



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS

COORDINACIÓN PARA LA INOVACIÓN Y APLICACIÓN DE LA
CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA (CIACyT)

Estudio del espesor crítico de películas epitaxiales de
 $c - InGaN/GaN/MgO$ crecidas por *PAMBE*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:
ORLANDO HERNÁNDEZ VÁZQUEZ

DIRECTORES DE TESIS:
DR. VICENTE DAMIÁN COMPEÁN GARCÍA
DR. MIGUEL ÁNGEL VIDAL BORBOLLA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS

COORDINACIÓN PARA LA INOVACIÓN Y APLICACIÓN DE LA
CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA (CIACyT)

Estudio del espesor crítico de películas epitaxiales de
 $c - InGaN/GaN/MgO$ crecidas por *PAMBE*

ASESORES:

DR. VICENTE DAMIÁN COMPEÁN GARCÍA

DR. MIGUEL ÁNGEL VIDAL BORBOLLA

SINODALES:

DR. EDGAR LÓPEZ LUNA

DRA. HARUMI MORENO GARCÍA

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres y hermanos por su infinito apoyo, no solo durante mis estudios sino en todos los aspectos de mi vida.

Quiero expresar también mi agradecimiento al **Dr. Vicente Damián Compeán García** y al **Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla** quienes fueron mis directores de tesis y no han dejado de confiar en mi trabajo y me han proporcionado todos los medios a su alcance.

Quiero agradecer a mis sinodales el **Dr. Edgar López Luna** y la **Dra. Harumi Moreno García** por sus recomendaciones y correcciones durante la realización de toda la tesis, tanto en la parte experimental como la redacción de la misma.

Agradezco al *CONACyT* por la beca número 299698 que me fue otorgada durante el posgrado.

Finalmente agradezco a mi esposa **Fabiola Quistián Quistián** por su incondicional apoyo y su gran compañía.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Introducción	2
2. Hipótesis y objetivos del trabajo	5
2.1. Hipótesis	6
2.2. Objetivo general	6
2.3. Objetivos específicos	6
3. Epitaxia por Haces Moleculares	7
3.1. Modos de crecimiento epitaxial	12
3.2. Descripción del sistema de crecimiento <i>PAMBE</i>	13
4. Marco Teórico	17
4.1. Semiconductores III-N	18
4.1.1. Nitruros cúbicos	25
4.2. Espesor crítico	26
5. Técnicas de caracterización	35
5.1. Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía (<i>RHEED</i>)	36
5.2. Microscopía de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>)	39

5.3. Difracción de Rayos X	44
6. Crecimiento y caracterización	47
6.1. Preparación del sustrato y del porta sustrato	48
6.2. Crecimiento de películas de <i>InGaN</i>	49
6.3. Caracterización por <i>AFM</i>	54
6.4. Caracterización por Difracción de Rayos X	54
7. Análisis de Resultados	57
8. Conclusiones	61
9. Trabajo a futuro	63

Índice de figuras

3.1.	<i>Esquema del principio de la epitaxia por haces moleculares</i>	9
3.2.	<i>Esquema que muestra los tres modos de crecimiento epitaxial</i>	14
4.1.	<i>Relación entre parámetro reticular, banda prohibida y longitud de onda de emisión característica de varios semiconductores binarios¹⁴. Las líneas representan posibles compuestos ternarios entre los que constituyen los binarios, indicados en los puntos.</i>	20
4.2.	<i>Relación del valor de la energía prohibida según la composición de indio en el ternario $In_xGa_{1-x}N^{34}$</i>	23
4.3.	<i>Diagrama esquemático de las estructuras cristalinas de (a) zinc-blenda y (b) wurtzita típicas de los nitruros del grupo III^{40,41}</i>	26
4.4.	<i>a) Vector de Burgers para una trayectoria cerrada con dislocación. b) Vector de Burgers para una trayectoria cerrada de un cristal perfecto.</i>	31
4.5.	<i>Espesor crítico en función de la concentración de In</i>	32
5.1.	<i>Esquema del equipo experimental de RHEED.</i>	37
5.2.	<i>Modelo idealizado del proceso de crecimiento sobre una superficie inicialmente plana.</i>	38
5.3.	<i>Punta y cantilever de AFM.</i>	40

5.4.	<i>Sistema de AFM.</i>	41
5.5.	<i>Movimiento lateral y vertical de la punta de AFM.</i>	42
5.6.	<i>Dispositivo piezoeléctrico de AFM.</i>	42
5.7.	<i>Dispositivo piezoeléctrico de AFM.</i>	43
5.8.	<i>Modos de operación de AFM.</i>	43
5.9.	<i>Difracción de los rayos X en los planos cristalinos.</i>	46
6.1.	<i>Perfil de intensidad del patrón RHEED</i>	51
6.2.	<i>Gráfica de parámetro de red contra tiempo.</i>	52
6.3.	<i>Gráfica de parámetro de red contra número de monocapas.</i>	53
6.4.	<i>Caracterización por AFM.</i>	54
6.5.	<i>Caracterización por XRD.</i>	55
7.1.	<i>Espesor crítico</i>	59

Índice de tablas

4.1. <i>Ventajas y desventajas los nitruros cúbicos frente a sus similares hexagonales</i>	26
4.2. <i>Vector de Burgers y módulo de Poisson</i>	33
6.1. <i>Condiciones de crecimiento de las muestras.</i>	49
6.2. <i>Espesores obtenidos por SEM</i>	49
6.3. <i>Evolución del patrón de difracción RHEED</i>	50
7.1. <i>Resultados de concentración de In, espesor crítico, rugosidad y parámetro de red.</i>	58

1

Introducción

1.1. Introducción	2
-----------------------------	---

1.1. Introducción

Desde la invención del transistor en el siglo *XX*, la industria de los semiconductores ha ido en aumento. Actualmente se han desarrollado avances y descubrimientos de materiales novedosos y útiles en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

La investigación en torno a la síntesis y caracterización de semiconductores, es un tema de gran interés en optoelectrónica y nanotecnología. En este ámbito, se han estudiado a profundidad los semiconductores denominados *III – Nitruros*, ya que sus propiedades optoelectrónicas presentan grandes posibilidades de emisión en una amplia zona del espectro electromagnético que cubre las zonas dentro y cerca del rango de energía asociado a la luz visible, lo cual los hace útiles en la fabricación de dispositivos.

Los semiconductores *III – Nitruros*, como el nitruro de indio (*InN*), nitruro de galio (*GaN*) y nitruro de aluminio (*AlN*) han demostrado ser semiconductores muy prometedores en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como emisores de luz en el rango de longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarojo, celdas solares fotovoltaicas, sensores de *UV* y transistores de alta potencia, por mencionar los más relevantes. En particular, el nitruro de galio-indio ($In_xGa_{1-x}N$) fue en sus inicios un semiconductor ternario novedoso¹ debido a que es posible modificar el valor de su ancho de banda de energía prohibida desde 0,753 eV para el InN ² puro hasta 3,38 eV para GaN ³ mediante la variación de la concentración de indio en la solución sólida.

Estos materiales tienen ciertas dificultades inherentes a su método de crecimiento (como *LPE* y *VPE*) y el tipo de sustrato utilizado para su depósito. En el caso del método de síntesis, la complejidad y el costo de sus precursores son factores significativos que han afectado a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en los semiconductores *III – Nitruros*. Adicionalmente, la selección del tipo de sustrato resulta limitada debido



a la gran diferencia entre los parámetros de la red cristalina del sustrato y el nitruro a sintetizar. El sustrato para su crecimiento se ha vuelto el mayor reto para obtener un material de alta calidad cristalina.

Debido a la facilidad de síntesis, la fase hexagonal es la que más se ha estudiado de la familia de los nitruros. Especialmente, el GaN ha sido el binario más investigado de este grupo seguido del AlN y InN , y de las aleaciones $In_xGa_{1-x}N$ y $Al_xGa_{1-x}N$ ⁴. El progreso y desarrollo de dispositivos a partir de estos materiales ha sido inicialmente posible debido a los avances en los mecanismos de síntesis y a la comprensión detallada de las propiedades físicas fundamentales de dichos materiales.

En este proyecto de investigación, se propone el crecimiento del semiconductor $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) cúbico por medio de la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) convencional con una fuente de plasma de nitrógeno activado por RF sobre *epi-capas* $c-GaN/MgO$. En esta investigación, el aporte se presenta en el estudio del efecto del espesor crítico en las propiedades morfológicas y estructurales de las películas $c-In_xGa_{1-x}N$. Se realizará la comparación de los resultados experimentales a diferentes concentraciones de indio con el modelo teórico establecido por Fischer⁵.





2

Hipótesis y objetivos del trabajo

2.1. Hipótesis	6
2.2. Objetivo general	6
2.3. Objetivos específicos	6

2.1. Hipótesis

El crecimiento de películas delgadas de $c - InGaN$ es pseudomórfico por debajo del espesor crítico cuyo valor depende de la concentración de In .

2.2. Objetivo general

Calcular teórica y empíricamente el espesor crítico de películas epitaxiales de $c - InGaN$ crecidas por el método de *PAMBE* con diferentes fracciones molares de In .

2.3. Objetivos específicos

- Crecer películas epitaxiales de $c - InGaN$ con diferentes concentraciones sobre sustratos de $MgO(001)$.
- Estudiar los patrones *RHEED* de cada crecimiento.
- Estudiar la topografía de las muestras obtenidas mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (*AFM*).
- Utilizar un modelo establecido para encontrar teóricamente el espesor crítico como función de la fracción molar de In .
- Encontrar el espesor crítico empíricamente de las muestras crecidas.
- Comparar los resultados teóricos y experimentales.



3

Epitaxia por Haces Moleculares

3.1. Modos de crecimiento epitaxial	12
3.2. Descripción del sistema de crecimiento <i>PAMBE</i>	13

Epitaxia por Haces Moleculares (*MBE*) es una técnica sofisticada de crecimiento de películas delgadas de gran calidad cristalina mediante la interacción de varios haces atómicos o moleculares sobre una superficie cristalina en un ambiente de ultra alto vacío (presión $\sim 10^{-10}$ *Tor*).

Las características más sobresalientes frente a otras técnicas de crecimiento como epitaxia en fase líquida (*LPE*) o epitaxia por fase de vapor (*VPE*) por mencionar algunas; se muestran a continuación:

- Una temperatura de crecimiento más baja, lo que permite limitar la Interdifusión de elementos.
- Posibilidad de análisis *in situ* del estado y modo de crecimiento de las películas con técnicas como la reflexión de electrones difractados de alta energía (*RHEED*) y monitorización del ambiente en que se crecen las mismas a través de analizadores de masas.
- Una velocidad de crecimiento baja, que permite controlar con gran exactitud los espesores.
- Facilidad de impurificado de capas y cambios abruptos de composición.
- Superficies de crecimiento planas, a nivel de mono capas atómicas.

La figura 4.5 muestra un esquema esencial de un sistema *MBE* en el que se puede observar que éste se divide en tres zonas donde tienen lugar diferentes fenómenos físicos.

La primera zona es donde se generan los flujos moleculares que se dirigen al sustrato a partir de las fuentes sólidas contenidas en una de las celdas de efusión Knudsen cuya temperatura se controla electrónicamente que, a partir de la lectura de unos termopares,



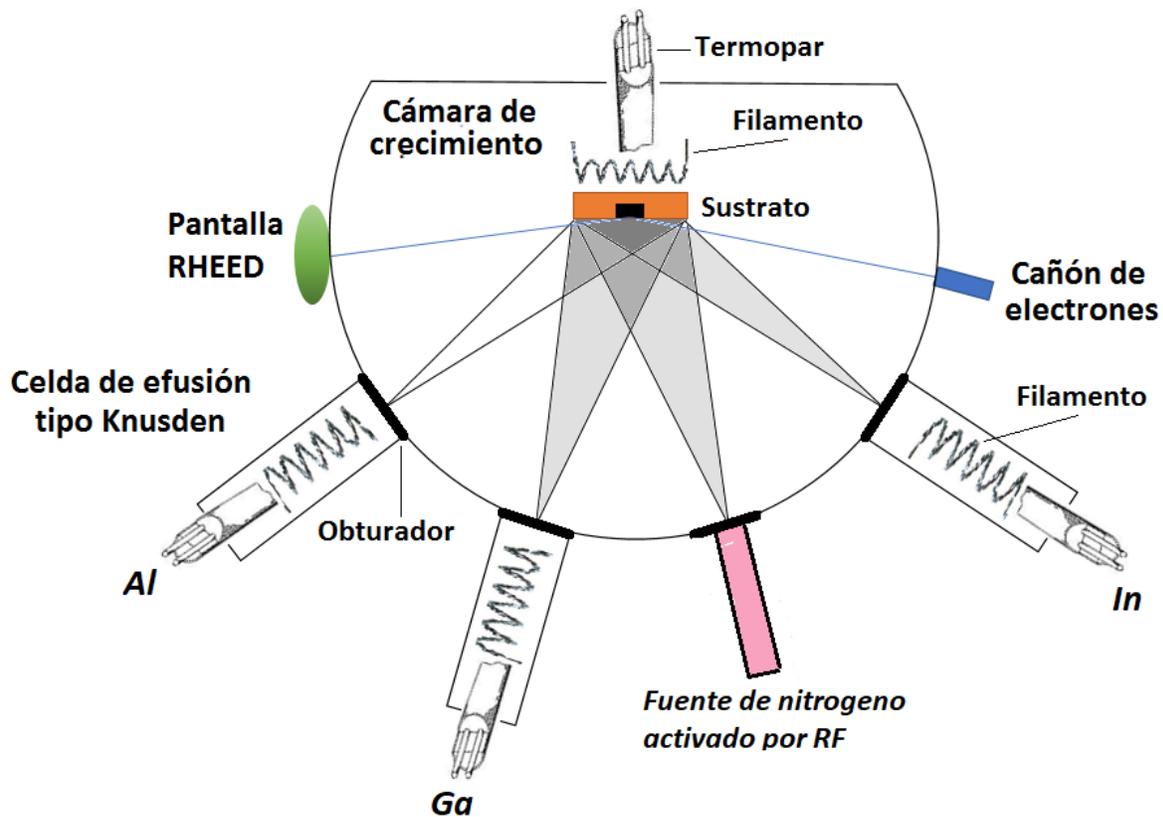


Figura 3.1: *Esquema del principio de la epitaxia por haces moleculares*

permite poder alcanzar una estabilidad de flujos.

