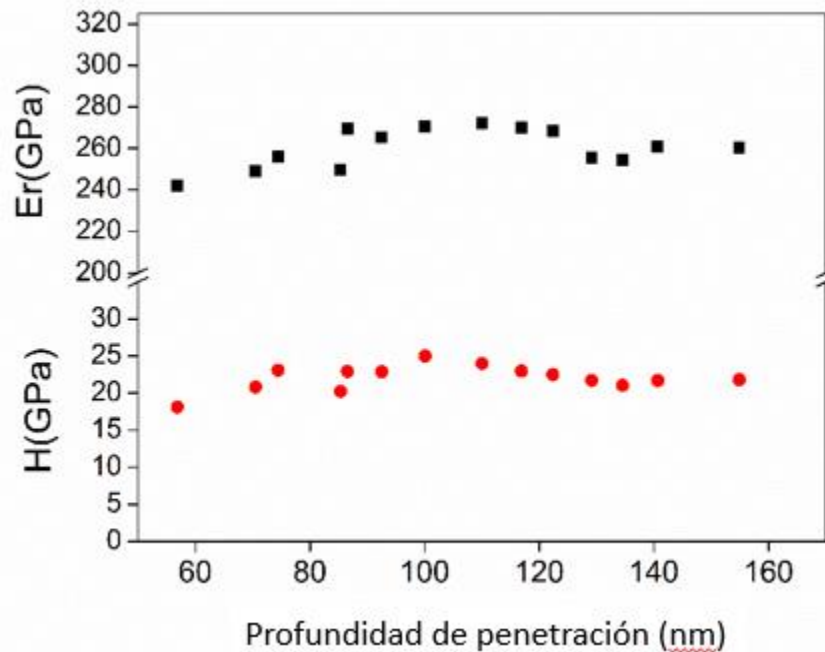


**Figura 30.** (a) Módulo reducido vs carga, (b) dureza vs carga.

El incremento abrupto a cargas bajas (entre 0 y 1.5 mN aproximadamente) sucedió en cada muestra, este incremento es generalmente atribuido a la transición elástico-plástico de contacto. Aunque estas discrepancias también podrían deberse a indentaciones en contornos de granos y la rugosidad de la superficie, la cual sería muy alta considerando la poca penetración que hace el Indentador a estas cargas.

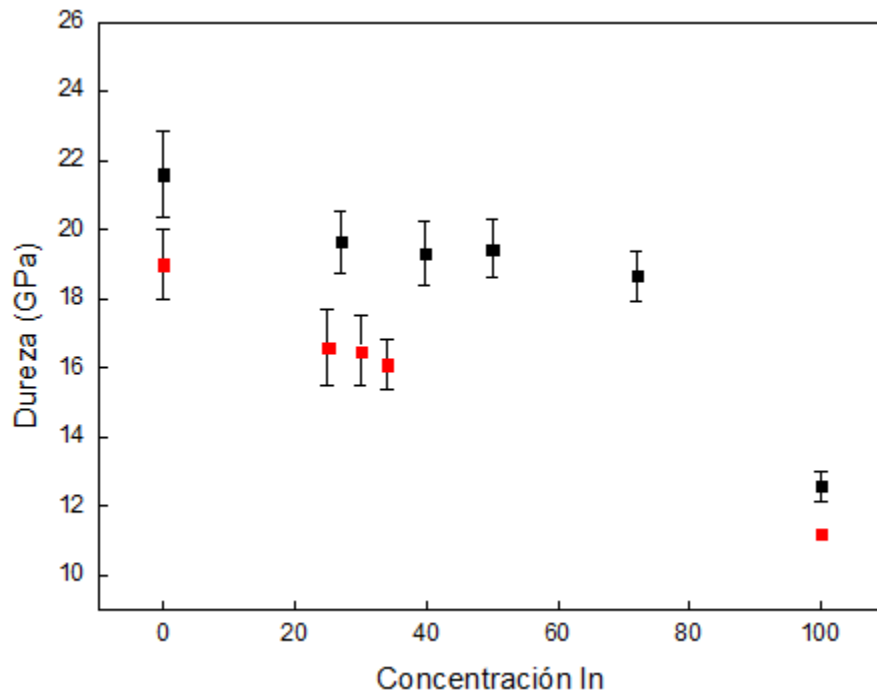
## 6.6 Resultados.

El promedio de la dureza y módulo de elasticidad que se obtuvo para cada muestra, se presentan en la tabla 5, se muestra el valor que obtuvimos sobre el sustrato MgO y este concuerda muy bien con los datos reportados para este mismo material (Ver tabla 1). En la figura 31 se muestra el módulo de elasticidad reducido y la dureza vs la penetración máxima para la muestra de GaN. En las figuras 32 y 33 se muestran los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad en función de la concentración de Indio con su barra de error, los puntos rojos son los valores reportados para la fase hexagonal respecto a su concentración molar de In.

