

TESIS DE MAESTRÍA

NOMBRE DE LA TESIS

Diseño y construcción de una estructura óxido-semiconductor a base de β -InN y HfO_2

NOMBRE DEL ALUMNO

Enrique Prado Navarrete

COMITÉ QUE ACEPTA LA TESIS

Asesor: Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla

Sinodal: Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez

Sinodal: Dr. Irving Eduardo Cortes Mestizo

Sinodal: Dr. Edgar López Luna

Sinodal Externo: Dr. V. Damian Compeán G.

Septiembre - 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



Diseño y construcción de una estructura óxido- semiconductor a base de β -InN y HfO_2

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

Enrique Prado Navarrete

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla

Dr. Vicente Damián Compeán García

SAN LUIS POTOSÍ, SLP

SEPTIEMBRE 2021

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Yo, Enrique Prado Navarrete, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor/(a) de la tesis "Diseño y construcción de una estructura óxido-semiconductor a base de β -InN y HfO₂", declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad.

RESUMEN

Se ha propuesto una estructura óxido-semiconductor utilizando dióxido de hafnio (HfO_2) sobre capas ultradelgadas de nitruro de indio (InN). Con el objetivo de lograr aprovechar las remarcables propiedades del InN en capas delgadas, así como intentar influenciar sobre el depósito de HfO_2 para fomentar la cristalización de alguna fase con mejores propiedades para una potencial aplicación en un dispositivo MOS. Para esto, el InN se creció en fase cúbica sobre una capa colchón, o *buffer*, de nitruro de galio (GaN) también en fase cúbica, utilizando la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE). La capa de HfO_2 fue depositada por medio del método depósito por capas atómicas (ALD), para obtener un recubrimiento uniforme y conforme a la geometría de la superficie subyacente. Las propiedades estructurales y topográficas de la estructura fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM), donde se observaron algunos problemas con la capa ultradelgada de InN , tales como una considerable cantidad de defectos en la interfaz con la capa *buffer*, así como defectos superficiales y una alta rugosidad limitando su potencial como candidata para canal en un dispositivo MOS. La influencia de la capa de InN cúbica sobre el HfO_2 se analizó por medio de figuras de polos, obtenidas por XRD, donde se apreciaron indicios de inclusiones cristalinas por parte del HfO_2 , aunque en capas más delgadas de InN se observó una predominancia por parte del HfO_2 amorfo. Finalmente se determinó la alineación de bandas de la unión óxido-semiconductor por medio de XPS, indicando un buen confinamiento de electrones en la capa de InN , así como un fuerte doblamiento de las bandas debido a una acumulación de electrones en esta capa.

ABSTRACT

An oxide-semiconductor structure has been proposed using hafnium dioxide (HfO_2) on ultrathin layers of indium nitride (InN) with the aim of taking advantage of the remarkable properties of InN in thin films and try to influence the HfO_2 deposition to promote the crystallization of a phase with better properties such as higher dielectric constant or the emergence of ferroelectric behavior for potential application in MOS devices. The InN layer was grown in cubic phase on a buffer layer of gallium nitride (GaN) in cubic phase, using the molecular beam epitaxy (MBE) technique. The HfO_2 layer was deposited using the atomic layer deposition (ALD) method to obtain a conformal coating. Both, the structural and topographical properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), where some problems related to the amount of defects at the interface with the buffer layer and the ultrathin InN layer were observed as well as surface defects and high roughness, limiting its potential as a candidate for a channel in a MOS device. The influence of the cubic-InN layer on HfO_2 was analyzed through pole figures obtained by XRD, where indications of crystalline inclusions by HfO_2 were appreciated. However, in thinner InN layers, a predominance of amorphous HfO_2 was observed. Finally, the band alignment of the oxide-semiconductor junction was determined by XPS, indicating good confinement of electrons in the InN layer, as well as a strong downward band bending due to an accumulation of electrons in this layer.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a mi familia, a mis padres, Enrique y Martha, así como a mis hermanas, Diana, Andrea y Daniela, por acompañarme y apoyarme en todo momento en este camino que he elegido seguir.

Quisiera extender el agradecimiento a mis directores de tesis, Dr. Vicente Damián Compeán García y Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla, por las oportunidades que me han brindado al formar parte de su equipo de trabajo; por la paciencia y enseñanzas en el desarrollo de este proyecto; y por su inmenso apoyo a lo largo de esta etapa académica.

Al comité evaluador, conformado por el Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez, el Dr. Irving Eduardo Cortes Mestizo y el Dr. Edgar López Luna, por la guía que me han brindado para concluir este trabajo, así como las enseñanzas y comentarios durante mis estudios de maestría para desarrollar una visión científica.

Al Dr. Heber Hernández Arriaga, por el largo apoyo con los depósitos por ALD, así como al Dr. Jiri Duchoslav y al Dr. Kurt Hingerl, por la disponibilidad y apoyo con las mediciones por XPS.

Un agradecimiento especial a mis amigos, Sergio, Adela, Mimí y Valentina, por el increíble respaldo y cariño que recibí en todo momento. Extiendo el agradecimiento a mis compañeros de CIACyT que me acompañaron en este camino y a aquellos más que me falte mencionar.

Deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por financiar mis estudios de maestría y poder llevar a cabo este trabajo de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
AGRADECIMIENTOS	V
TABLA DE CONTENIDO	VI
INDICE DE FIGURAS	VIII
INDICE DE TABLAS	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos generales	2
1.3. Objetivos específicos	2
1.4. Justificación	2
1.5. Hipótesis	2
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Estructura MOS	3
2.2. Antecedentes de dispositivos MOS	6
2.3. Óxido de hafnio (HfO₂)	8
2.4. Materiales III-V	10
2.4.1. Nitruro de indio	11
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN	14
3.1. Técnicas de crecimiento	14