La segunda zona, dentro del reactor de *MBE*, es aquella donde se sobreponen los flujos provenientes de distintas celdas. La disposición geométrica celdas-sustrato es tal que el recorrido medio de las partículas que componen los haces es mayor que la distancia que separa a las celdas del sustrato, ya que ésta distancia es inversamente proporcional a la presión de la cámara; por lo tanto, no existe interacción importante entre las moléculas de diferente especie en esta zona.



El crecimiento epitaxial se produce en la tercera zona, que corresponde a la superficie del sustrato en la que pueden ocurrir los siguientes procesos superficiales:

- Adsorción de los átomos o moléculas que llegan al sustrato.
- Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- Incorporación de átomos a la red cristalina o a la capa epitaxial recién crecida.
- Desorción térmica de las especies no incorporadas a la red cristalina.

Las fuentes y el entorno de crecimiento son rodeados por criopaneles donde circula agua a 12°C para minimizar la incorporación de impurezas no intencionadas en las capas depositadas.

La frecuencia con la que ocurren los procesos superficiales se ve afectada por el número de moléculas incidentes por unidad de superficie del sustrato, esto es, por el flujo de haz molecular. Las átomos incidentes poseen una distribución de energía de acuerdo con la temperatura de sus respectivas celdas (T_i). Tras llegar al sustrato, o bien el átomo se reevapora con una energía que a la que se le asocia una temperatura equivalente (T_e) o se termaliza con el sustrato, que está a temperatura T_s .

El coeficiente de *acomodación térmica*⁶ (a) cuantifica este proceso y está dado por la ecuación 3.1

$$a = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s} \quad (3.1)$$

El proceso de termalización no implica que el átomo permanezca en la superficie permanentemente. Tras su llegada a la superficie, el *adatamo* migra por la superficie



pudiendo ocurrir dos cosas: o bien el átomo encuentra una posición para incorporándose a la red o gana energía abandonando la superficie del sustrato. Este fenómeno se cuantifica por el coeficiente de adherencia⁶ (s). Se define dicho parámetro como el cociente entre el número de átomos que se incorporan a la superficie y el número de átomos totales que llegan, ecuación 3.2.

$$s = \frac{N_{adh}}{N_{tot}} \quad (3.2)$$

Si la energía de adsorción de los átomos incidentes es pequeña o si la temperatura del sustrato es demasiado alta, el coeficiente de adherencia puede ser nulo aún cuando el coeficiente de acomodación sea próximo a la unidad.

El proceso para el cual una partícula incidente a la superficie del sustrato se incorpora a ella se llama *adsorción*. Existen dos procesos de adsorción; *adsorción física* y *adsorción química*. El primero es el caso en que no existe transferencia de electrones entre la partícula incidente y el sustrato. Las fuerzas involucradas en este caso son del tipo de Van der Waals. La adsorción química se refiere al caso en que sí existe transferencia electrónica; en general, las energías de este último tipo de adsorción son mayores que en el caso de adsorción física.

Para cada tipo de adsorción se define un coeficiente de adherencia. El correspondiente a la adsorción química depende de la naturaleza y distribución espacial de los átomos incorporados a la superficie del sustrato, así como de la orientación cristalográfica del mismo. La adsorción física no muestra dependencia con la distribución superficial.



Primeramente se realiza adsorción física donde las partículas incidentes se incorporan a la superficie del sustrato donde migran buscando una posición para incorporarse a la red. En segundo lugar se realiza la adsorción química.

El flujo de moléculas o átomos incidentes sobre una unidad de área del sustrato por unidad de tiempo puede ser obtenido por la ecuación 3.3

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (3.3)$$

donde p es la presión del gas, m es la masa atómica, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del sustrato. Si la presión p del vacío se mide en *torr* y la masa atómica se convierte al peso molecular M en gramos, entonces

$$\frac{dn}{dt} = 3,5 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (3.4)$$

3.1. Modos de crecimiento epitaxial

Según el modo de nucleación de los átomos en la superficie, se distinguen tres modos de crecimiento cristalino:

- 1 **Capa a capa:** Al crecer una monocapa, ésta queda ligada fuertemente al sustrato y posteriormente quedará cubierta por un segunda monocapa cuyos enlaces con la primera serán menos fuertes. La disminución en las energías de enlace crece con el número de monocapas tendiendo al valor de ligadura en bulk. Se obtiene un modo de crecimiento bidimensional conocido con Franck-van Der Merwe⁷ (*FVDM*). Este modo de crecimiento es el que consigue mejor calidad cristalina y una minimización en la rugosidad en las intercaras.



2 **Crecimiento tridimensional:** Este modo de crecimiento se desarrolla cuando las partículas incidentes interactúan más intensamente entre ellas que con el sustrato, desarrollando un crecimiento de islas, formadas a partir de la nucleación de partículas en diferentes partes del sustrato. Este modo de crecimiento es conocido como modo Volmer-Weber⁸ (*VW*).

3 **Capa con islas:** Este modo de crecimiento se conoce como modo de Strasnky-Krastanov⁹ (*SK*) y es un caso intermedio a los anteriores. Tras el crecimiento planar de las primeras capas hasta alcanzar un espesor crítico, ocurre una transición al crecimiento tridimensional, cualquier factor que perturbe la disminución de la energía de ligadura de las partículas con la superficie inducirá un cambio al crecimiento tridimensional.

El modo de crecimiento epitaxial depende del balance energético entre las energías superficiales de los materiales de la capa epitaxial y el sustrato. La figura 3.2 siguiente presenta esquemáticamente estos tres modos de crecimiento.

3.2. Descripción del sistema de crecimiento *PAMBE*

El sistema de *MBE* en el que se han crecido las muestras para este trabajo de investigación es un equipo hecho en casa. El equipo de *MBE* consta de dos cámaras: la cámara de introducción y cámara de crecimiento, separadas por una válvula de ultra alto vacío. La cámara de introducción permite la incorporación de los sustratos a la cámara de crecimiento y la extracción de las muestras ya crecidas. Esta cámara evita que la cámara de crecimiento se exponga a presión atmosférica durante el proceso de carga y descarga de sustratos y muestras. La cámara cuenta con una conexión a una bomba turbo molecular de la marca **Alcatel** con rotatoria que permite alcanzar una presión de



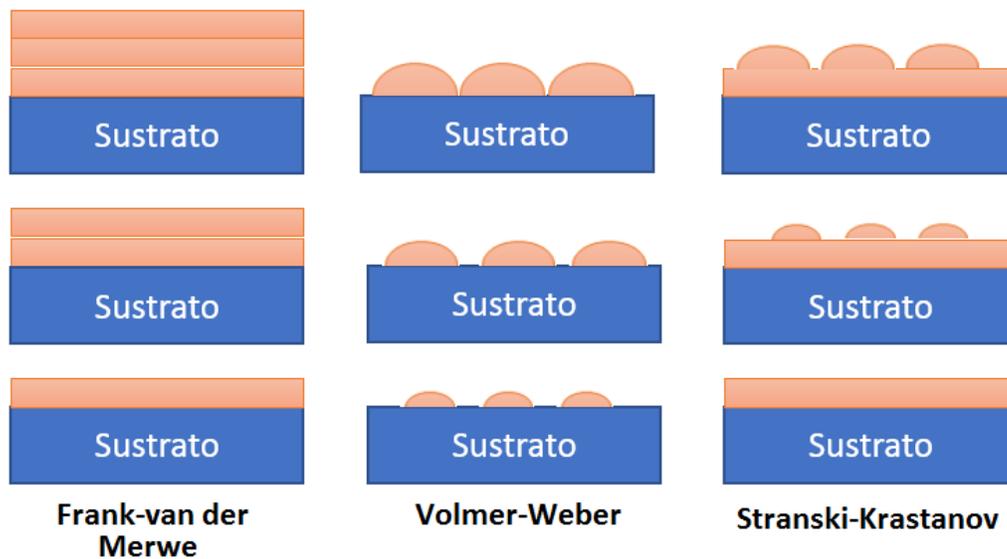


Figura 3.2: Esquema que muestra los tres modos de crecimiento epitaxial

10^6 Torr.

Un brazo mecánico (brazo de transferencia) permite el traslado del porta sustrato desde la cámara de introducción hasta la de crecimiento. La cámara de crecimiento es donde se realiza propiamente el crecimiento epitaxial. Dispone de instrumentos que permiten alcanzar y mantener una baja presión, tanto previa como durante el crecimiento; evaporar los elementos constituyentes del cristal; monitorizar el crecimiento *in situ*, conocer la composición de gases residuales en la cámara y la cantidad de cada elemento constituyente que llega al sustrato (flujo); y, por último, calentar el sustrato a la temperatura adecuada durante el crecimiento.

Durante el crecimiento, la presión de trabajo la mantiene una bomba turbo molecular de la marca **Adixon** que alcanza una presión de 10^{-9} Torr. En las paredes de la cámara de crecimiento hay unos contenedores que se rellenan con agua para mante-



ner sus paredes frías, lo que hace que las moléculas queden atrapadas al contacto con ellas.

Para los elementos del grupo *III* (*Al*, *Ga*, e *In*) se utilizan celdas de efusión **Knudsen**. Estas constan de un termopar, un filamento calefactor y un crisol de *PBN*. En el crisol, el material se calienta cuando se hace circular una corriente eléctrica en el filamento calefactor, siendo la temperatura controlada por el termopar. Al calentarse parte de los átomos del material se evaporan, dirigiéndose hacia el sustrato. Las celdas incorporan un obturador integrado (*shutter*) que permite interrumpir la salida del material hacia el sustrato.

Para obtener el nitrógeno atómico se emplea una fuente de radiofrecuencia. Dado que el nitrógeno molecular es muy estable debido al enlace existente entre los átomos de su molécula N_2 , la disociación de la misma requiere una alta cantidad de energía ($946,04 \text{ kJ/mol}$). Es conocido que bajo la influencia de un plasma a baja presión, la molécula de N_2 se disocia de modo eficiente, este es el método empleado en nuestra cámara para obtener el nitrógeno activo. Un plasma generado mediante radio frecuencia ($13,56 \text{ MHz}$) en el interior de un crisol da lugar a un haz de especies derivadas del nitrógeno o nitrógeno activo (N_2^+ , N^+ , N , etc), que se dirige hacia el sustrato. La gran reactividad de estas especies hace que reaccionen al llegar a la superficie del sustrato y formen el nitruro con las especies químicas existente en él. Esta técnica de crecimiento, se denomina *MBE* asistido por plasma, o *PAMBE*.

La cantidad de nitrógeno activo generado se monitoriza mediante un detector, que da una lectura en voltios, denominada *O.E.D.* (Optical Emission Detection). Un controlador de flujos permite seleccionar la cantidad de nitrógeno molecular que se utiliza para generar el plasma. El flujo de nitrógeno empleado para el crecimiento suele estar entre 0,8 y 1,5 *sccm* (*standard cubic centimeter*).



Durante el crecimiento se puede monitorizar la calidad de las últimas mono capas que se están creciendo utilizando la difracción de electrones de alta energía (*RHEED*). Para ello, el haz de electrones de alta energía generado por un cañón se hace incidir con un ángulo pequeño sobre la superficie de la muestra. Los electrones difractados por la muestra impactan sobre una pantalla de fósforo situada enfrente del cañón dando lugar a una imagen visible, que no es otra que el patrón de difracción de los electrones con la muestra.

Para calentar el substrato se emplea un filamento calefactor. El filamento no está directamente en contacto con el substrato, sino que la radiación emitida por el filamento es la que calienta el substrato.



4

Marco Teórico

4.1. Semiconductores III-N	18
4.1.1. Nitruros cúbicos	25
4.2. Espesor crítico	26

Para comenzar el desarrollo de este trabajo de investigación, en este capítulo se exponen las bases teóricas para entender los aspectos fundamentales y la discusión de resultados.

4.1. Semiconductores III-N

Cuando un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción, deja un hueco cargado positivamente en el lugar donde estaba inicialmente. Dicho hueco puede volver a ser ocupado por otro electrón que brinca desde la banda de conducción. Cuando esto sucede, libera una cantidad de energía igual a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción denominada *banda prohibida* (E_g)¹⁰. Esta energía es asociada a la emisión de un fotón, por lo que el material será capaz de emitir radiación si ocurriese este fenómeno, adquiriendo un valor en el campo de la optoelectrónica. Así mismo, el material puede comportarse como un detector de fotones cuando incide sobre él uno con una energía igual a E_g . Dicho comportamiento es la base de los materiales constituyentes de las celdas solares u otros detectores. La banda de energía prohibida puede ser de dos tipos: directa o indirecta.

Si bien existen materiales que son semiconductores por naturaleza (semiconductores intrínsecos) normalmente se consiguen mejores resultados en sus propiedades eléctricas cuando se introducen trazas de elementos que no forman parte de su estructura cristalina (dopado) dando lugar a semiconductores extrínsecos que pueden tener un exceso de carga electrónica (semiconductor tipo n) o un exceso de huecos (semiconductor tipo p) favoreciendo la recombinación en cualquier caso. Desde hace algún tiempo, ya no se ha progresado en el desarrollo de sólidos elementales como el *Si* o el *Ge*, que son los primeros semiconductores utilizados en dispositivos desde hace varias décadas, debido a



que presentan múltiples limitaciones. Pese a todo, el silicio sigue siendo el semiconductor más empleado en multitud de dispositivos electrónicos, pero no deja de ser poco adecuado como material activo para las aplicaciones más avanzadas o en nichos de aplicación que están todavía por explotar. A mediados del *XX* nacieron los compuestos y aleaciones semiconductores, formados por combinaciones de hasta cinco elementos diferentes, pero complementarios entre sí. Éste es el punto de partida para la creación de dispositivos clave en la optoelectrónica, como los diodos *LED* o los diodos *láser*, basados en uniones *p – n* presentes intrínsecamente o realizadas mediante dopaje en la estructura de estos materiales. Los compuestos y aleaciones semiconductores son muy variados.

Habitualmente se fabrican con elementos de grupos que difieran lo suficiente en electronegatividad. Así, existen semiconductores *III – V* (*GaN*, *InP*, *AlN*, *AlAs*), *II – VI* (*ZnS*, *MgO*, *CdSe*, *CdO*), *IV – IV* (*SiC*, silicio, diamante, grafeno) *III – III – V* (*InGaN*, *AlGaN*) entre otras muchas posibilidades posibles entre los grupos *II* a *VI* de la tabla periódica.