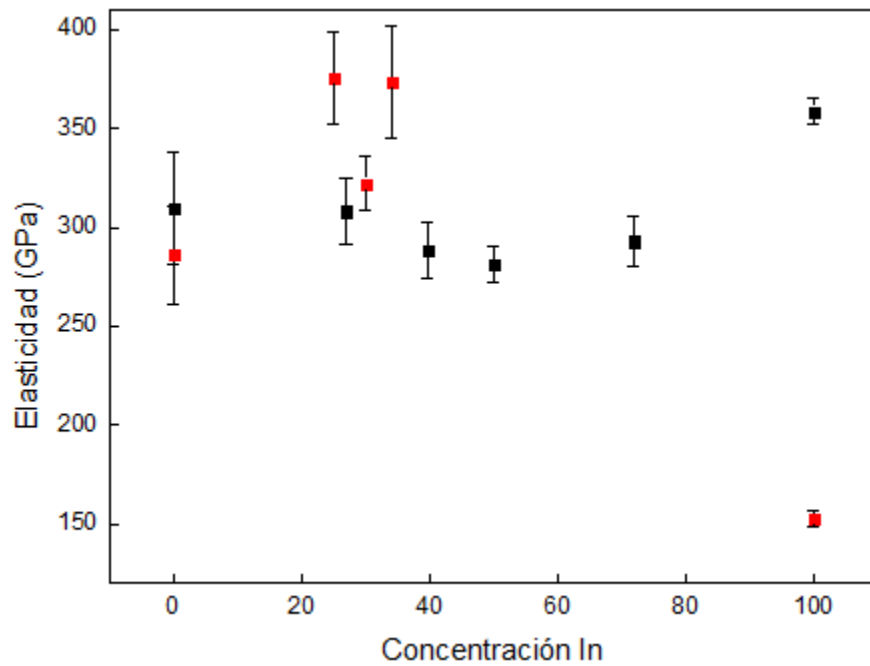


**Figura 31.** Módulo de elasticidad reducido y dureza vs penetración.





**Figura 32.** Dureza vs concentración de Indio.



**Figura 33.** Módulo de elasticidad vs concentración de Indio.

Muestra	Concentración In	H(GPa)	E(GPa)	Razón de Poisson
MgO (Sustrato)	-	9.03±0.51	319.17±10.47	0.19
GaN	0%	21.6±1.1	310±28.7	0.27
InGaN-S2	26%	19.64±0.89	308.25±16.53	0.3
InGaN-S5	39.7%	19.32±0.93	288.23±14.16	0.3
InGaN-S4	53%	19.45±0.84	281.20±9.24	0.3
InGaN-S3	72%	18.66±0.71	293.03±12.71	0.3
InN	100%	12.60±0.43	358.82±6.74	0.3

**Tabla 5.** Resultados de dureza (*H*) y módulo de elasticidad (*E*) obtenidos para cada muestra. También se muestra la razón de Poisson que se usó para obtener la elasticidad de cada una.

## Conclusiones.

Las muestras fueron caracterizadas con RHEED, XRD, AFM y SEM para conocer las características superficiales y estructurales. Se obtuvieron películas semiconductoras InGaN a diferentes concentraciones en fase cúbica y se hicieron las pruebas de nanoindentación sobre estas.

De las pruebas de nanoindentación se obtuvieron valores de dureza superiores a los valores reportados de los mismos materiales en fase hexagonal y se observó una tendencia de decrecimiento al aumentar la concentración de In en las películas de InGaN. Los valores de dureza variaron desde  $12.60 \pm 0.43$  para el InN hasta  $21.6 \pm 1.1$  para el GaN, pasando por valores intermedios para el ternario InGaN.

Los valores del módulo de elasticidad mostraron más variaciones, se obtuvo un valor máximo de  $358.82 \pm 6.74$  en el caso del InN y un valor mínimo de  $281.20 \pm 9.24$  para la muestra con 53% de fracción molar de In (InGaN-S4). Estas variaciones se pueden atribuir a la diferencia de rugosidad entre todas las muestras, ya que unas eran más rugosas que otras, lo que genera un leve error en los contactos de Indentación, valor esencial para el cálculo del módulo elástico. El InN en particular mostro un poco de apilamiento y esto genera un margen de error más alto en las medidas del módulo elástico. Sin embargo, este tipo de variaciones se muestra también en los valores reportados en otras investigaciones.

Los valores de dureza y elasticidad obtenidos en este trabajo difieren de los reportados al ser una fase distinta, pero también parte de esta diferencia se atribuye al método de síntesis utilizado para el crecimiento de las películas.

Los eventos pop-in se deben principalmente a la llegada del penetrador a una profundidad con mayor densidad de dislocaciones. Al aumentar la concentración de In, aumenta la diferencia en el parámetro de red entre la capa colchón y las aleaciones ternarias, lo cual va generando una formación de dislocaciones mayor. Sin embargo los extremos GaN e InN son más estables y de mayor calidad cristalina, por lo tanto los eventos pop-in son menos frecuentes.

Además de los eventos pop-in, no se observó apilamiento ni agrietamiento en las películas, lo que hace al GaN, InGaN e InN un material muy resistente y prometedor para futuras aplicaciones.