3.1.1. Epitaxia por Haces Moleculares	14
3.1.2. Depósito por Capas Atómicas	19
3.2. Técnicas de caracterización	21
3.2.1. Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía	22
3.2.2. Difracción de Rayos X.....	24
3.2.3. Análisis de textura	27
3.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica	28
3.2.5. Microscopía de fuerza atómica con sonda Kelvin	31
3.2.6. Espectroscopía Raman	31
3.2.7. Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos	33
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
4.1. Preparación de sustrato y crecimiento de capa <i>buffer</i>	36
4.2. Crecimiento de InN	37
4.3. Crecimiento de InN delgado.....	37
4.4. Pasivación de las películas de InN	37
4.5. Depósito de HfO ₂	38
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
5.1. Películas de InN	40
5.1.1. RHEED.....	40
5.1.2. AFM/KPFM	43
5.1.3. XRD.....	44
5.2. Películas ultradelgadas de InN	48
5.2.1. AFM	48
5.2.2. XRD.....	50
5.2.3. Raman	54
5.2.4. XPS.....	59
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	66
APÉNDICE.....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura de un capacitor MOS. V_G hace referencia al voltaje aplicado en la compuerta metálica o “gate electrode”, mientras que V_B al voltaje aplicado al electrodo en el semiconductor o “bulk electrode”	3
Figura 2.2 Diagrama de bandas(superior) y cargas presentes (inferior) en un capacitor MOS ideal bajo diferentes condiciones de voltaje aplicado.....	5
Figura 2.3 Estructuras cristalinas de las diferentes fases del HfO_2 , señalando la evolución desde la fase estable monoclinica a otras fases bajo cambios en temperatura y presión. Resaltado en azul se muestra la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica, mostrando los dos casos de polarización en el eje c.	9
Figura 2.4 Celda unitaria, y celda primitiva resaltada con líneas punteadas rojas, del InN en fase hexagonal y cúbica.....	12
Figura 3.1 Ilustración esquemática de los modos de crecimiento epitaxial.....	16
Figura 3.2 Representación esquemática de una cámara de crecimiento MBE junto con los principales componentes del sistema	18
Figura 3.3 Diagrama esquemático que describe en general el proceso de crecimiento por ALD, usando tetrakisdimetilamino hafnio (TDMAHf) como precursor y H_2O como reactante. La repetición de los cuatro pasos esquematizados conforma los ciclos ALD.....	20
Figura 3.4 Esquema de la ventana de temperatura que limita el crecimiento óptimo por ALD.	21
Figura 3.5 Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED. La condición de difracción se satisface cuando las barras de la red recíproca interceptan con la esfera de Ewald.	23
Figura 3.6 Esquema que muestra la evolución de un crecimiento capa-por-capo y la correspondiente intensidad de la reflexión del haz especular en función del tiempo de crecimiento. Θ indica la cobertura superficial hasta formar una monocapa (ML).	24
Figura 3.7 Representación gráfica de la ley de Bragg.....	25
Figura 3.8 Difractómetro dispuesto en una geometría Bragg-Brentano.....	26
Figura 3.9 a) Representación esquemática de la esfera de polos para una proyección de áreas iguales. En b) se esquematizan los planos (001) y (111) de una celda unitaria cúbica y en c) se muestra la figura de polos indicando los máximos de difracción pertenecientes a estos planos.	28
Figura 3.10 Esquema que muestra los componentes principales de un Microscopio de Fuerza Atómica.	29
Figura 3.11 En a) se muestra un esquema ilustrando como varia la fuerza de interacción entre una punta AFM y la superficie de un sustrato como función de la distancia que los separa. En b) se esquematiza la interacción entre punta-superficie para cada modo de operación AFM.....	30
Figura 3.12 En la parte superior se muestra un diagrama de Jablonski ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes. En la parte inferior se ilustra un espectro Raman, mostrando estos procesos de dispersión con su relativa intensidad.....	33
Figura 3.13 Diagrama esquemático de los niveles energéticos para una muestra y un espectrómetro en contacto eléctrico, ilustrando el proceso de fotoemisión en un experimento XPS.	35
Figura 4.1 Esquema representativo de la estructura general de las muestras fabricadas para este trabajo.	39
Figura 5.1 Patrones RHEED de a) la capa buffer de β -GaN justo antes del crecimiento, y c) de la capa de β -InN justo al final del crecimiento. Sus perfiles de intensidad con respecto a la distancia en pixeles se muestran en b) y d), respectivamente.....	41

Figura 5.2 Oscilaciones RHEED del crecimiento de β -InN, donde se grafica el cambio de intensidad dentro del rectángulo azul señalado en el patrón RHEED de la inserción. Se señala el momento del inicio del crecimiento, así como la formación de la primer monocapa.....	42
Figura 5.3 a) Mapa topográfico y b) mapa CPD de la superficie de InN previo al depósito de HfO ₂ , mientras que en c) y d) se muestran los respectivos mapas después del depósito.....	43
Figura 5.4 Curva de difracción de la muestra MD1, medida en una configuración Bragg-Brentano.....	45
Figura 5.5 Figuras de polos para la muestra MD1, mostradas en una proyección de áreas iguales. Las mediciones fueron con una configuración Bragg-Brentano y en los ángulos a) $2\theta=34.48^\circ$, b) $2\theta=30.5^\circ$ y $2\theta=27.49^\circ$. Junto de cada figura de polos se añade el número de contornos y la escala de intensidad. ...	47
Figura 5.6 a) Mapa topográfico de la frontera entre la capa de β -InN (izquierda) y β -GaN (derecha). b) Perfil de altura obtenido a partir de la línea blanca 1, delimitada en el mapa a). Mapa topográfico adquirido sobre la zona de c) β -GaN y d) sobre la capa ultradelgada de β -InN.....	49
Figura 5.7 Curvas de difracción de las muestras MJ1, MJ2 y MJ3 (HfO ₂ /InN), medidas en una configuración Bragg-Brentano.....	50
Figura 5.8 Curvas de difracción de la muestra MJ1, provenientes de la capa buffer GaN (negro), la capa epitaxial de InN (rojo) y la muestra con el HfO ₂ depositado finalmente (azul).....	51
Figura 5.9 Curvas de difracción de la muestra MJ2, provenientes de la capa buffer GaN (negro), la capa epitaxial de InN (rojo) y la muestra con el HfO ₂ depositado finalmente (azul).	52
Figura 5.10 Curvas de difracción de la capa de InN provenientes de las muestras MJ1 (negro) y MK1 (rojo).	53
Figura 5.11 Espectro Raman de la muestra MJ1 antes de pasivar (negro), después de pasivar (rojo) y posterior al depósito de HfO ₂ (azul). En la inserción se muestra la deconvolución y la respectiva curva de ajuste para la capa de InN de la misma muestra.....	54
Figura 5.12 Espectro Raman de la muestra MK1 (InN).....	57
Figura 5.13 Espectros XPS usados para calcular el VBO. a) Nivel Hf 4f y el VBM para la muestra MJ5, b) espectro del nivel In 3d _{5/2} y el VBM obtenidos para la muestra MK1, c) CL del HfO ₂ y InN para la muestra ML1. d) Loss structure del nivel O 1s para la muestra ML1.	62
Figura 5.14 Diagrama de la alineación de bandas de la heterounión HfO ₂ / β -InN. Donde la línea punteada representa el nivel de Fermi, los bordes de las bandas se marcan con líneas gruesas y en la parte inferior se muestran los niveles internos de las capas de HfO ₂ y InN, respectivamente.	64
Figura 7.1 Gráfico de los datos experimentales y del ajuste en función de los parámetros Is e Ic para una muestra de HfO ₂ /Si.	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Bandgap y datos sobre los portadores de carga y su transporte en semiconductores como Si, GaN cúbico y InN cúbico. *Debido a la presencia de un nivel de aceptores intrínseco en el GaN, se obtiene una concentración de huecos en el bulk. **Por otro lado, InN tiende a crecer con una alta concentración de electrones libres.....	11
Tabla 2.2 Parámetros de red de las diferentes fases del HfO ₂ , así como su constante de red, a comparación con la fase cúbica del InN.....	13
Tabla 4.1 Resumen de los detalles experimentales de las muestras fabricadas para este trabajo.	39
Tabla 5.1 Frecuencia de los fonones, reportados en el punto Γ , para InN y GaN en fase hexagonal (datos en cm ⁻¹).	56
Tabla 5.2 Frecuencia de los fonones, reportados en el punto Γ , para InN y GaN en fase cúbica (datos en cm ⁻¹).	56
Tabla 5.3 Resultados del ajuste para los diferentes niveles internos y las posiciones VBM para cada una de las muestras.....	61
Tabla 5.4 Tabla que resume las caracterizaciones realizadas para cada muestra en este trabajo.	65

Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción

Existe una cantidad fundamental de estructuras en la industria microelectrónica actual, tales como uniones p-n, metal-semiconductor, heterouniones, por mencionar algunas. Entre estas, las estructuras a base de una unión metal-óxido-semiconductor (MOS) son muy importantes ya que presentan el bloque principal de construcción de varios dispositivos, destacando los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET).