Muchas de estas familias de semiconductores vienen presentadas en la figura 4.1, desde el punto de vista de su parámetro de red, su banda prohibida y su longitud de onda.

El nitruro de indio (*InN*) presenta actividad en la región del infrarrojo, y como el electrón tiene una baja masa efectiva en su interior, adquiere una elevada movilidad electrónica entre otras propiedades^{11,12} que lo hacen un buen candidato para muchos dispositivos e instrumentos de electrónica de alta potencia o de alta frecuencia. Por contra, todavía es térmicamente inestable respecto a sus procesos de fabricación y difícil de crecer epitaxialmente a gran escala sin que aparezcan defectos estructurales extensos, tales como dislocaciones de propagación, muy típicas en estos materiales¹³.



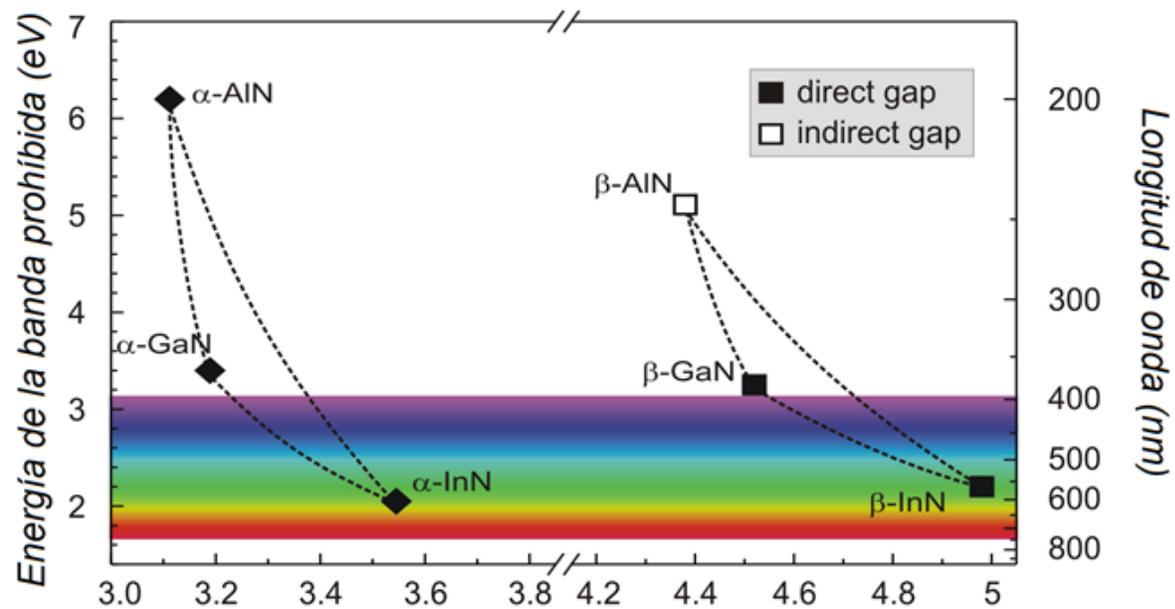


Figura 4.1: Relación entre parámetro reticular, banda prohibida y longitud de onda de emisión característica de varios semiconductores binarios¹⁴. Las líneas representan posibles compuestos ternarios entre los que constituyen los binarios, indicados en los puntos.

A diferencia del anterior, el nitruro de galio (GaN), su actividad optoelectrónica se centra en la región del ultravioleta cercano y el azul. Por sus notables características (buen semiconductor, químicamente estable, dureza elevada) los dispositivos basados en esta aleación como sustrato o material activo están suponiendo un sustituto viable del silicio en diversas aplicaciones de la electrónica y no ha dejado de crecer su uso desde el impulso que tuvo su investigación a principios de los años 90 del pasado siglo gracias a los trabajos de Shuji Nakamura, inventor de los emisores LED (de Light Emission Diode)^{15,16}. Si bien habitualmente presenta también una elevada densidad de defectos estructurales cuando se crece, su eficiencia optoelectrónica apenas se ve mermada, aumentando su interés industrial y siendo hoy día una realidad en todo tipo de aparatos (Blu Ray, semáforos, faros de coche, iluminación de hogar, láseres, etc.).

En general, fabricar dispositivos basados en nitruros del grupo *III* conlleva actual-



mente una serie de inconvenientes. El principal problema a enfrentar es la falta de un sustrato adecuado (esto es, de composición y constante de red similares a la del propio material a depositar) donde puedan creerse estas aleaciones sin que surjan demasiados defectos estructurales como consecuencia de las tensiones y deformaciones asociadas a los desajustes reticulares y químicos, y los diferentes coeficientes de expansión térmica entre ambas fases. El silicio, sustrato por excelencia para el crecimiento de materiales semiconductores, puede emplearse^{17,18}, pero considerando el caso del GaN , actualmente la mejor opción es el zafiro¹⁹⁻²¹ ya que las diferencias en parámetros de red y conductividad térmica entre GaN y Si es excesiva (en torno al 17%) y comúnmente se obtienen heteroepitaxias con alta densidad de defectos y tensiones, lo que conlleva que se produzcan peores propiedades optoelectrónicas²².

Desde un punto de vista cristalográfico, los compuestos $III - N$ se caracterizan por presentar una estructura cristalina de tipo wurtzita, que equivale a una red hexagonal compacta o HCP . Es posible obtener para estos compuestos una red cúbica centrada en las caras o FCC (estructura tipo zinc-blenda).

Como se observa en la figura 4.1, las aleaciones ternarias entre el InN y el GaN pueden presentar actividad optoelectrónica en todo el espectro visible y partes del infrarrojo y ultravioleta, haciéndolas especialmente atractivas desde el punto de vista ingenieril. En general, estas aleaciones $In_xGa_{1-x}N$ presentan un gran potencial para mejorar LEDs y láseres de diodo en las regiones del azul y cercanías del verde^{23,24} así como celdas solares de multiunión o tándem, y otros instrumentos fotónicos²⁵⁻³⁰.

La energía de la banda prohibida es función de la composición de indio para el ternario $In_xGa_{1-x}N$ según la ley de Vegard^{4.1}³¹:



$$E_{g(InGaN)} = xE_{g(InN)} + (1 - x)E_{g(GaN)} - bx(1 - x) \quad (4.1)$$

Donde $E_{g(InN)}$ es la energía prohibida del nitruro de indio, $E_{g(GaN)}$ es la correspondiente al nitruro de galio y b es el parámetro de la curva. Este último ha sido reportado experimentalmente con un valor de aproximadamente $b \sim 1,2$ para el ternario $In_xGa_{1-x}N$ ³².

En la figura 4.2 se pueden identificar los dos extremos principales de la composición del ternario, tales son los casos de los compuestos binarios GaN ($x = 0$) y InN ($x = 1$); los que presentan un valor de E_g de 3,4 eV y 0,7 eV, respectivamente. El rango de valores de energía que van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo pasando por el espectro visible³³ representan una de las principales razones para seleccionar al nitruro de galio e indio para las futuras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.



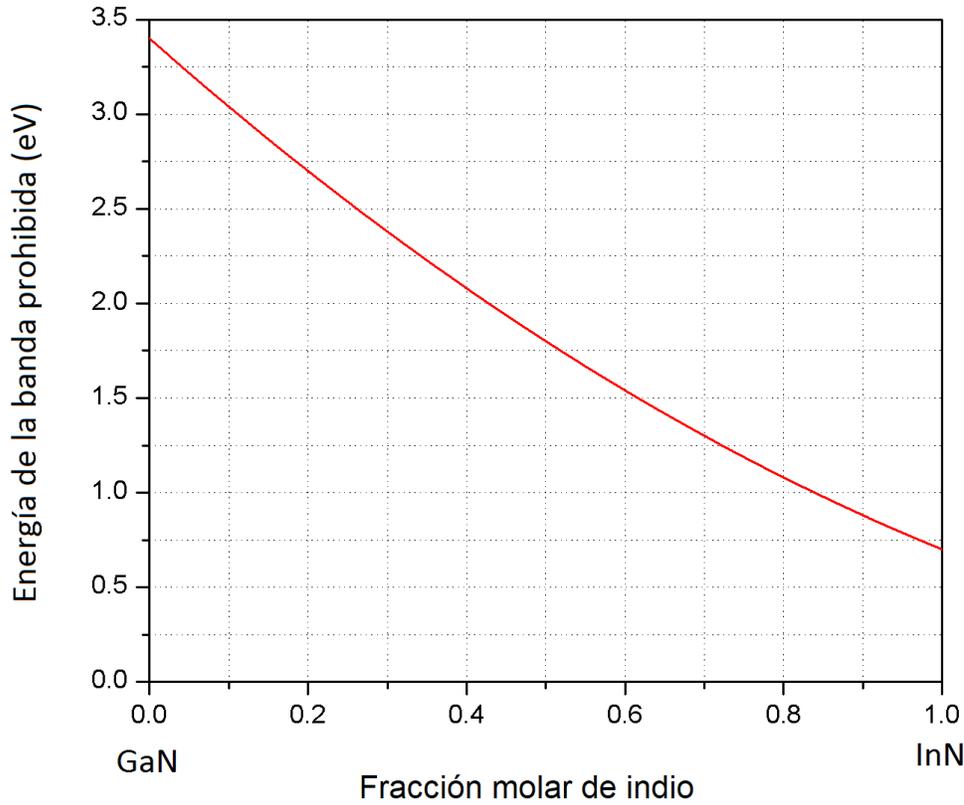


Figura 4.2: Relación del valor de la energía prohibida según la composición de indio en el ternario $In_xGa_{1-x}N$ ³⁴

La ley de Vegard existe también para el parámetro de red^{4.2}:

$$a_{InGaN} = xa_{InN} + (1 - x)a_{GaN} \quad (4.2)$$

Donde x es la concentración de indio y a es el parámetro de red. El parámetro de red del nitruro de indio es $a_{InN} = 4,98$, y para el nitruro de galio $a_{GaN} = 4,52$.

Una ventaja importante de los nitruros del grupo *III* sobre otros semiconductores



de banda prohibida ancha es su característico enlace químico, el cual los describe como materiales con alta estabilidad y resistentes a la degradación bajo condiciones de altas corrientes eléctricas e intensa iluminación³⁵. El estable enlace químico para el nitruro de galio está estimado alrededor de 4,2 eV^{36,37}.

Debido a su característico enlace, los parámetros de red de los nitruros son relativamente pequeños. También, el tipo de enlace resultante en estos materiales trae consigo su significativa propiedad de una banda prohibida amplia. Adicionalmente, la introducción de dislocaciones se ve dificultado por el enlace producido una vez que el material ha sido depositado. Lo anterior, trae como resultado la eliminación de ciertos mecanismos de degradación observados en otros compuestos semiconductores.

La obtención de un semiconductor con una alta calidad se ve limitada por el desajuste entre los parámetros de red y este nitruro. Adicionalmente, la efectiva incorporación de indio en el $In_xGa_{1-x}N$ y su relación con la temperatura de crecimiento es un factor más que complica las condiciones de depósito.

El desarrollo de dispositivos basados en nitruros ha requerido de la búsqueda de nuevas rutas de crecimiento y materiales que mejoren a los substratos usados en la síntesis. Los substratos utilizados en los depósitos de los nitruros del grupo III producen un alta densidad de dislocaciones en el nitruro resultante, aun cuando el desajuste entre sus parámetros de red sea reducido. Sin embargo, a diferencia de otros semiconductores, las dislocaciones no degradan drásticamente las propiedades eléctricas y ópticas de los nitruros.

En la actualidad, el zafiro es el substrato más comúnmente utilizado en el depósito de GaN , InN e $In_xGa_{1-x}N$, debido a sus propiedades útiles en el crecimiento de epitaxia [43]. Sin embargo, su costo es considerablemente elevado en comparación a otros materiales



de sustratos, lo cual afecta comercialmente la producción de los dispositivos basados en nitruros.

Además de los parámetros de red de la estructura cristalina del sustrato, la selección de éste depende de otras propiedades tales como químicas, eléctricas, térmicas, de superficie, de composición y reactividad. Lo anterior, tiene una gran influencia en las características resultantes de los depósitos de los nitruros. En particular, el sustrato llega a determinar la orientación cristalina, polaridad, morfología de la superficie, tensión y concentración de defectos del material semiconductor.

Por lo anteriormente mencionado, el óxido de magnesio (MgO) con un desacople del (10 $n\%$), es el tipo de sustrato que se ha empleado en este trabajo experimental.

4.1.1. Nitruros cúbicos

La estructura cristalina de los nitruros GaN , InN y AlN es usualmente hexagonal tipo wurtzita (WZ), la cual es la formación en el estado sólido más estable³⁸. Además, estos materiales también suelen cristalizar con una estructura cubica tipo zincblenda³⁹, conocida como la formación metaestable de estos materiales. La Figura 4.3 (a) y (b) presenta el diagrama esquemático de las estructuras cristalinas zincblenda y wurtzita, respectivamente.

Las ventajas y desventajas más importantes de los nitruros cúbicos frente a sus similares hexagonales se muestran en la siguiente tabla.