## Referencias

1. S. Nakamura, S. Pearton, G. F. . The Blue Laser Diode. 1–450 (1997). doi:10.1007/978-3-662-03462-0
2. Nakamura, S. High-power InGaN-based blue laser diodes with a long lifetime. *J. Cryst. Growth* **195**, 242–247 (1998).
3. Vurgaftman, I., Meyer, J. R. & Ram-Mohan, L. R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.* **89**, 5815–5875 (2001).
4. Kuech, T. F. III-V compound semiconductors: Growth and structures. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **62**, 352–370 (2016).
5. Yoshida, S. Growth of cubic III-nitride semiconductors for electronics and optoelectronics application. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **7**, 907–914 (2000).
6. Neumayer, D. A. & Ekerdt, J. G. Growth of group III nitrides. A review of precursors and techniques. *Chem. Mater.* **8**, 9–25 (1996).
7. Compeán García, V. D. *et al.* Bulk lattice parameter and band gap of cubic InXGa1-XN (001) alloys on MgO (100) substrates. *J. Cryst. Growth* **418**, 120–125 (2015).
8. Qin, H., Luan, X., Feng, C., Yang, D. & Zhang, G. Mechanical, Thermodynamic and Electronic Properties of Wurtzite and Zinc-Blende GaN Crystals. *Materials (Basel)*. **10**, 1419 (2017).
9. Semond, F. *et al.* Molecular Beam Epitaxy of Group-III Nitrides on Silicon Substrates: Growth, Properties and Device Applications. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **188**, 501–510 (2001).
10. Fischer-Cripps, A. C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 4153–4165 (2006).
11. Lucca, D. A., Herrmann, K. & Klopstein, M. J. Nanoindentation: Measuring

- methods and applications. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **59**, 803–819 (2010).
12. Schuh, C. A. Nanoindentation studies of materials. *Mater. Today* **9**, 32–40 (2006).
  13. Ljungcrantz, H., Odén, M., Hultman, L., Greene, J. E. & Sundgren, J. E. Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO. *J. Appl. Phys.* **80**, 6725–6733 (1996).
  14. Tsai, C. H., Jian, S. R. & Juang, J. Y. Berkovich nanoindentation and deformation mechanisms in GaN thin films. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1997–2002 (2008).
  15. Filintoglou, K. *et al.* Effect of in implantation and annealing on the lattice disorder and nano-mechanical properties of GaN. *Thin Solid Films* **531**, 152–159 (2013).
  16. Jian, S. R., Fang, T. H. & Chuu, D. S. Nanomechanical characterizations of InGaN thin films. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3033–3042 (2006).
  17. Jian, S. R. *et al.* Mechanical properties of InGaN thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition. *Mater. Chem. Phys.* **109**, 360–364 (2008).
  18. Yonenaga, I. *et al.* Elastic properties of indium nitrides grown on sapphire substrates determined by nano-indentation: In comparison with other nitrides. *AIP Adv.* **5**, (2015).
  19. Rinaldi, F. Basics of Molecular Beam Epitaxy. 1–8 (2002).
  20. Biasiol, G. & Sorba, L. Molecular beam epitaxy: principles and applications. ... *Energy Prod. Energy-Saving Appl.* 66–83 (2001).
  21. Masud, N. & Pendry, J. B. Theory of RHEED. *J. Phys. C Solid State Phys.* **9**, 1833–1844 (1976).
  22. Diffraction, R. H. E. Reflection High-Energy Electron Diffraction - Ayahiko Ichimiya, Philip I. Cohen, Philip I. Cohen - Google Books. 1925–1938

- (2012).
23. Ermrich, M. & Opper, D. *XRD for the analyst: Getting acquainted with the principles*. (2013).
  24. Cristalografía.
  25. Semiconductor, S., Ga, I. X., Fase, N., Para, Q. U. E. & El, O. TESIS Doctor en Ciencias Aplicadas Universidad Autónoma de San Luis Potosí Facultad de Ciencias. (2015).
  26. Dynamics, I. A. *et al. Mechanical Engineering Series*.
  27. Li, X. & Bhushan, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charact.* **48**, 11–36 (2002).
  28. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **19**, 3–20 (2004).
  29. Oyen, M. L. & Cook, R. F. A practical guide for analysis of nanoindentation data. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2**, 396–407 (2009).
  30. Jung, Y. G., Lawn, B. R., Martyniuk, M., Huang, H. & Hu, X. Z. Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. *J. Mater. Res.* **19**, 3076–3080 (2004).
  31. de Souza, G. B. *et al.* Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. *Surf. Coatings Technol.* **191**, 76–82 (2005).
  32. Pelletier, H., Krier, J. & Mille, P. Characterization of mechanical properties of thin films using nanoindentation test. *Mech. Mater.* **38**, 1182–1198 (2006).
  33. Peng, Z., Gong, J. & Miao, H. On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: Analysis of the nanoindentation data. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2193–2201 (2004).
  34. Navamathavan, R. *et al.* ‘Pop-in’ phenomenon during nanoindentation in

epitaxial GaN thin films on c-plane sapphire substrates. *Mater. Chem. Phys.* **99**, 410–413 (2006).