La eficiencia y funcionalidad de un microprocesador depende en gran medida de las condiciones de fabricación de cada elemento que contiene una estructura MOS, con el fin último de reducir las llamadas corrientes de fuga a través de la capa de óxido, así como lograr minimizar las trampas o defectos en la interfaz semiconductor-óxido [1]. La optimización de la estructura durante el proceso de fabricación es un parámetro clave para mejorar significativamente el rendimiento en el dispositivo.

La escala de integración de los MOSFETS ha seguido la tendencia marcada por la academia y la industria, conllevando la búsqueda de nuevos materiales que puedan exhibir un rendimiento alto a escalas pequeñas. Los materiales III-V se encuentran como candidatos promisorios en futuras aplicaciones debido a sus remarcables propiedades de transporte, entre otras cualidades [2, Ch. 3]. Su potencial aplicación en dispositivos ha llevado al análisis de diferentes estrategias para lograr una estructura metal-óxido/aislante-semiconductor que siga con la tendencia de escalamiento, mientras se procura un buen desempeño eléctrico al mantener un cuidado preciso en la fabricación de las capas y su interfaz con los otros componentes.

1.2. Objetivos generales

Diseñar y fabricar una estructura óxido-semiconductor a base de HfO_2/InN cúbico, utilizando una capa *buffer* de GaN cúbico.

1.3. Objetivos específicos

1. Crear películas ultradelgadas de InN sobre una capa *buffer* de GaN cúbico por medio de MBE.
2. Depositar la capa de HfO_2 sobre la capa epitaxial de InN, por medio de ALD, y caracterizar cada componente por medio de XRD y AFM para evaluar la calidad y viabilidad de la estructura para una potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.
 - a. Aprovechar el bajo desacople de red entre la capa de HfO_2 y la capa de $\beta\text{-InN}$ para intentar estabilizar alguna fase cristalina del hafnio, con especial interés en la fase ortorrómbica.
3. Caracterizar la estructura por medio de XPS para obtener la alineación de bandas de la unión óxido-semiconductor.

1.4. Justificación

Materiales como el InN y el HfO_2 son candidatos prometedores para potenciales aplicaciones en dispositivos MOSFET. Pocos han sido los reportes sobre dispositivos usando InN en fase cúbica, aunado al recién interés de lograr estabilizar la fase ortorrómbica del HfO_2 ; resulta de interés estudiar la interfaz de ambos materiales con el fin de diseñar una estructura óxido-semiconductor óptima.

1.5. Hipótesis

El depositar HfO_2 por ALD sobre capas epitaxiales de InN, tendrá algún efecto en la estabilización cristalina del HfO_2 , aprovechando el bajo desacople entre los parámetros de red.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Estructura MOS

Una estructura MOS está compuesta por una capa semiconductor, una capa aislante que suele tratarse de un óxido y una tercera capa compuesta (o *gate*) por un electrodo metálico, de ahí el acrónimo MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*). Esta estructura por sí misma forma un capacitor, con la capa semiconductor y metálica como los equivalentes a unas placas paralelas y el óxido como el medio dieléctrico que las separa. Además, suele agregarse un segundo electrodo metálico que esté en contacto con la capa semiconductor (también referido como *bulk*), formando un contacto óhmico, como se ilustra en la **Figura 2.1**.

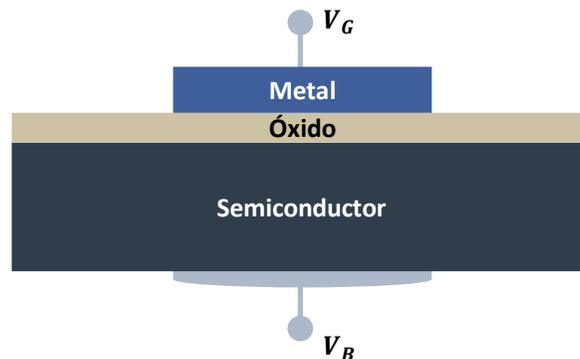


Figura 2.1 Estructura de un capacitor MOS. V_G hace referencia al voltaje aplicado en la compuerta metálica o “gate electrode”, mientras que V_B al voltaje aplicado al electrodo en el semiconductor o “bulk electrode”.

Cuando la capa semiconductor presenta un dopaje tipo n, a la estructura se le refiere entonces como capacitor MOS tipo-p (pMOS), debido al surgimiento de una capa, cuando se aplica cierto voltaje, que se invierte de tipo-n a tipo-p. Por el lado contrario, con una capa semiconductor tipo-p se tendrá un capacitor MOS tipo-n (nMOS) [3]. Por conveniencia del presente trabajo, se utilizará como ejemplo un capacitor pMOS para explicar el funcionamiento de este tipo de dispositivos. Cabe añadir que dentro de este ejemplo se considerará un capacitor MOS ideal, que de acuerdo con Sze [4], cumple con las siguientes características:

1. Las cargas que existen dentro de la estructura, bajo cualquier voltaje aplicado, son las que contienen el semiconductor y el electrodo metálico. En otras palabras, no existen trampas en la interfaz o cargas en el óxido.
2. No hay transporte de portadores de carga a través del óxido bajo la aplicación de voltajes *DC*.
3. En caso de que no se aplique algún voltaje, la diferencia entre la función de trabajo del metal (ϕ_m) y del semiconductor (ϕ_s) es cero. Por lo tanto, en el diagrama de bandas del dispositivo, estas se mantienen planas.

Las condiciones de operación del dispositivo dependen del voltaje aplicado [5], que por convención, se referirá a voltaje positivo cuando se polariza positivamente la compuerta metálica con respecto al contacto óhmico del sustrato semiconductor, mientras que si se polariza negativamente con respecto al contacto óhmico se referirá a un voltaje negativo.

Partiendo del ejemplo en el que se aplica un voltaje positivo al *gate* de un capacitor pMOS, las cargas positivas inducidas atraerán a las cargas negativas (mayoría de portadores) del sustrato semiconductor hacia la interfaz óxido-semiconductor. Las bandas de energía del semiconductor cerca de esta interfaz se doblarán ligeramente hacia abajo, provocando que la banda de conducción se acerque al nivel de Fermi, lo que se verá reflejado en una concentración de electrones cerca de esta interfaz hasta llegar a un punto de saturación, de ahí que a esta condición de operación se le conozca como “acumulación”; caso ilustrado en la **Figura 2.2 a)**.

Si el voltaje aplicado disminuye a cero, dentro de este caso ideal, la mayoría y minoría de portadores se encontrarán en equilibrio, y por ende las bandas energéticas permanecerán planas cerca de la interfaz óxido-semiconductor, por ello el nombre “condición de bandas planas”, como se observa en la **Figura 2.2 b)**. Disminuyendo el voltaje aplicado a un valor negativo, las cargas negativas en el *gate* comenzarán a repeler las cargas móviles negativas en la interfaz óxido-semiconductor, dando origen a la llamada zona de depleción o agotamiento, que incrementará conforme disminuye el voltaje aplicado. Las bandas por otro lado comienzan a doblarse hacia arriba, alejando la

banda de conducción del nivel de Fermi. A esta condición se le conoce como depleción, ilustrada en la **Figura 2.2 c)**.