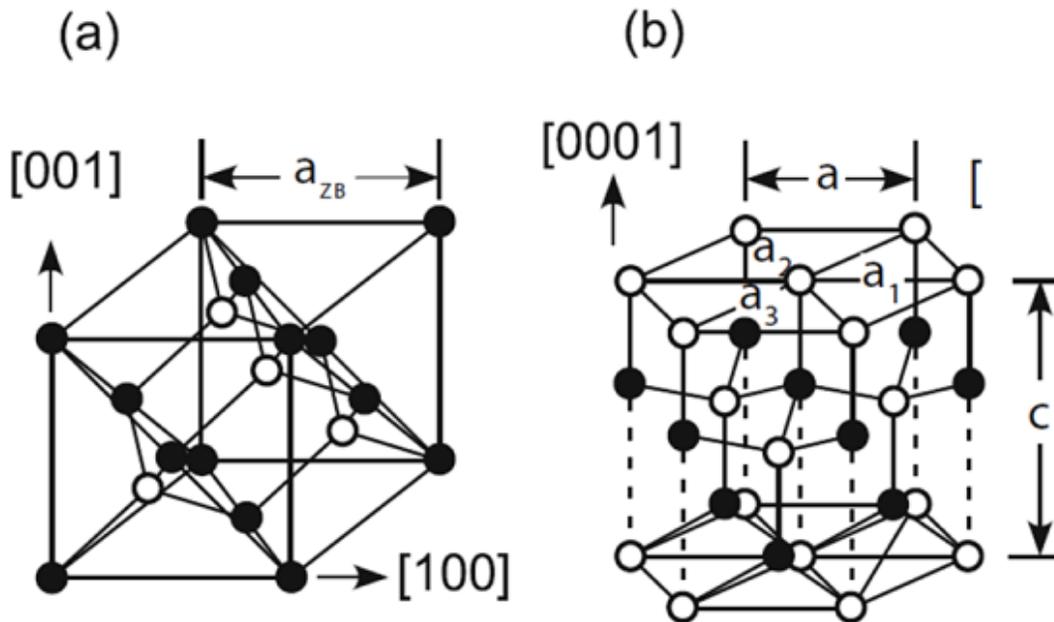


Figura 4.3: Diagrama esquemático de las estructuras cristalinas de (a) zinc-blenda y (b) wurtzita típicas de los nitruros del grupo III^{40,41}

Ventajas	Desventajas
No presentan efectos piezoeléctricos	Falta de sustratos adecuados
Exhiben razones de dispersión fonónica reducidas	Temperaturas de crecimiento menores
Mayor velocidad de arrastre electrónica saturada	
Masas efectivas electrónicas menores	
Masas efectivas de los huecos sean más bajas	
Mayor facilidad y eficiencia en el dopaje tipo <i>P</i>	

Tabla 4.1: Ventajas y desventajas los nitruros cúbicos frente a sus similares hexagonales

4.2. Espesor crítico

Cuando se crecen estructuras con diferente parámetro de red que el sustrato, se toma en cuenta el desacople de red, si éste no es muy grande, entonces se puede crecer una película delgada con un espesor que no exceda un cierto valor crítico, de tal manera que



esta película se deforma elásticamente acoplándose al substrato en el plano interfacial sin la aparición de dislocaciones (*epitaxia coherente*). A las capas que tienen diferente parámetro de red que el substrato y están acopladas a este se les denomina *pseudomórficas*.

El *espesor crítico* (h_c) depende de la diferencia de parámetro de red entre los dos materiales, de manera que éste disminuye con el aumento del desacople de red. Cuando se alcanza este espesor crítico h_c la tensión en el plano de crecimiento es tan alta que almacena energía elástica, la cual aumenta con el espesor de la capa. Este aumento de energía favorece la creación de inestabilidades superficiales que relajan la energía almacenada permitiéndole cumplir el principio de mínima energía.

La generación de dislocaciones de desajuste en las intercaras y el comienzo del crecimiento tridimensional son dos de los principales procesos que determinan el comienzo de la pérdida de coherencia de una capa pseudomórfica.

Existen técnicas experimentales a través de las cuales es posible determinar el espesor crítico, éstas se dividen en directas e indirectas. Las primeras se basan en la observación directa de las dislocaciones como lo son la microscopía de fuerza atómica *AFM*. En cambio las técnicas indirectas se basan en la influencia de las dislocaciones ya sea en las propiedades eléctricas (movilidad Hall), ópticas (ensanchamiento o posición del pico de fotoluminiscencia) o estructurales (parámetro de red paralelo o perpendicular medido por rayos X) o parámetro paralelo superficial medido por *RHEED*.

Dependiendo de la resolución de la técnica y de la influencia de las dislocaciones en la variable que se está midiendo se tendrá una mayor o menor sensibilidad a la presencia de éstas, que influirá en la densidad mínima de dislocaciones detectables y por lo tanto



el espesor crítico medido experimentalmente será cercano al real o mucho mayor.

Además de la técnica experimental a la hora de determinar el espesor crítico hay que tener en cuenta que éste depende también de otras variables y entre ellas muy críticamente de las condiciones de crecimiento. A partir de medidas *RHEED* del parámetro paralelo superficial se ha observado que el espesor crítico aumenta cuando la temperatura de sustrato disminuye. Esta influencia del espesor crítico con las condiciones de crecimiento evidencia que el espesor crítico está influenciado por procesos activados cinética o térmicamente.

En el diseño de heteroestructuras tensionadas se suelen elegir los espesores de crecimiento por debajo de los espesores críticos calculados con un margen de seguridad.

Existen diversos modelos para calcular el espesor crítico en función de la diferencia del parámetro de red.

El modelo de Van der Merwe^{42,43} es el primer modelo aparecido para el cálculo de espesores críticos y nos centraremos en él debido a que es muy sencillo y gráfico. Van der Merwe estudió la intercara entre el sustrato (material *A* semiinfinito) y un material *B* de espesor d_B . Ambos materiales tienen la misma estructura cristalina pero diferente parámetro de red (a_A y a_B). En la intercara entre ambos materiales pueden ocurrir dos situaciones límites:

- El material *B* se acopla en el plano de crecimiento al sustrato con la correspondiente tensión biaxial en el plano (Fig. 4.2a). A esta intercara se le denomina coherente o pseudomórfica. Debido a la tensión presente en la intercara se acumulará una energía por unidad de superficie cuyo valor viene dado por:



$$\xi_{elas} = 2G \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right) h f^2 \quad (4.3)$$

Donde ν es el módulo de Poisson, el módulo de corte $G = C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}$, donde C_{ij} son las constantes elásticas del material B , f es el desajuste de red entre los dos materiales y h es el espesor crecido del material B .

De la ecuación 4.3 se puede observar que la energía crece linealmente con el espesor de la capa epitaxial.

- El material B se relaja totalmente respecto del substrato y crece con su propio parámetro de red. La energía acumulada por unidad de superficie en este caso es la necesaria para la generación de suficientes dislocaciones para desacoplar la epitaxia del substrato:

$$\xi = 9,5f \left(\frac{Gb}{4\pi^2} \right) \quad (4.4)$$

donde ν el módulo de Poisson y b el vector de Burgers. La ecuación 4.4 es independiente del espesor crecido. Para un determinado desajuste de red, dependiendo del espesor de la capa crecida la heteroestructura se encontrara en un régimen o en otro. Espesores pequeños favorecen el acople elástico del material y para espesores mayores el material se relaja mediante dislocaciones.

Igualando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se puede encontrar el espesor crítico quedando como:



$$h_c = \frac{9,5b}{8\pi^2} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \frac{1}{f} \quad (4.5)$$

De la ecuación 4.5 se aprecia la relación inversa entre el espesor crítico y el desacople de red, de manera tal que el espesor disminuye con el aumento del desacople entre la eptaxia y el sustrato. A partir del espesor crítico aparecerán las dislocaciones.

En el modelo desarrollado por Matthews y Blakslee^{44,45} el espesor crítico es determinado por el espesor crecido al cual la tensión elástica presente en la intercara es lo suficientemente grande para que dislocaciones ya presentes en el sustrato se desvíen formando una línea de dislocación en la intercara capaz de relajar la red. Aunque los cálculos de Matthews y Blakeslee reproducen muy bien determinados resultados experimentales el mecanismo propuesto por ellos no parece plausible ya que la densidad de dislocaciones de los sustratos es mucho menor que la presente en heteroestructuras donde el material se ha relajado.

El problema que plantean Matthews y colaboradores es averiguar de qué manera el desacople de red se repartía entre la deformación elástica y la relajación por dislocaciones.

El inconveniente que tiene este modelo es que se basa en un único mecanismo de relajación: la creación de dislocaciones de desacoplo a partir de dislocaciones. A continuación expondremos los resultados fundamentales del modelo de Matthews y Blakeslee en su formulación:

$$h_c = \frac{b(1-\nu \cos^2 \alpha)}{2\pi f(1+\nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (4.6)$$



Donde α es el ángulo entre la línea de la dislocación y su vector de Burgers y λ el ángulo que forman la dirección de deslizamiento con la dirección en el plano de la película que es perpendicular a la línea de intersección del plano de deslizamiento y la superficie de la muestra. El vector de Burgers es aquel requerido para completar o cerrar una trayectoria cerrada tomada en un cristal que tiene dislocaciones, la cual se hace de átomo a átomo. Figura 4.4.

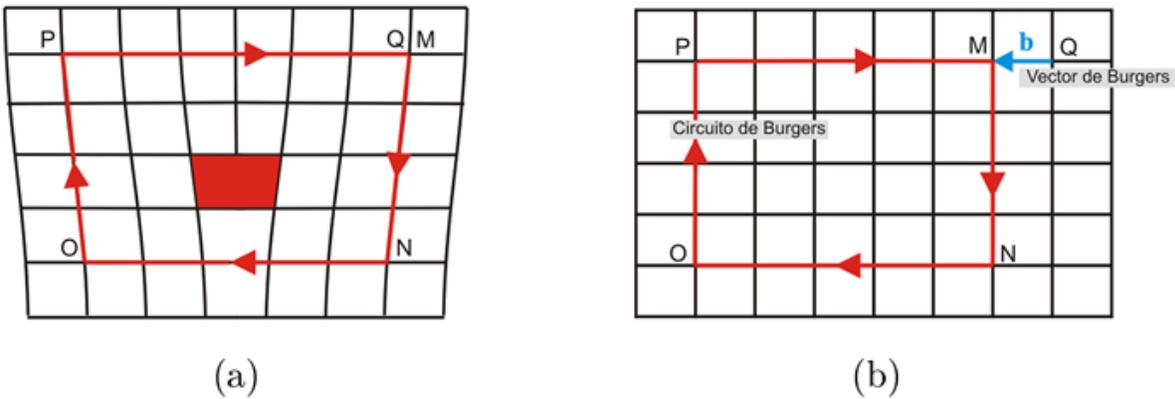


Figura 4.4: a) Vector de Burgers para una trayectoria cerrada con dislocación. b) Vector de Burgers para una trayectoria cerrada de un cristal perfecto.

A. Fischer⁵ presenta un nuevo enfoque en la teoría del equilibrio para la relajación de la tensión en estructuras semiconductoras heteroepitaxiales metaestables que incluye la interacción elástica entre dislocaciones de desacople. Las condiciones de contorno de superficie libre se satisfacen colocando una dislocación de imagen fuera del cristal de tal manera que su campo de tensión cancela el de la dislocación de desacople en la superficie. Este método proporciona una teoría de equilibrio que predice correctamente el espesor crítico de la capa tensada (ecuación 4.7).



$$x = \left(\frac{b \cdot \cos \lambda}{0,836 \cdot h_c} \right) \times \left(1 + \frac{1 - \frac{\nu}{4}}{4\pi \cdot \cos^2 \lambda \cdot (1 + \nu)} \cdot \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \right) \quad (4.7)$$

El vector de Burgers es una función lineal de la concentración de indio $b = 0,51x + 4,5$, el módulo de Poisson⁴⁶ es también función lineal de la concentración de indio $\nu = 0,13x + 0,27$.

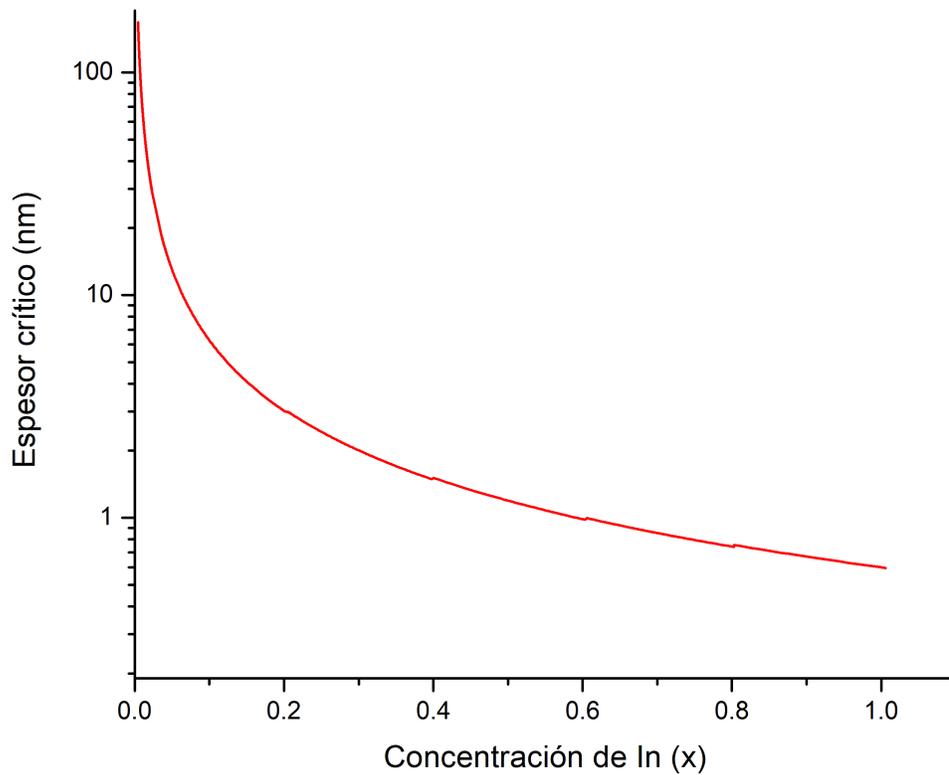


Figura 4.5: *Espesor crítico en función de la concentración de In*

Para graficar el espesor crítico en función de la concentración de indio (figura 4.5) se tomaron promedios para b y ν como se muestra en la tabla:



Fracción de I_n	Vector de Burgers (nm)	Módulo de Poisson
0-20 %	0.4551	0.283
20-40 %	0.4653	0.309
40-60 %	0.4755	0.335
60-80 %	0.4857	0.361
80-100 %	0.4958	0.387

Tabla 4.2: *Vector de Burgers y módulo de Poisson*





5

Técnicas de caracterización

5.1. Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía (<i>RHEED</i>)	36
5.2. Microscopía de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>)	39
5.3. Difracción de Rayos X	44

5.1. Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía (*RHEED*)

RHEED es una técnica muy utilizada para realizar una caracterización *in situ*, durante el proceso de crecimiento por *MBE*. El patrón de difracción *RHEED* da una información sobre el estado de la superficie antes o durante el crecimiento. La geometría del montaje *RHEED* (Figura 5.1) hace que sea compatible con el crecimiento. El sistema consta de un cañón de electrones para haces con energía hasta 10 *keV*. El ángulo de incidencia del haz de electrones con la muestra es de $l - 2^\circ$. Frente al cañón, se encuentra una pantalla fluorescente que permite visualizar los electrones difractados, o sea, la representación de la red recíproca de la superficie de la muestra.