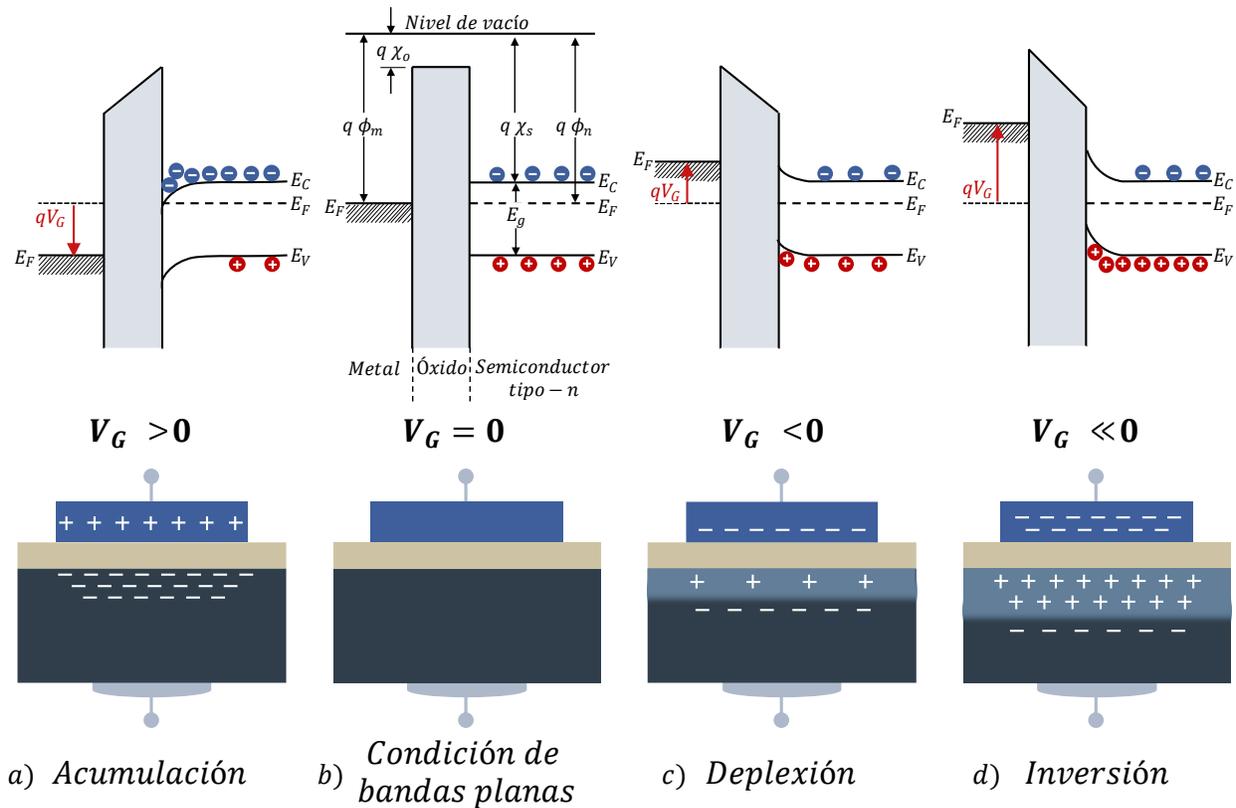


Figura 2.2 Diagrama de bandas(superior) y cargas presentes (inferior) en un capacitor MOS ideal bajo diferentes condiciones de voltaje aplicado.

Continuando con la disminución del voltaje aplicado, las bandas seguirán doblándose más pronunciadamente hacia arriba, hasta que la minoría de portadores (huecos) superan la cantidad de mayoría de portadores en el semiconductor (electrones). Por esto se le conoce como condición de inversión y se ilustra en la **Figura 2.2 d)**. En lo que se refiere a un capacitor MOS lejos de condiciones ideales, se tienen que tomar en cuenta otras consideraciones como cargas superficiales y defectos en la estructura [5]. Comúnmente estos efectos emergentes se explican tomando como referencia una estructura MOS con una interfaz $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [6], la cual ha sido extensivamente estudiada, y donde se pueden distinguir cuatro tipos de cargas:

1. Cargas fijas en el óxido (Q_f): Se localizan cerca de la interfaz y son inmóviles bajo algún campo eléctrico aplicado.

2. Cargas atrapadas en el óxido (Q_{ot}): Estas cargas pueden ser positivas o negativas, debido a huecos o electrones atrapados en la capa de óxido. Este confinamiento de las cargas puede ser resultado de una radiación ionizante, tunelamiento u otros mecanismos. A diferencia de las cargas de óxido fijas, este tipo de defectos pueden corregirse con un tratamiento térmico.
3. Cargas móviles en el óxido (Q_m): Este tipo de cargas se originan por impurezas iónicas en el óxido.
4. Cargas atrapadas en la interfaz (Q_{it}, Q_{ss}): También referidas como estados superficiales o estados de la interfaz, que existen dentro de la banda prohibida del semiconductor debido a la interrupción de la red periódica en la superficie del cristal. Estos estados localizados creados pueden afectar significativamente el rendimiento de los dispositivos. Analizándolo desde el diagrama de bandas, un cambio en la densidad de cargas superficiales puede verse reflejado en un doblamiento de las bandas. Consecuentemente, esto afecta las condiciones de operación, i.e., modifica el rango de voltaje aplicado necesario para cambiar de un modo de acumulación a un modo de inversión.

Por ello, es de suma importancia poder caracterizar estos tipos de defectos que están presentes en un dispositivo no ideal y poder tener una idea del efecto que tienen en la estructura de bandas y cómo influyen el modo de operación del dispositivo.

2.2. Antecedentes de dispositivos MOS

Las propiedades superficiales juegan un papel importante en el rendimiento eléctrico del dispositivo, por lo cual la presencia de contaminantes o defectos superficiales es indeseable. Debido a esto, el transistor propuesto por primera vez en 1928 por J. E. Lilienfeld no tuvo un desarrollo exitoso en esa época [7]. Fue hasta 1960 cuando D. Kahng logró fabricar un FET (*field-effect transistor*) con una baja densidad de trampas en una interfaz entre Si y su óxido nativo formado, SiO₂ [8]. Esto se consigue gracias a que la capa de SiO₂ pasiva la superficie del Si, de manera que minimiza la

densidad de defectos y la actividad eléctrica en la superficie. Además, la capa de óxido actúa como barrera contra la difusión de impurezas hacia el semiconductor (Si) [9].

Gracias a esta estructura a base de Si/SiO₂, con electrodos de Silicio policristalino, se logró desarrollar y mejorar el rendimiento de dispositivos MOSFET, permitiendo la disminución en la longitud de canal de los transistores y por ello el incremento exponencial de la densidad de transistores en un circuito integrado, tendencia delimitada por la llamada “Ley de Moore” [10]. A pesar del desarrollo de dispositivos a base de otros semiconductores (ej., Ge, GaAs, InGaAs) que presentaban propiedades de transporte superiores, los dispositivos de silicio han dominado la industria de los transistores por su eficacia (aunado a su abundancia) por más de 40 años [7].

Sin embargo, la tendencia de seguir desarrollando estos dispositivos con componentes cada vez más pequeños ha alcanzado límites físicos, en particular, el SiO₂ como *gate* con un grosor menor a ~1.2 nm comienza a ser más permisivo con el paso a corrientes de fuga, debido al incremento del tunelamiento de electrones entre el electrodo metálico y el semiconductor que separa el óxido [11]. Esto afecta de manera significativa el funcionamiento apropiado de los dispositivos con una base MOS. Por ello, se han acudido a estrategias tecnológicas como sustituir el SiO₂ por otro material que pueda sobrellevar estas limitaciones físicas y que pueda suplir las buenas propiedades eléctricas del SiO₂.

En general, se delimitó la búsqueda a materiales con una constante dieléctrica entre 10 y 30, con un valor de *bandgap* mayor a 5 eV, una buena estabilidad térmica y que tengan *offsets* de banda con un sustrato semiconductor mayor a 1 eV con el fin de minimizar la inyección de portadores de carga [11], [12]. Han destacado los óxidos Al₂O₃, ZrO₂ y HfO₂ debido a que presentan las cualidades descritas. De esta manera, Un entendimiento profundo de estos óxidos y la interfaz que forman con el sustrato semiconductor es crucial para el desarrollo exitoso de dispositivos con una estructura MOS, siendo abordado en este trabajo.

2.3. Óxido de hafnio (HfO_2)

HfO_2 es un material que presenta polimorfismo, esto es, puede existir en diferentes arreglos cristalinos, cuya condición de estabilidad es dependiente de parámetros como la temperatura, presión, estrés, condiciones y procesos de síntesis [13], [14]. Cristaliza en fase monoclinica en condiciones de presión ambiente y temperaturas por debajo de los 1000°C , siendo esta la fase más estable comúnmente reportada [15]. Manteniendo la presión ambiente, ocurre una transición de la fase monoclinica a la fase tetragonal si se eleva la temperatura alrededor de 1700°C y si se eleva más allá de 2500°C se transforma de nuevo a una fase cúbica [16].

Estas transformaciones inducidas por el cambio en la temperatura están asociadas fuertemente con el cambio de las coordenadas internas del oxígeno. Por otro lado, el óxido de hafnio sufre transformaciones de fase inducidas por presiones altas. Partiendo de la fase estable, monoclinica, se obtiene un cambio de fase con una estructura cristalina más densa, ortorrómbica I (grupo espacial $Pbca$), a una presión alrededor de 12 ± 0.5 GPa. Un incremento mayor en la presión resulta en otro cambio de fase, ortorrómbica II (grupo espacial $Pnma$), a una presión alrededor de 28 ± 0.2 GPa [17]. Esa evolución entre las diferentes fases se ilustra en la **Figura 2.3**.

Por lo general, en aplicaciones para dispositivos MOSFET u otros dispositivos optoelectrónicos, se ha mantenido una preferencia por usar HfO_2 amorfo, debido a que cuenta con una constante dieléctrica mayor a la de la fase monoclinica, como se observa en la **Tabla 2.2**. Aunado a que suelen observarse corrientes de fuga en estructuras cristalinas debido a las fronteras de grano. Sin embargo, se han reportado diferentes estrategias, tales como dopaje con cationes o tratamientos térmicos, para lograr estabilizar las fases tetragonal y cúbica, a temperaturas relativamente bajas; ya que estas fases cuentan con una constante dieléctrica mayor que el HfO_2 amorfo [18], [19].

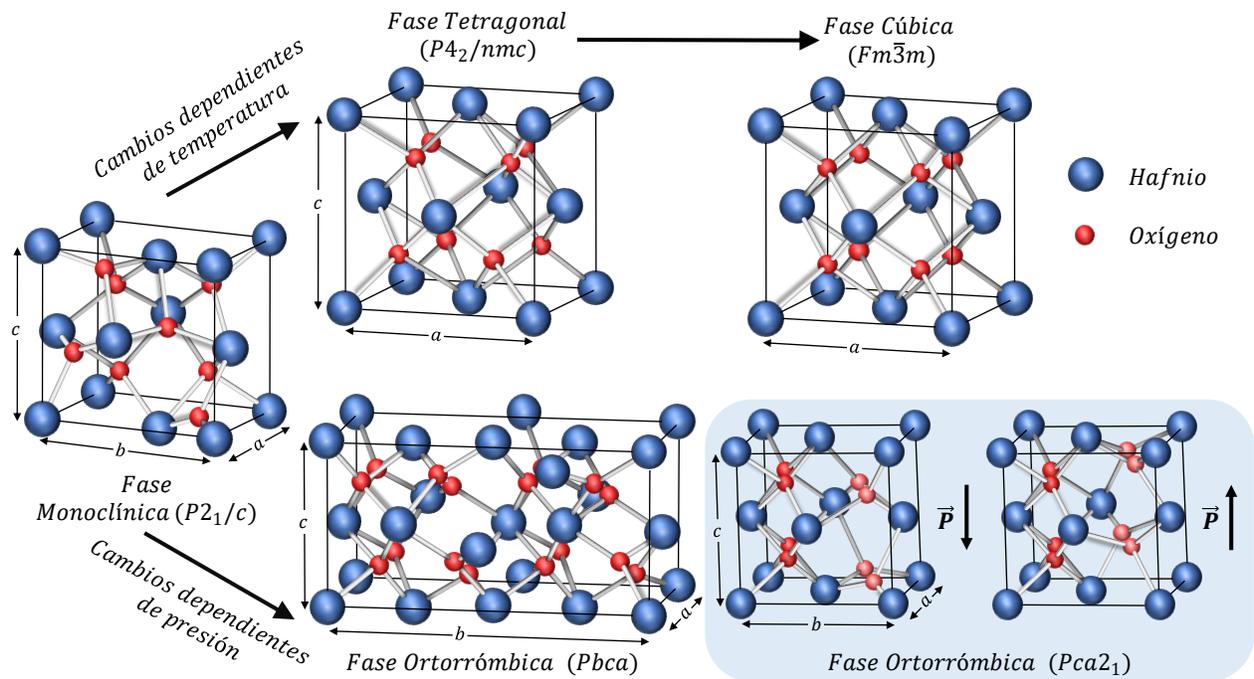


Figura 2.3 Estructuras cristalinas de las diferentes fases del HfO₂, señalando la evolución desde la fase estable monoclínica a otras fases bajo cambios en temperatura y presión. Resaltado en azul se muestra la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica, mostrando los dos casos de polarización en el eje *c*.

El HfO₂ atrajo la atención de la comunidad científica en el 2011 cuando Böschke *et al.* reportaron la presencia de propiedades ferroeléctricas en películas de HfO₂ dopadas con SiO₂ [20]. El origen de este comportamiento ferroeléctrico ha sido atribuido a la formación de una fase ortorrómbica con grupo espacial *Pca2₁* [21]. Ya que se trata de una estructura no centro-simétrica, debido a la posición de los átomos de oxígeno, se permite una polarización espontánea.

Se ha llevado a cabo un gran trabajo científico en esta línea para lograr estabilizar la llamada *fase ferroeléctrica* del óxido de hafnio. Siguiendo el trabajo original, gran parte del esfuerzo de investigación fue enfocado en la estabilización de esta fase a través de introducir impurezas a las películas cristalinas de HfO₂, identificando que dopantes con un radio iónico mayor al del Hafnio y una electronegatividad baja favorecen la estabilización de la fase deseada [22], aunque el verdadero rol que juegan los dopantes al lograr estabilizar la fase ferroeléctrica es poco claro. Debido a una gran variedad de parámetros, la ventana de estabilización por medio de dopaje sigue tratando con límites no muy claros.

Otro camino a la estabilización sin la necesidad de usar dopantes se ha explorado, mostrando que se puede obtener la fase ferroeléctrica dependiendo del grosor de la película/el tamaño de grano y tratamientos térmicos aplicados. Esto es logrado introduciendo el tapado de la película de HfO_2 . Se ha reportado que en capacitores Metal-Óxido-Metal ($\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$), el comportamiento ferroeléctrico se ve más fuerte cuando se reduce el grosor de la película y el tamaño de grano, en particular para grosores menores a los 20 nm [23]. Debido a todos estos factores expuestos, el interés por el HfO_2 ha resurgido en los últimos años debido a las potenciales aplicaciones como transistores ferroeléctricos o memorias RAM ferroeléctricas basadas en capacitores [24].