La imagen de difracción sobre la pantalla fluorescente es grabada mediante una cámara de alta sensibilidad y un equipo de video convencional. Posteriormente al crecimiento es posible un análisis mediante programas adecuados.

La información que proporciona el patrón de difracción de *RHEED* proviene de unas pocas capas atómicas próximas a la superficie.

RHEED proporciona información sobre la estequiometría de la superficie, que en los compuestos III-V puede variar dentro de un amplio rango cambiando en estructura superficial. Las distintas estructuras superficiales observadas responden a reorganizaciones de los átomos (reconstrucciones) que minimizan la energía libre de la superficie por un proceso de hibridación de orbitales. Esta nueva disposición, que es por tanto distinta a la que tienen los átomos en ese mismo plano una vez que está *enterrada* en el volumen, mantiene una simetría transiacional cuya celda unidad es mayor que la correspondiente a un plano atómico del material en volumen.



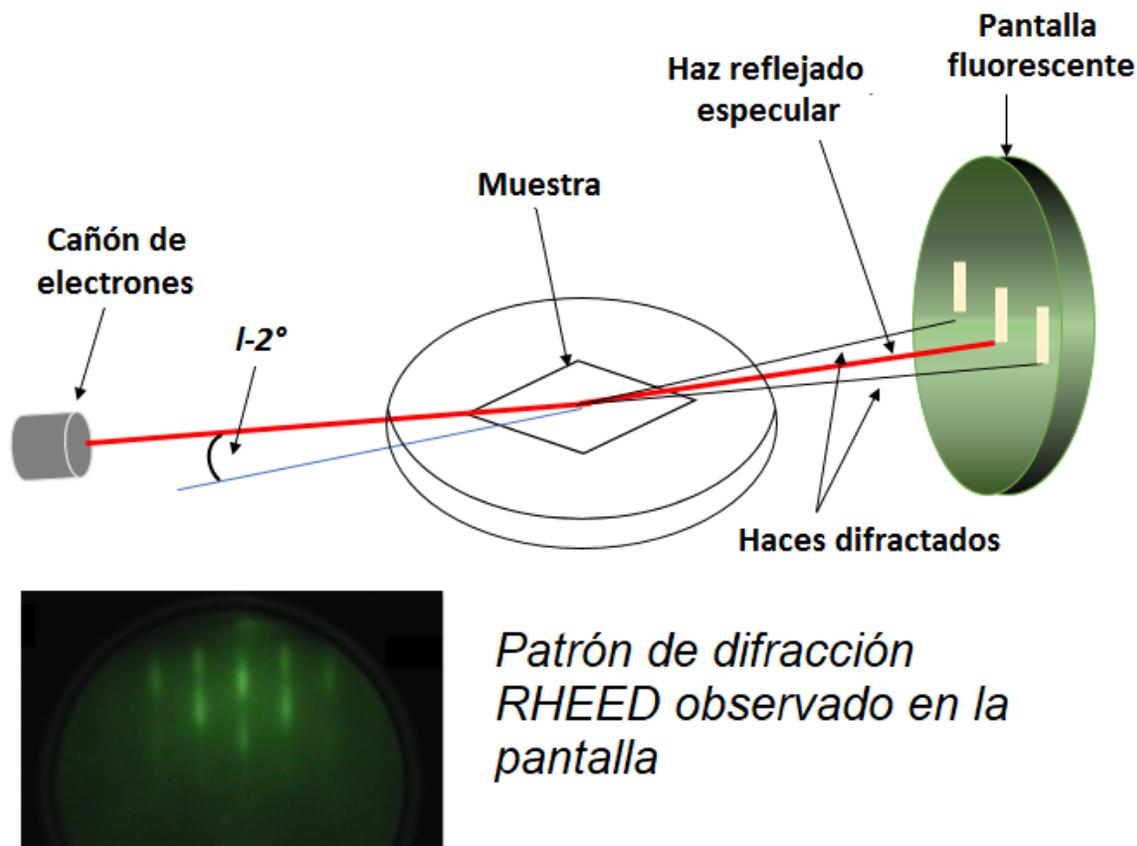


Figura 5.1: *Esquema del equipo experimental de RHEED.*

Por otro lado, la distancia entre barras de difracción es una medida del parámetro de la red recíproca de la superficie. Su evolución temporal durante el crecimiento de capas epitaxiales con parámetro de red diferente al del substrato proporciona información sobre el espesor crítico a partir del cual el material crece con su propio parámetro de red. Este parámetro es fundamental para el diseño de capas tensadas en las cuales el material sufre deformación elástica sin que se generen dislocaciones para relajar la tensión acumulada.



La intensidad de las distintas reflexiones del patrón de difracción *RHEED* oscila durante el crecimiento. La medida del período de las oscilaciones *RHEED* proporciona una medida muy precisa de la velocidad de crecimiento del material. Este comportamiento oscilatorio es consecuencia del mecanismo de crecimiento por *MBE*. Una aproximación cinemática de la difracción se esquematiza en la Figura 5.2⁴⁷. En este modelo el grado de completitud de la capa superficial dicta la intensidad del haz difractado. Así, capas a medio llenar producirían mínimos en la intensidad difractada y capas completas máximos en la intensidad.

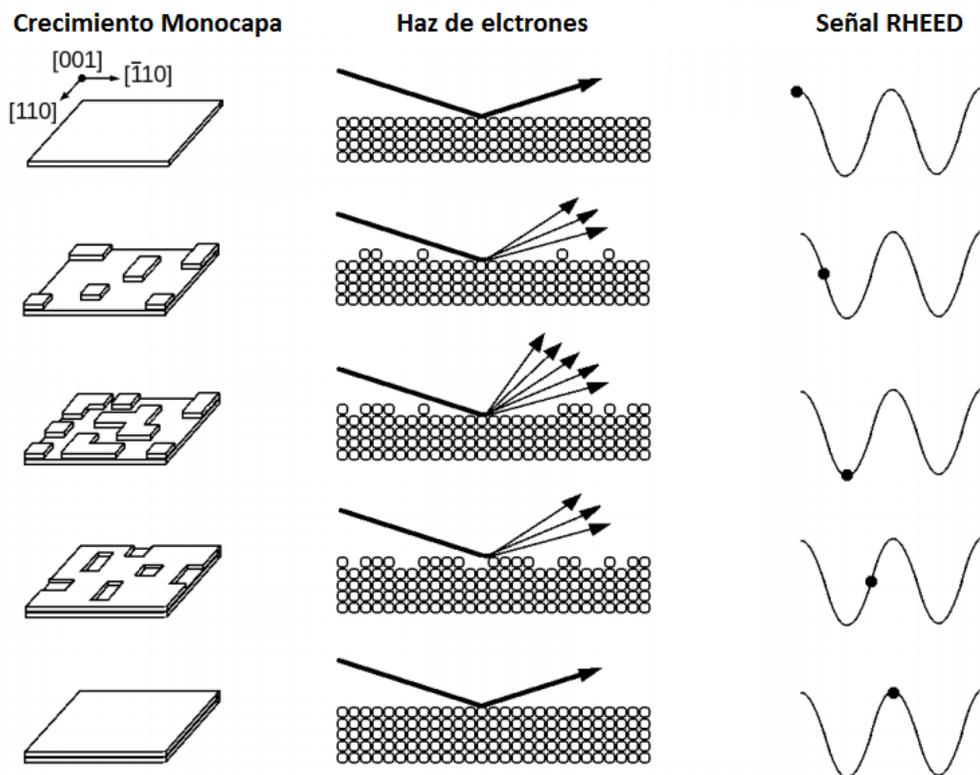


Figura 5.2: Modelo idealizado del proceso de crecimiento sobre una superficie inicialmente plana.

La reflectividad *RHEED* durante el modo de crecimiento bidimensional o capa a



capa se corresponde a un diagrama de barras y la intensidad de los máximos de difracción (especialmente el correspondiente al haz especular) oscila claramente.

Si durante el crecimiento aparece una distribución regular de escalones, los bordes de los mismos actúan como centros de nucleación preferentes de forma que el crecimiento se realiza por el desplazamiento progresivo de dichos bordes. La intensidad *RHEED* en este caso permanece constante (independiente del tiempo) y el haz especular no presenta oscilaciones de intensidad.

El diagrama *RHEED* en el caso de crecimiento tridimensional, evoluciona rápidamente hacia un diagrama de puntos difusos (en lugar de barras) cuya intensidad disminuye rápidamente.

5.2. Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*)

Microscopía de fuerza atómica (*AFM*) es una técnica de caracterización que nos permitió estudiar las características superficiales de las muestras crecidas en este trabajo de investigación. Con esta técnica construimos las imágenes topográficas de nuestras muestras crecidas a partir de las fuerzas de interacción que existen entre una punta y las superficies de ellas. Las fuerzas de interacción dependen de las características de la superficie y de las condiciones en las que trabajemos.

AFM utiliza una punta nanométrica que se encuentra situada en el extremo de una micro palanca denominada *cantilever* (figura 5.3) para rastrear la superficie, cuyo comportamiento mecánico se puede aproximar al de un resorte elástico, regido por la ley de



Hooke ($F = -kx$). La fuerza F es equivalente a la fuerza de interacción entre la punta y la muestra; k es la constante elástica de la micropalanca y x es la deflexión vertical que sufre la micropalanca debido a las fuerzas de interacción.

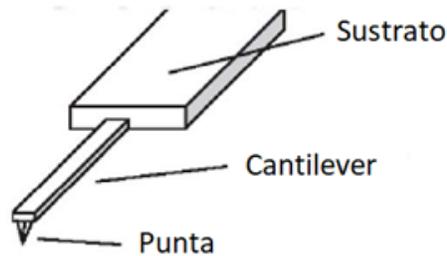


Figura 5.3: *Punta y cantilever de AFM.*

A través de su deflexión, la micropalanca actúa como un sensor de fuerzas, que mide indirectamente, las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra con un sistema de detección óptica. Se hace incidir un láser sobre el extremo de la micropalanca, y el haz láser reflejado incide a su vez en un fotodiodo dividido en cuatro segmentos (figura 5.4).

La deflexión vertical es proporcional a la fuerza normal; y ésta se mide con la diferencia de intensidad que hay entre los segmentos superiores e inferiores del fotodiodo. Mientras que la torsión es proporcional a la fuerza lateral dada por la diferencia de intensidad entre los segmentos laterales del fotodiodo como muestra la figura 5.5.



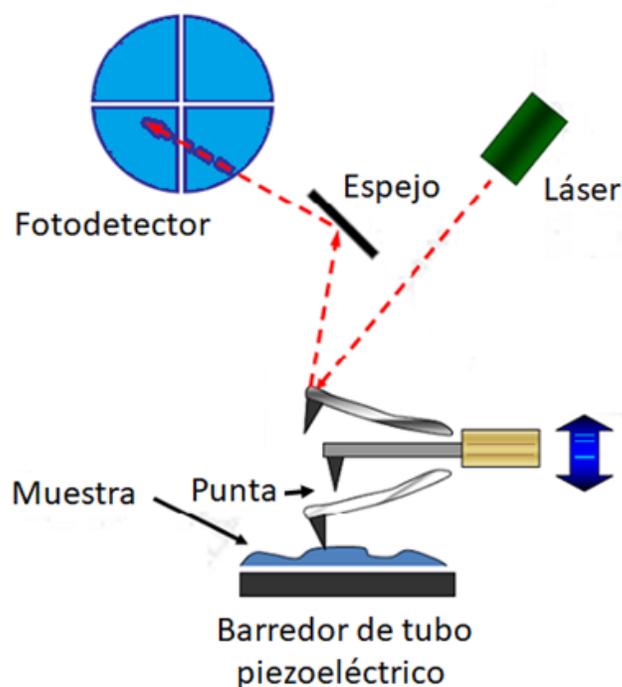


Figura 5.4: *Sistema de AFM.*

Para realizar el barrido por la superficie de nuestras muestras, el sistema *AFM* utiliza un dispositivo llamado piezoeléctrico, que presenta una deformación mediante un voltaje aplicado y permite controlar con precisión de nanómetros el barrido sobre la muestra. En *AFM* se usa generalmente los del tipo *PZT* (zirconatos de plomo y titanio).

La punta del cantilever siente la interacción conforme ésta se aproxima a la muestra, mientras que el cantilever se deflecta. Esta señal se recoge en el fotodiodo, y para que la fuerza de interacción punta-muestra se mantenga constante a lo largo del proceso de barrido interviene un sistema de retroalimentación.

En *AFM* existen distintos modos de operación que dependen de las fuerzas de interacción que predominen. Los modos más comunes de trabajo son el *modo de contacto* y el *modo de no contacto*; figura 5.8 a) e b), respectivamente.



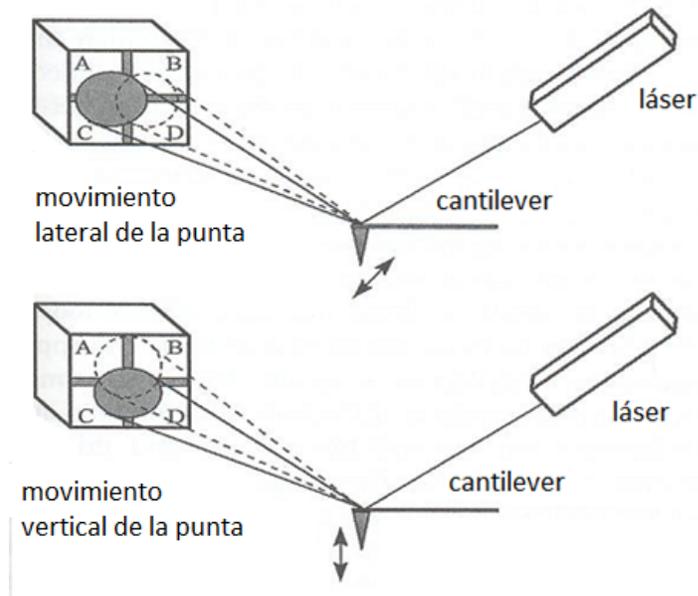


Figura 5.5: *Movimiento lateral y vertical de la punta de AFM.*

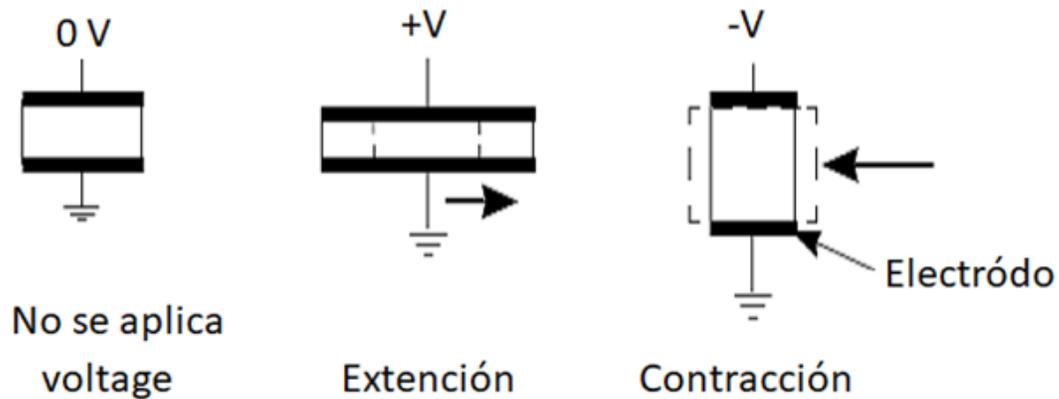


Figura 5.6: *Dispositivo piezoeléctrico de AFM.*

El modo de contacto es aquél en el que la punta barre la muestra en contacto cercano con la superficie. La fuerza en la punta es repulsiva que se ajusta presionando el cantilever contra la superficie de la muestra con un elemento piezoeléctrico de posicionamiento. En el



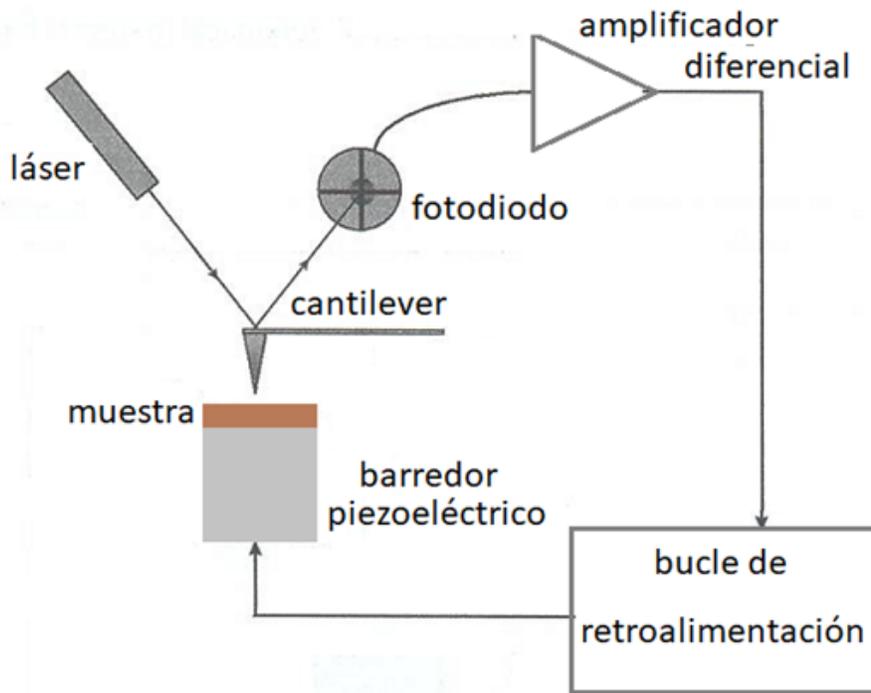


Figura 5.7: Dispositivo piezoeléctrico de AFM.

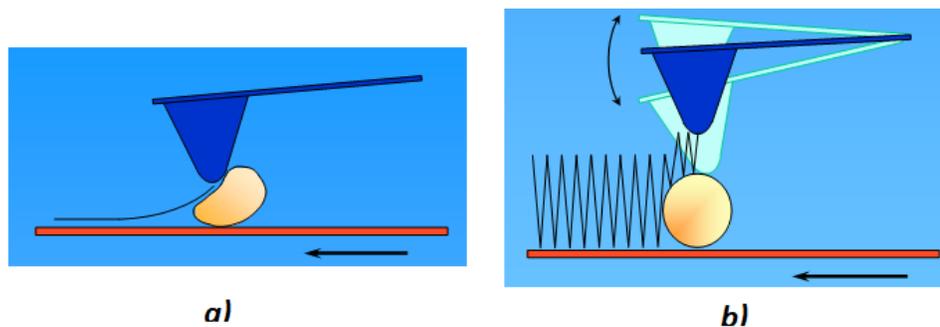


Figura 5.8: Modos de operación de AFM.

modo de contacto la deflexión del cantilever es detectada y comparada en un amplificador diferencial de retroalimentación respecto a algún valor concreto de deflexión. Si la deflexión medida es diferente del valor elegido el amplificador de retroalimentación aplica un voltaje al piezo para bajar o subir la muestra en relación al cantilever de manera que se restablezca el valor de deflexión deseado. El voltaje que el amplificador de retroalimentación aplica al



piezo es una medida de la altura asociada al contorno de la superficie de la muestra pues tiene una correspondencia directa con la deformación sufrida por el piezoelectrico en z .

Esta altura se almacena en función de la posición lateral de la muestra (x, y) obteniéndose así una imagen topográfica o de alturas de la superficie de la muestra.

El *modo no contacto* (*tapping mode*) se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta puede alterar la muestra. En este modo de trabajo la punta se sitúa a $5 - 15 \text{ nm}$ por encima de la superficie de la muestra. Lo que se detectan son las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra, construyéndose imágenes topográficas barriendo la punta sobre la superficie de la muestra. Desafortunadamente, las fuerzas atractivas que ejerce la muestra son sustancialmente más débiles que las utilizadas en el modo de contacto. Por tanto, es necesario generar una pequeña oscilación en la punta de manera que se puedan detectar las pequeñas fuerzas entre la punta y la muestra mediante la medida de cambios en la amplitud, fase o frecuencia de la oscilación del cantilever en respuesta a gradientes de fuerza procedentes de la muestra. En general la capa fluida de contaminante es sustancialmente más gruesa que el rango de fuerzas de Van der Waals y por tanto, los intentos de obtener verdaderas imágenes con el modo de no contacto fallan en el momento que la punta oscilante se ve atrapada en la capa fluida o se encuentra situada más allá del rango efectivo de fuerzas que intenta medir.

5.3. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X es la técnica más adecuada para identificar la estructura cristalina de películas delgadas debido a la posibilidad de utilizar ángulos rasantes en la muestra. Además de permitir conocer la estructura de un cristal, también permite



conocer todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace, ángulos entre átomos y la distribución electrónica en la molécula. Así mismo, permite medir el espesor de películas epitaxiales.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los cristales debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sean más o menos iguales a la distancia interatómica del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de Angstrom (\AA), de ahí que tengamos que utilizar Rayos X para estudiar los materiales.

La interferencia observada en los patrones de Difracción de Rayos X para un sólido, ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la Figura 5.9. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es: $2d\sin\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero en longitudes de onda, condición conocida como la Ley de Bragg 5.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

Donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices de Miller $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de



la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de reflexión.

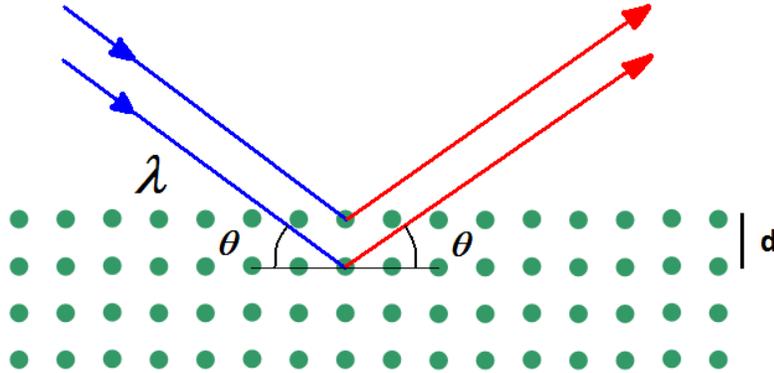


Figura 5.9: *Difracción de los rayos X en los planos cristalinos.*

En las medidas de Rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.



6

Crecimiento y caracterización

6.1. Preparación del sustrato y del porta sustrato	48
6.2. Crecimiento de películas de <i>InGaN</i>	49
6.3. Caracterización por <i>AFM</i>	54
6.4. Caracterización por Difracción de Rayos X	54

6.1. Preparación del sustrato y del porta sustrato

Antes de su utilización se limpió el porta sustratos con solventes para remover capas de contaminantes siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se introdujo en Xileno y se colocó en ultrasonido durante por 10 minutos.
- Se introdujo en acetona para limpiarlo en ebullición controlada.
- El tercer solvente empleado fue isopropanol. Nuevamente se empleó ultrasonido durante 10 minutos.

Los sustratos MgO pueden contaminarse al ser expuestos al aire, formándose películas de óxidos, carbono y otras impurezas que pueden causar defectos cristalinos. La limpieza de estos sustratos es extremadamente importante para el crecimiento epitaxial. Este proceso consta de tres fases que se describen a continuación:

- Los sustratos se introdujeron en acetona y se colocaron en ultrasonido durante 10 minutos.
- Se introdujeron en isopropanol y en ultrasonido durante 10 minutos.
- Por último, se enjuagan con abundante agua desionizada en baño ultrasónico y se secaron con gas de N_2

Al terminar el proceso de limpieza del porta sustratos y sustratos, se cargaron en la cámara de crecimiento para el tratamiento térmico a una temperatura de $900^\circ C$ durante 20 minutos en UHV para remover posibles residuos de agua e hidrocarburos. Posteriormente se expuso la superficie $MgO - H$ a plasma de nitrógeno para favorecer la sustitución de átomos de nitrógeno por los de hidrógeno y obtener una superficie



$MgO - N - H$. El enlace $N - H$ es fácil de desorber a una temperatura de sustrato de $760^\circ C$, con lo que se obtiene una superficie $MgO - N$.

6.2. Crecimiento de películas de $InGaN$

Se crecieron tres muestras de $InGaN$ denominadas $OR1$, $OR2$ y $OR3$ con diferentes condiciones de crecimiento.

Muestra	Tiempo (s)	Temperatura Celda de Ga ($^\circ C$)	Temperatura Celda de In ($^\circ C$)	Temperatura Calefactor ($^\circ C$)
$OR1$	100	880	780	600
$OR2$	100	916	765	610
$OR3$	100	934	755	600

Tabla 6.1: *Condiciones de crecimiento de las muestras.*

El objetivo de los crecimientos fue estudiar la influencia de la concentración de In sobre el espesor crítico. Las condiciones de crecimiento fueron tomadas del trabajo del M. C Sergio Agustín García Hernández⁴⁸, donde se obtuvo la rapidez de crecimiento para cada una de las muestras de sus experimentos. (Tabla 6.2).

Muestra	Concentración	Espesor	Razó de crecimiento
$InGaN - S2$	27%	700s nm	0,129 nm/s
$InGaN - S5$	39,7%	450 nm	0,083 nm/s
$InGaN - S4$	50%	270 nm	0,05 nm/s
$InGaN - S3$	72%	230 nm	0,042 nm/s

Tabla 6.2: *Espesores obtenidos por SEM*

Cada muestra se creció sobre una capa *buffer* de GaN a $720^\circ C$ por 30 minutos sobre



un sustrato de MgO . La capa *buffer* reduce el desacople de red entre el ternario y el sustrato y disminuye la tendencia a incorporar la fase hexagonal debido a los esfuerzos de tensión y compresión que se generarían al intentar crecer directamente el ternario $InGaN$ sobre $MgO(100)$.

Durante cada crecimiento se grabó el video de alta resolución que muestra la evolución temporal del patrón de difracción *RHEED*. Tabla 6.3.

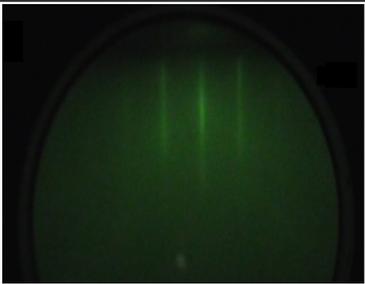
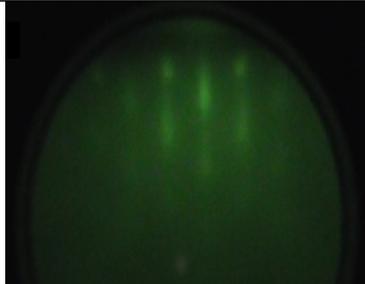
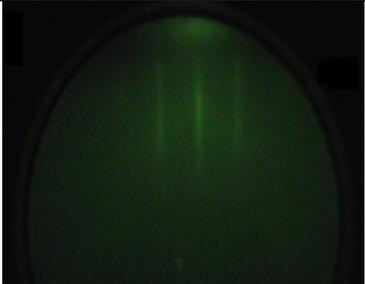
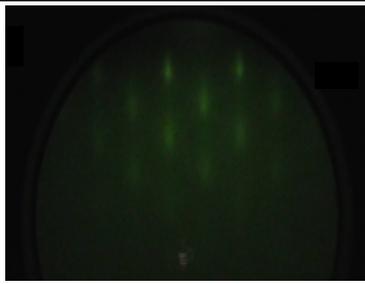
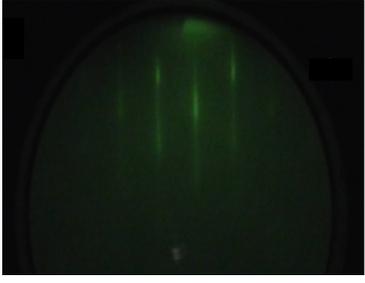
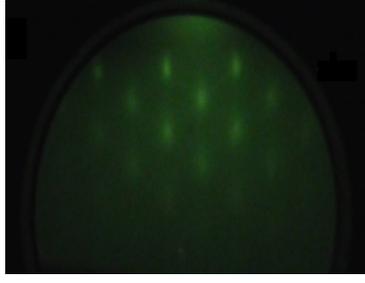
Muestra	Patrón <i>RHEED</i> inicial <i>GaN</i>	Patrón <i>RHEED</i> final <i>InGaN</i>	Fracción molar de <i>In</i>
OR1			69,6 %
OR2			43,5 %
OR3			17,4 %

Tabla 6.3: Evolución del patrón de difracción *RHEED*



Posteriormente, se dividieron estos videos en patrones de difracción correspondientes a cada segundo del crecimiento usando el software *VirtualDub*. Para cada imagen del patrón de difracción *RHEED* se obtuvo el perfil de intensidad mediante el software *ImageJ*. Se exportó a *Origin* la tabla de valores obtenida en *ImageJ* del perfil de intensidad y se midió la distancia en pixeles entre los picos extremos, como se muestra en la Figura 6.1.