2.4. Materiales III-V

Otro parámetro clave que se estudia en el desarrollo de dispositivos cada vez más pequeños es la propiedad de transporte del material semiconductor en la estructura MOS (lo que compone el *canal* en un dispositivo MOSFET). Es por esto que se ha extendido una línea de investigación en la búsqueda de materiales con una alta movilidad, como reemplazo al silicio como canal en los MOSFET. Aquí es donde se encuentran los semiconductores III-V (compuestos formados por elementos del grupo III y V), que resultan ser atractivos para dispositivos optoelectrónicos dirigidos a una amplia gama de aplicaciones, como transistores de alta movilidad de electrones (HEMT), dispositivos LEDs, celdas solares, etc [25], [26].

Los semiconductores III-Nitruros (III-N) encajan como candidatos preferidos ya que cumplen una variedad de requisitos esenciales como valores de *bandgap* altos, alta conductividad térmica, alta movilidad de electrones y alto voltaje de ruptura [27]. Gran parte de la investigación ha sido dirigida hacia los semiconductores III-N por la importancia del GaN en diversas aplicaciones para dispositivos electrónicos de potencia y de alta frecuencia, refiriéndose habitualmente como un material que podría competir en la industria dominada por el Si, particularmente en dispositivos transistores, donde el GaN ha demostrado entregar una eficiencia de conmutación mayor, conductividad más alta y la capacidad de soportar temperaturas más altas a comparación del Si [28].

Los semiconductores III-N tienden a cristalizar en la fase hexagonal (tipo wurtzita), responsable de la presencia de efectos piezoeléctricos y efectos de polarización en la estructura [29], teniendo una influencia profunda en cómo los dispositivos se estructuran y cómo es que operan. Por esto, para los transistores MOSFET es preferible trabajar con semiconductores con estructura cúbica (tipo zinc-blenda), carentes de efectos de polarización, involucrando un diseño más simple del voltaje de umbral (voltaje en el cual el MOSFET se encuentra en estado *encendido*) [30]. Una comparación entre las propiedades de transporte del Silicio y algunos materiales III-N se muestra en la **Tabla 2.1**.

2.4.1. Nitruro de indio

El nitruro de indio es un material que ha llamado la atención por su valor de *bandgap* y potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. En fase cúbica llega a presentar mejores propiedades que la fase hexagonal, ya que al contar con una mayor simetría cristalográfica se tiene como resultado una mayor movilidad de electrones y una menor dispersión por fonones; resaltando que dentro de los materiales III-N, es el que tiene mejores propiedades de transporte [31].

Material	Si	GaN*	InN**
Bandgap (eV)	1.12	3.4	0.7
Masa efectiva (borde de banda) (m_0)	0.19	0.86 (huecos)	0.07
Movilidad de portadores (μ) ($cm^2/V s$)	1600 (μ_n)	1250 (μ_p)	284,274 (μ_n)
Concentración de portadores (cm^{-3})	10^{15}	2×10^{16} (p)	5.7×10^{19} (n)
Referencia	S. Oktyabrsky <i>et al.</i> [2]	Fernández <i>et al.</i> [32]	Pérez-Caro <i>et al.</i> [33]

Tabla 2.1 Bandgap y datos sobre los portadores de carga y su transporte en semiconductores como Si, GaN cúbico y InN cúbico. *Debido a la presencia de un nivel de aceptores intrínseco en el GaN, se obtiene una concentración de huecos en el bulk. **Por otro lado, InN tiende a crecer con una alta concentración de electrones libres.

A pesar de estas interesantes propiedades, pocos han sido los reportes sobre InN en dispositivos MOSFET [34]–[40], en parte debido al reto que presenta crecer el material con buena calidad cristalina, puesto que pocos son los sustratos con los que presente un

desacople de red bajo [41], [42]. Esto da raíz a que se propaguen defectos a través de la estructura, perjudicando el funcionamiento óptimo en los dispositivos. Una característica en particular de este semiconductor es que suele atribuírsele una capa intrínseca de acumulación de electrones, resultado de la fijación del nivel de Fermi por encima del borde de la banda de conducción, que puede originarse gracias a defectos, impurezas o la reconstrucción superficial [43], debiéndose considerar al momento de diseñar dispositivos, como se observa en el diagrama de bandas en la **Figura 2.2**.

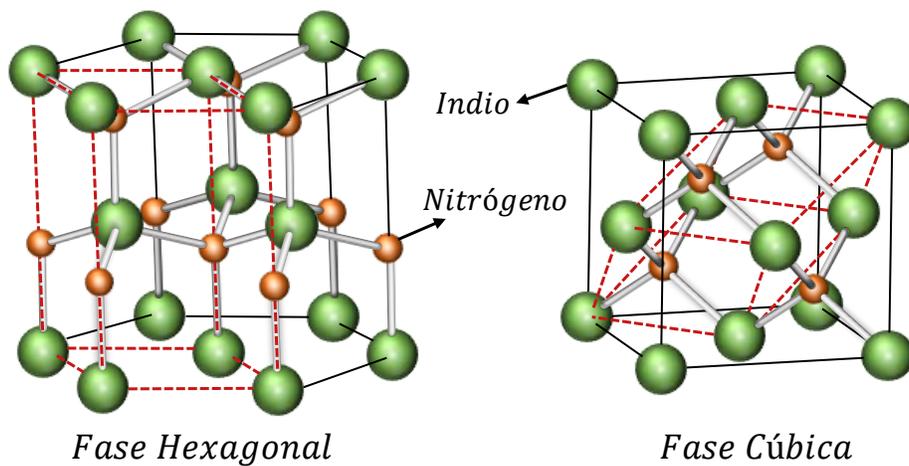


Figura 2.4 Celda unitaria, y celda primitiva resaltada con líneas punteadas rojas, del InN en fase hexagonal y cúbica.

No obstante, Oseki *et al.* lograron fabricar un dispositivo MOSFET a base de InN cúbico (β -InN) y HfO_2 , enfatizando el uso de una base semiconductor ultra-delgada, a causa de los trabajos desalentadores con InN en *bulk*; obteniendo altas tasas de corrientes de apagado/encendido y bajas densidades de corrientes de apagado, atribuidas a una interfaz abrupta entre el InN y el HfO_2 [40]. En este trabajo se distingue la importancia de la interfaz entre materiales III-V y óxidos como HfO_2 , que suele ser un reto por sobrepasar en el diseño de dispositivos a base de materiales III-V/óxidos de alta constante dieléctrica.

Material	m-HfO ₂	t-HfO ₂	c-HfO ₂	o-HfO ₂ (Pbca)	o-HfO ₂ (Pbcm)	o-HfO ₂ (Pnma)	o-HfO ₂ (Pca2 ₁)	β-InN
Parámetro de red (Å)	a = 5.29	a = 5.23	a = 5.25	a = 5.27	a=5.27	a = 5.55	a = 5.29	a = 4.98 – 5.01
	b = 5.40	-	-	b = 10.03	b=5.05	b = 3.31	b = 5.01	-
	c = 5.37	c = 5.37	-	c = 5.08	c=5.12	c = 6.46	c = 5.08	-
Constante dieléctrica [estática (ε)]	16	70	29	22.7		-	27	12.3 ε _∞ – 6.9
Referencia	Zhao <i>et al.</i> [44]			Sang <i>et al.</i> [21], (Pnma) Materlik <i>et al.</i> [45]			P Schley <i>et al.</i> [46]	

Tabla 2.2 Parámetros de red de las diferentes fases del HfO₂, así como su constante de red, a comparación con la fase cúbica del InN.