La distancia entre los picos de intensidad de los extremos representa la distancia entre la familia de átomos perpendicular al azimuth de observación de la película crecida en ese instante.

Para calcular el parámetro de red de la película se midió la distancia entre los picos de intensidad en la etapa inicial del crecimiento. Esta distancia corresponde a la capa *buffer* de *GaN* cuyo parámetro de red es $0,45 \text{ nm}$.

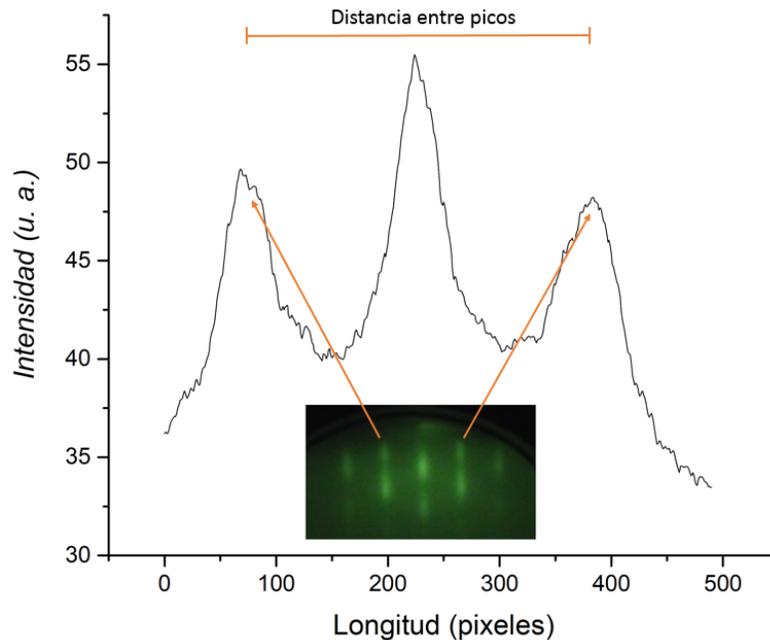


Figura 6.1: Perfil de intensidad del patrón *RHEED*



De cada patrón de difracción *RHEED* se calculó el parámetro de red de la película correspondiente usando la relación $a_n = \left(\frac{d_0}{d_n}\right) a_{GaN}$; donde a_n y d_n son el parámetro de red y la distancia entre picos de intensidad del n -ésimo segundo del crecimiento, respectivamente. d_0 es la distancia entre picos de intensidad correspondiente al *GaN* en la etapa inicial del crecimiento, y a_{GaN} es el parámetro de red del *GaN*.

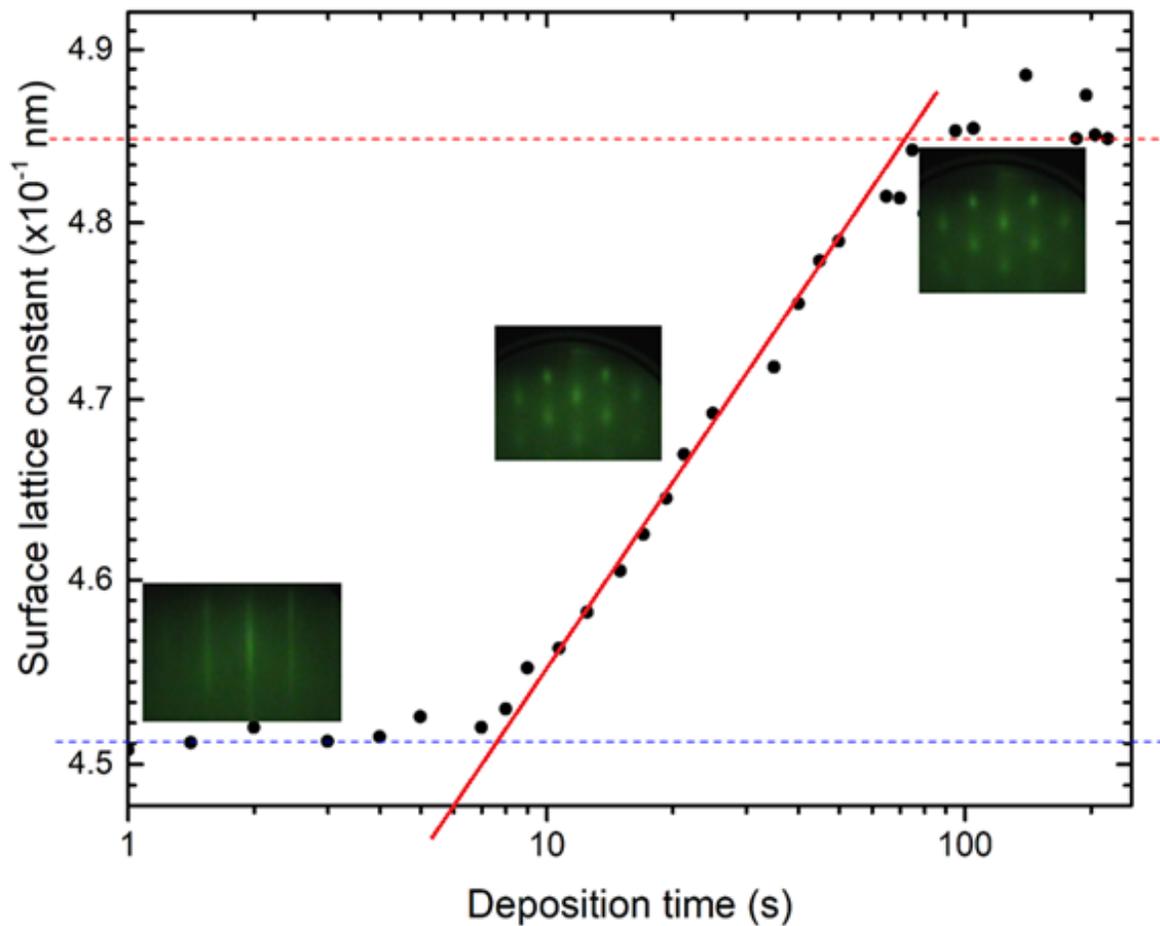


Figura 6.2: Gráfica de parámetro de red contra tiempo.

La figura 6.2 muestra la evolución temporal del parámetro de red.

El número de monocapas (n_{ml}) crecidas se calculó usando la relación $n_{ml} = \frac{r \cdot t}{2 \cdot a_n}$,



donde r es la razón de crecimiento y t es el tiempo que transcurre desde que comenzó el crecimiento. El factor de 2 del denominador es el número de monocapas atómicas en la estructura cúbica y a_n es el parámetro de red calculado en el n -ésimo segundo de crecimiento.

Para tener una medida cuantitativa del espesor crítico y de la concentración de *In*, se graficó la evolución del parámetro de red contra el número de monocapas depositadas para cada muestra. Figura 6.3.

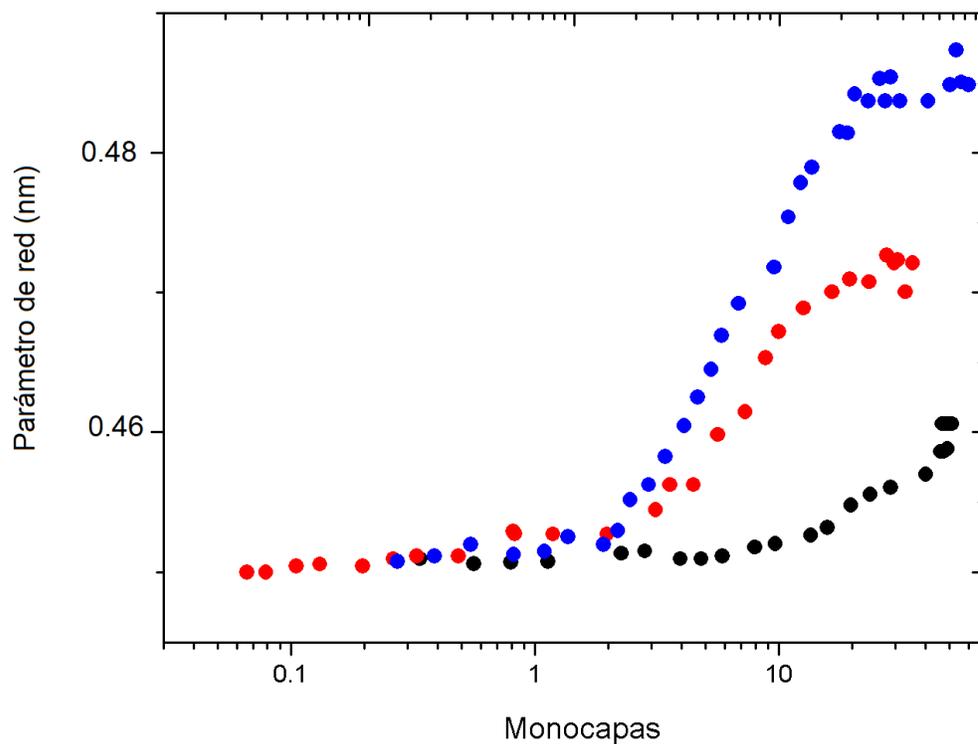


Figura 6.3: Gráfica de parámetro de red contra número de monocapas.



6.3. Caracterización por *AFM*

Se caracterizaron las muestras crecidas bajo microscopía de fuerza atómica donde se midió la rugosidad media obteniéndose los resultados que muestra la figura 6.4.

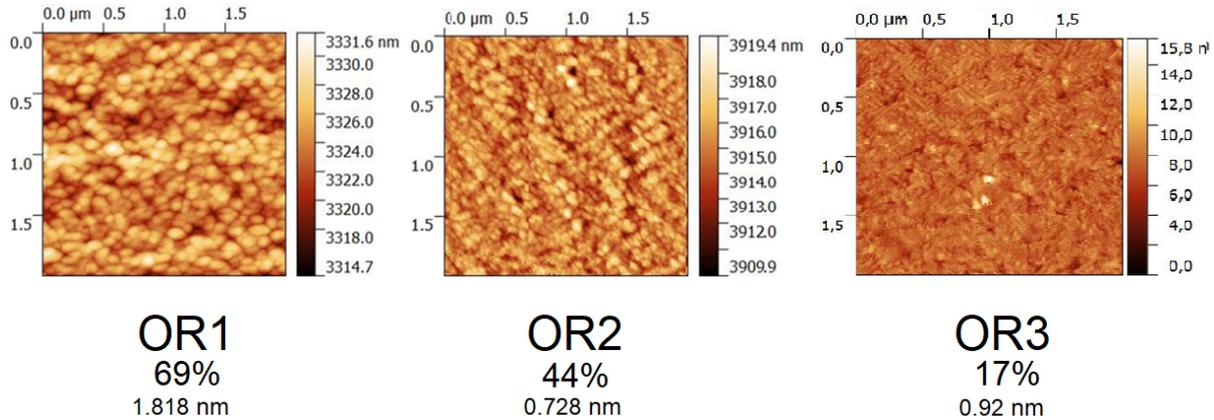


Figura 6.4: Caracterización por *AFM*.

6.4. Caracterización por Difracción de Rayos X

Con el propósito de hacer una evaluación de la fase cristalina y de la concentración de indio para cada una de las películas crecidas, se realizaron mediciones de difracción de rayos X en la configuración Bragg-Brentano. Es posible observar en la figura 6.5 el pico para la reflexión 002 de *GaN* en fase cúbica a $2\theta = 39,8^\circ$ para todas las muestras. Para la muestra *Or3* se observa que la forma de línea gaussiana para la reflexión 002, no es simétrica, en $2\theta = 39,1^\circ$ se observa un hombro el cual corresponde al sistema ternario *InGaN* en fase cúbica para una fracción molar de 0,17. Para la muestra *Or2* además de la reflexión para el *c-GaN*, es posible observar una forma de línea gaussiana con un semiancho muy prolongado, sin embargo, haciendo una deconvolución es posible determinar la posición de la reflexión en $2\theta = 37,8^\circ$ para una concentración de indio



de alrededor de 0,44. Por último para la muestra *Or1*, también es posible observar una reflexión del de *c-InGaN* en $2\theta = 36,5^\circ$ correspondiente a una concentración de 0,70. Estos resultados coinciden con las mediciones hechas mediante la técnica in-situ *RHEED*.

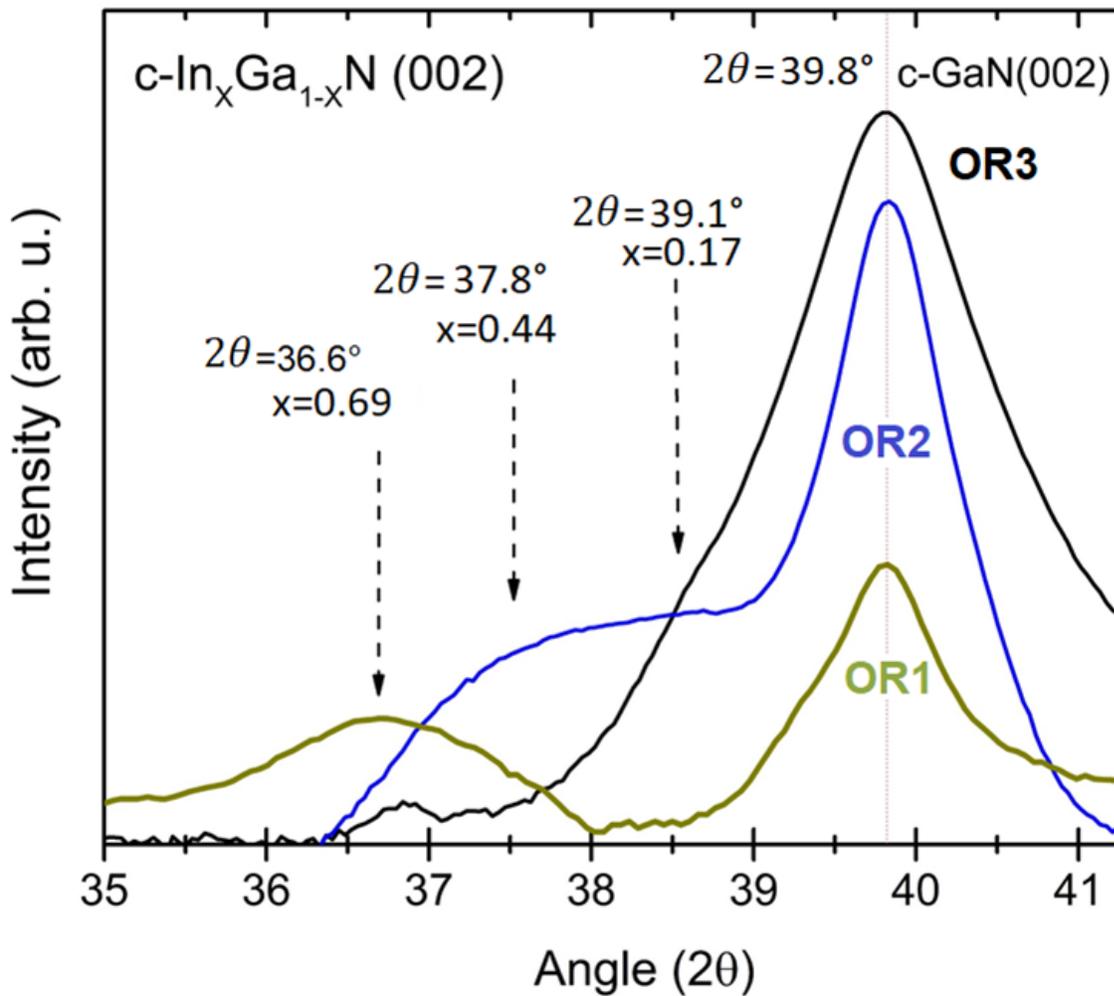


Figura 6.5: Caracterización por XRD.





7

Análisis de Resultados

Analizando la gráfica de la figura 6.3, se puede apreciar que en las primeras etapas del crecimiento el parámetro de red es prácticamente constante e igual al correspondiente de la capa *buffer* de *GaN*. En estas etapas, el espesor de las películas epitaxiales aumenta hasta alcanzar un valor crítico. A partir de entonces, el parámetro de red aumenta abruptamente hasta mantenerse constante nuevamente, alcanzando el valor que corresponde al ternario *InGaN*, correspondiente a cada concentración.

Se midió el número de monocapas crecidas donde se produce el rompimiento de red y se usó la relación $h_c = 2,5 \cdot n_{ml} \cdot a_{GaN}$ para calcular el espesor crítico en cada muestra.

Para determinar la composición de las muestras, se tomó el parámetro de red del ternario *InGaN* de la gráfica de la figura 6.3 y posteriormente se usó la ley de Vegard. Despejando la concentración x de *In*, nos queda:

$$x = \frac{a_{InGaN} - a_{GaN}}{a_{InN} - a_{GaN}} \quad (7.1)$$

La tabla 7.1 muestra los resultados tanto del espesor crítico como de la concentración de *In* para cada muestra:

Muestra	% de <i>In</i> <i>RHEED</i>	% de <i>In</i> <i>XRD</i>	h_c nm	Rugosidad nm	Parámetro de red nm
<i>OR1</i>	69.9	69	1.69	1.82	0.48
<i>OR2</i>	43.5	44	2.21	0.73	0.47
<i>OR3</i>	17.4	17	5.62	0.91	0.46

Tabla 7.1: Resultados de concentración de *In*, espesor crítico, rugosidad y parámetro de red.

Para cumplir con uno de los objetivos de este proyecto de investigación, se ubicaron los espesores críticos obtenidos empíricamente en la gráfica que representa el modelo



teórico establecido⁵, figura 7.1. Se eligieron las muestras *OR1*, *OR5* y *OR6* porque éstas se crecieron con diferentes condiciones de crecimiento, por lo que se esperan diferentes concentraciones de *In*.

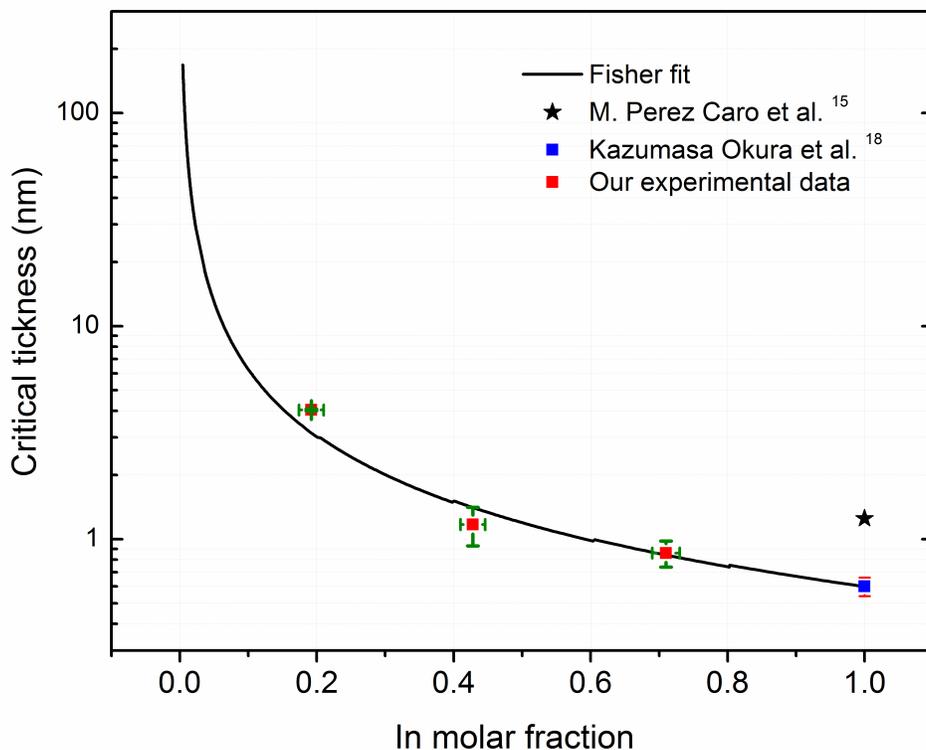


Figura 7.1: *Espesor crítico*

Es posible observar una buena correlación entre los resultados experimentales del espesor crítico calculado a través de *RHEED* y el modelo teórico para el espesor crítico establecido Fisher.

Sin embargo, existe una discrepancia entre los valores experimentales y teóricos, esto posiblemente es debido a errores de medición aleatorios o a los datos usados que se tomaron para el modelo, como lo son la Razón de Poisson y el vector de Burgers, los cuales son calculados teóricamente para los binarios *c – GaN* y *c – InN*, de los cuales se hizo una



extrapolación lineal para las diferentes fracciones molares de In en el compuesto ternario $InGaN$, hay posibilidades de que el verdadero comportamiento de estos dos parámetros tengan un parámetro de curvatura en su correlación.



8

Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegaron son las siguientes:

- El patrón de difracción *RHEED* evoluciona de un patrón formado por barras verticales correspondiente al *Buffer* de *GaN* cuasi plano a un patrón puntual para el *InGaN*.
- El crecimiento sobre una capa *Buffer* de *GaN* reduce el desacople de red entre el sustrato de *MgO* y el terbario *InGaN* y reduce la tendencia a incorporar la fase hexagonal.
- Las primeras etapas del crecimiento de *InGaN* sobre *c-GaN/MgO* ocurren en un régimen pseudomorfo (*2D*) evolucionando aun crecimiento tridimensional.
- El crecimiento es pseudomorfo por debajo del espesor crítico.
- El espesor crítico disminuye con el aumento de la concentración de *In*.
- La rugosidad de las muestras aumenta con la concentración de *In*.
- El modelo teórico para el espesor crítico establecido por Fischer se ajusta adecuadamente a nuestros resultados experimentales con cierta discrepancia que se debe a posibles errores de medición, así como los valores promedio tomados para el vector de Burgers y la razón de Poisson.



9

Trabajo a futuro

Con los resultados obtenidos del estudio del espesor crítico de películas epitaxiales de $InGaN/c - GaN/MgO$ se abrió un campo de investigación en lo relativo al ternario $InGaN$ ya que podríamos obtener películas epitaxiales con gran calidad cristalina con un espesor cercano al espesor crítico. Así mismo, existen grandes posibilidades de crecer nanoestructuras que presenten confinamiento cuántico cero dimensional (puntos cuánticos) aprovechando el modo de crecimiento Stransky-Krastanov, así como nanoestructuras de confinamiento cuántico bidimensional (pozos cuánticos) de gran calidad cristalina. Esto podría conducir a la síntesis de dispositivos más eficientes y con un mayor tiempo de vida.



Bibliografía

- [1] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 1258
- [2] S. Q. Wang and H. Q. Ye., *J. Phys. Condens. Matter*, 14, (2002), 9579
- [3] W. J. Fan, M. F. Li, T. C. Chong and J. B. Xia, 1995
- [4] Joaquín Darío Sánchez, Alexys Bruno Alfonso, *Mundo Nano, Artículos*, Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012, www.mundonano.unam.mx
- [5] A. Fischer, H Kuhne, H Richter, *Physical Review Letter*, Vol. 73, No. 20
- [6] A.Madhukar, *Surf.Sci.*132(1983)344.
- [7] Bauer E, Van der Merwe, J H 1986 Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. *Phys. Rev.* 833, 3657-71
- [8] Volmer M, Weber A 1926, *physik. Chem.* 119, 277-301
- [9] Stranski, Ivan N.; Krastanow, Lubomir (1938). Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften Wien.* 146: 797-810.
- [10] Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 8th edition, page 194-196

-
- [11] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *Applied Physics Letters*, 80, 3967-3969 (2002).
- [12] S. N. Mohammad, H. Morkoc, *Progress in Quantum Electronics*, 20, 361-525, (1996).
- [13] M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller, *Journal of Applied Physics*, 113, 033501 (2013).
- [14] Caro Bayo, M. Á. 2013. Theory of elasticity and electric polarization effects in the group-III nitrides. PhD Thesis, University College Cork.
- [15] S. Nakamura, *Microelectronics Journal*, 25, 651-659 (1994).
- [16] S. Nakamura, *Diamond and Related Materials*, 5, 496-500 (1996).
- [17] J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, *Journal of Crystal Growth* 357 (2012) 35-41
- [18] H. Lahreche, P. Vennégues, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart, *Journal of Crystal Growth*, 217, 1-2, 13-25 (2000).
- [19] M. Umeno, T. Egawa, H. Ishikawa, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4, 6, 459-466 (2001).
- [20] A. T. Schremer, J. A. Smart, Y. Wang, O. Ambacher, N. C. MacDonald, J. R. Shealy, *Applied Physics Letters*, 76, 6, 736 (2000).
- [21] C. A. Tran, A. Osinski, R. F. Karlicek, I. Berishev, *Applied Physics Letters*, 75 (11) (1999), p. 1494
-



- [22] D. Deng, N. Yu, Y. Wang, X. Zou, H. Kuo, P. Chen, K. Lau., Applied Physics Letters, 96, 201106 (2010).
- [23] T. Kehagias, Physica E, 42, 2197-2202 (2010).
- [24] Th. Kehagias, I. Kerasiotis, A. P. Vajpeyi, I. Hausler, W. Neumann, A. Georgakilas, G. P. Dimitrakopoulos and Ph. Komninou, Physica Status Solidi C, 7, 1305 (2010).
- [25] L. Hsu, W. Walukiewicz, Journal of Applied Physics, 104, 024507 (2008).
- [26] J. W. Ager III, L. A. Reichertz, Yi Cui, Y. E. Romanyuk et al., Physica Status Solidi C, 6, S413 (2009).
- [27] Y. Yao, J. D. Aldousy, D. Wonz, J. M. Redwing, W. Linhart *et al.*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE, 002617-002620 (2012).
- [28] G. Wanga, C. Xionga, J. Liua, F. Jiang, Applied Surface Science, 257, 8675 (2011).
- [29] X. Ni, J. Lee, M. Wu, X. Li, R. Shimada, Ü. Özgür, A. A. Baski, H. Morkoc, T. Paskova, G. Mulholland, K. R. Evans, Applied Physics Letters, 95, 101106 (2009).
- [30] M. Nawaz, A. Ahmad, Semiconductor Science and Technology, 27, 035019 (2012).
- [31] Chris G. Van de Walle, M. D. McCluskey, C. P. Master, L.T. Romano y N. M. Johnson, Mater. Sci. and Engineering B59 274-278, 1999.
- [32] V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostroza, A. Escobedo Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez, M. A. Vidal, Journal of Crystal Growth 418 (2015) 120-125
- [33] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, P. Yang, Nature Materials 6, 951-956, 2007.
- [34] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu y A. Ohtsuki, Solid State Commun. 11 617, 1972.



- [35] F. A. Ponce y D. P. Bour, *Nature* 386, 1997
- [36] A. Costales et al. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4116-4123, 2002.
- [37] J. Nord, K. Albe, P. Erhart y K. Nordlund, *J. Phys: Condens. Matter.* 15, 5649, 2003.
- [38] T. Yao y S. K. Hong, *Oxide and nitride semiconductors : processing, properties and applications*, 3-6, 2009.
- [39] S. Kang, B. K. Kang, S. W. Kim y D. H. Yoon, *Crys. Growth design* 10 , 2581-2584, 2010.
- [40] L. Liu y J. H. Edgar, *Mater. Sci. and Eng. R.* 37, 61-127, 2002.
- [41] E. Galopin, L. Largeau, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, J. C. Harmand, *Nanotechnology* 22, 245606, 2007.
- [42] Van der Merwe. *J. Appl. Phys.* 34, 117 (1963).
- [43] Van der Merwe. *J. Appl. Phys.* 34, 123 (1963).
- [44] J. W. Mathews and Blakslee. *J. Cryst. Growth.* 27, 118 (1974).
- [45] J. W. Mathews. *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 126 (1975).
- [46] M. A. Moram, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, United Kingdom
- [47] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton. *Appl. Phys.* A31, p.1 (1983)
- [48] Sergio Agustín García Hernández, Tesis de maestría: Estudio de las propiedades mecánicas de $In_xGa_{1-x}N$ en fase cúbica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.