En la **Tabla 2.2** presentan los parámetros de red de las distintas fases cristalinas del HfO₂, junto con su respectiva constante dieléctrica (para algunas), en comparación con los del InN en fase cúbica. Destacando que existe un bajo desacople entre el β-InN y la fase ortorrómbica del HfO₂, en particular considerando el grupo espacial Pca2₁, donde el desacople es menor al 5%. A su vez, se aprecia la variación de la constante dieléctrica dentro de las distintas fases cristalinas del HfO₂.

Capítulo 3. Técnicas de crecimiento y caracterización

3.1. Técnicas de crecimiento

La definición de capas delgadas y ultradelgadas está sujeta a la funcionalidad del dispositivo en el que se apliquen. En el caso de estructuras MOS para transistores FET, la tendencia ha apuntado hacia una disminución en las dimensiones del canal semiconductor, lo cual ha dado como resultado el uso de capas muy delgadas (*ultrathin body*), con el fin de obtener un mejor control electrostático sobre el canal y lograr disminuir las posibles corrientes de fuga. Esta tendencia ha desembocado en la llamada tecnología de nodo de 10 nm, por lo que, generalmente en publicaciones que usan canales a base de materiales III-V, se suele referir a capas ultradelgadas a aquellas que rondan dentro de los 10 nm, mientras que capas delgadas hace referencia a aquellas que cuentan por lo menos con varias decenas de nanómetros [47], [48].

Este interés por la miniaturización de componentes ha llevado a desarrollar y perfeccionar técnicas de síntesis para obtener estas películas delgadas, con un alto grado de control, calidad y reproducibilidad. En el presente capítulo se describen las dos técnicas de crecimiento utilizadas para la síntesis de las estructuras estudiadas en este trabajo. Por medio de la técnica MBE se obtuvieron capas delgadas de semiconductores III-V, mientras que por la técnica de ALD se depositaron recubrimientos de HfO₂ sobre estas capas semiconductoras.

3.1.1. Epitaxia por Haces Moleculares

La epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) es una técnica de crecimiento usada para la deposición de películas delgadas con alta calidad cristalina. Gracias al control preciso sobre el espesor y la composición de esta técnica, se han logrado obtener películas semiconductoras y estructuras multicapas relevantes para el

estudio de la física de semiconductores en la escala nanométrica, impulsando la nanotecnología y el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [49]. Esta técnica se desarrolló por Alfred Cho y John Arthur en los laboratorios Bell en los primeros años de la década de los setenta [50].

El término epitaxia proviene de las raíces griegas *epi* y *taxis*, que significan “arriba” y “de manera ordenada”, respectivamente. Expresado en otras palabras, el término epitaxia se refiere al crecimiento de una capa cristalina sobre un sustrato cristalino, manteniendo una relación en la orientación cristalográfica. Esto se logra con la interacción de haces moleculares, generados al evaporar (o sublimar) materiales de alta pureza, con la superficie de un sustrato cristalino, el cual es calentado a temperaturas relativamente altas, permitiendo la evolución de diferentes procesos para formar la capa epitaxial. Al tener un entorno de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*), i.e. una presión base $\sim 10^{-10}$ Torr, los haces moleculares resultan ser altamente direccionales, ya que el largo recorrido medio libre de las moléculas permite a éstas llegar al sustrato sin haber interactuado con algo más. Estos haces pueden ser interrumpidos con un obturador mecánico (*shutter*) de manera rápida, antes de que se forme una capa de espesor atómico debido a que las tasas de crecimiento son relativamente bajas ($\sim 0.1 - 1$ monocapa/segundo).

En cuanto a este proceso de deposición, puede generalizarse en cuatro etapas:

1. Adsorción de las especies atómicas y moleculares que inciden en la superficie del sustrato.
2. Difusión superficial y disociación de los átomos adsorbidos.
3. Incorporación de los átomos en la red cristalina, ya sea del sustrato o de la capa epitaxial.
4. Desorción térmica de las especies no incorporadas.

Las especies adsorbidas se combinan hasta alcanzar un tamaño crítico, afectado por la temperatura del sustrato, el flujo del haz molecular y la afinidad con el sustrato, para después formar un núcleo estable.[51] Según como se de este modo de nucleación, se distinguen tres modos de crecimiento, los cuales se esquematizan en la **Figura 3.1**.

1. **Crecimiento Volmer-Weber:** Modo de crecimiento en el que las interacciones entre adátomos (especies adsorbidas) son más fuertes que aquellas entre adátomo y superficie, culminando así en la formación de islas o *clusters* tridimensionales de adátomos.
2. **Crecimiento Frank-van der Merwe:** Modo de crecimiento en el que la interacción entre adátomos es más débil en comparación con la interacción adátomo-superficie, resultando en la formación de capas atómicamente lisas.
3. **Crecimiento Stranski-Krastanov:** Es un modo de crecimiento intermedio, que comienza como un crecimiento capa por capa hasta realizar una transición a un crecimiento tridimensional. El punto donde ocurre esta transición se le conoce como capa de espesor crítico.

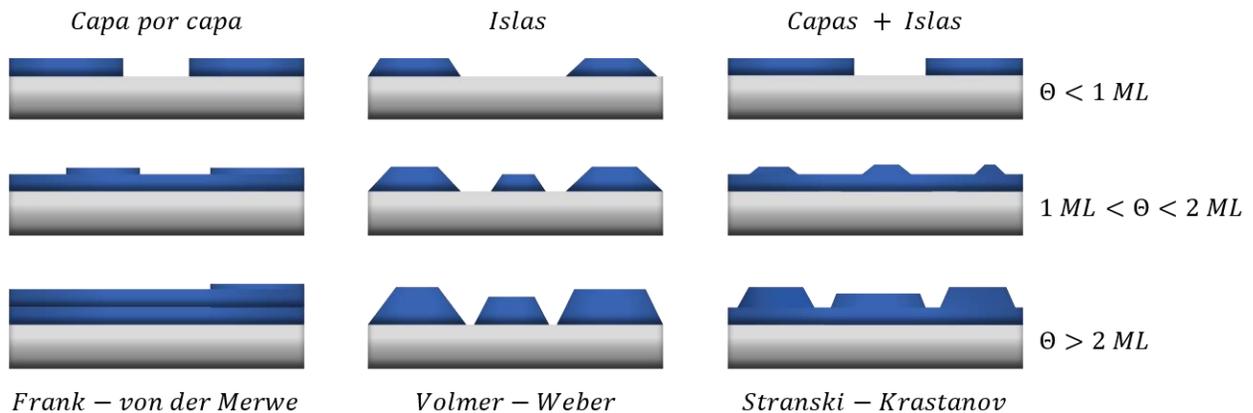


Figura 3.1 Ilustración esquemática de los modos de crecimiento epitaxial.

Cabe resaltar dos tipos de procesos epitaxiales: crecimiento homoepitaxial, donde el sustrato y la capa epitaxial son del mismo material, y crecimiento heteroepitaxial, donde la capa epitaxial es de un material diferente al del sustrato. Se recurre a la homoepitaxia regularmente cuando se pretende crecer una capa de alta calidad cristalina, mientras se cambian las propiedades del material al introducir impurezas. Uno de los ejemplos más investigados es el crecimiento de Si dopado con boro o fósforo [52]. Por otro lado, la heteroepitaxia es generalmente empleada para crecer capas cristalinas de materiales cuyos monocristales no pueden ser obtenidos con facilidad. Ejemplos de esto son GaN crecido sobre zafiro o arsenuro de galio-aluminio (AlGaAs) crecido sobre arsenuro de galio (GaAs) [53, Ch. 5]. El crecimiento de la capa de un material distinto al sustrato

usualmente se verá reflejado en la introducción de estrés, lo que conllevará cambios en las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas del material.

El sistema MBE empleado se compone de una cámara de introducción y la cámara de crecimiento, aumentando el orden de vacío en cada cámara. En la cámara de introducción, donde se ingresa el sustrato, se encuentra una apertura para una bomba turbomolecular pequeña, que, en conjunto con una bomba de vacío de paletas rotativas, forma el vacío necesario para ingresar la muestra a la siguiente cámara que se encuentra a un vacío mayor. En esta cámara se monitorea la presión inicial con un medidor Pirani. Adicionalmente, está equipada con el componente que transporta el sustrato a la cámara de crecimiento, un brazo mecánico.

En la cámara de crecimiento también se cuenta con una bomba turbomolecular, que logra conseguir, con ayuda de una bomba mecánica, el alto vacío necesario para el crecimiento epitaxial de hasta 10^{-10} Torr. Esta presión es monitoreada con un medidor de ionización de filamento caliente, conocido también como medidor Bayard-Alpert. También, se encuentran las celdas de efusión para producir los haces moleculares, alineadas para dirigirse hacia el sustrato. Las celdas de efusión Knudsen equipadas en el sistema, constan de un crisol, un filamento dispuesto alrededor del crisol, por el cual se hace circular una corriente eléctrica, y un termopar que censa la temperatura de este crisol. Estas celdas cuentan con obturadores mecánicos, para interrumpir o permitir el flujo de material evaporado. Cabe mencionar que, para poder introducir y extraer los sustratos sin romper el alto vacío, se necesita de una compuerta de aislamiento entre el reactor principal y la cámara de introducción.

Una vez introducida la muestra, se coloca en un soporte que incluye una resistencia posicionada cerca del sustrato, por la cual se hace pasar cierta corriente, causando que emita radiación que eventualmente será absorbida por el sustrato, calentándolo a varios cientos de grados centígrados. A este soporte que incluye la resistencia se le suele llamar calefactor, y acoplado a éste se encuentra un termopar que censa la temperatura en el filamento. Debido a que se trata con varios componentes calentados a temperaturas relativamente altas, es necesario un sistema de refrigeración que permita enfriar la

cámara de crecimiento y las celdas de efusión, i.e., un flujo de agua que pasa por unos serpentines alrededor de los componentes a enfriar.

En algunos sistemas MBE, se considera el componente para formar el plasma, refiriéndose entonces al sistema como epitaxia por haces moleculares asistido por plasma (PAMBE, por sus siglas en inglés). Para el sistema empleado, que se reporta estructuras de compuestos semiconductores III-V, el plasma formado es de nitrógeno. Este plasma se genera con ayuda de una fuente de radiofrecuencia para dar lugar a especies reactivas de nitrógeno y es dirigido, de similar manera que las celdas, hacia el sustrato.

Finalmente, se suelen incluir en el sistema MBE técnicas de caracterización in situ para monitorear el crecimiento. Para este caso en particular se cuenta con la difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED, por sus siglas en inglés), la cual se detallará más adelante. Esta cámara de crecimiento y los componentes mencionados anteriormente se esquematizan en la **Figura 3.2**.

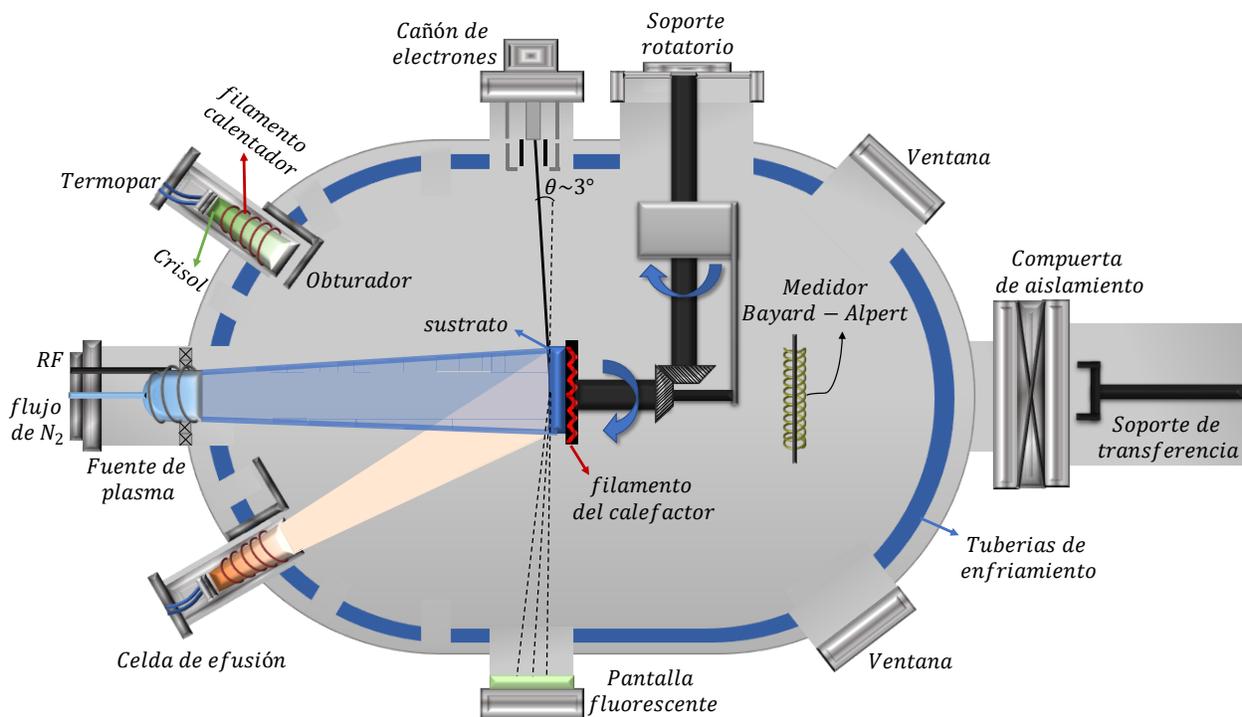


Figura 3.2 Representación esquemática de una cámara de crecimiento MBE junto con los principales componentes del sistema

3.1.2. Depósito por Capas Atómicas

El depósito por capas atómicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) es una técnica química, que se usa principalmente para depositar recubrimientos uniformemente sobre sustratos con una gran extensión superficial o sobre superficies con una morfología compleja. Desarrollándose para investigación académica alrededor de la década de los sesenta, sus primeras aplicaciones comerciales en la década de los ochenta y diferentes aplicaciones en la fabricación de semiconductores desde la década de los noventa hasta la actualidad [54], [55]. Es una técnica que ha demostrado grandes ventajas cuando se habla de control composicional y de espesor, lo que la ha llevado a ser ampliamente utilizada en distintas áreas de la ciencia y tecnología [56].

El proceso de crecimiento consiste en una serie alternante de pulsos de precursores químicos en fase gaseosa, que reaccionan con el sustrato, siendo estas reacciones procesos autolimitantes. Esto quiere decir que las moléculas del precursor fluirán, sin reaccionar entre ellas mismas, hasta alcanzar la superficie para ser químicamente adsorbidas y solo tras haber saturado la superficie, se limitarán reacciones consecutivas, resultando en un crecimiento compuesto exclusivamente por monocapas (ML, *monolayer*). No obstante, la superficie del sustrato tiene que estar químicamente dispuesta para reaccionar con las moléculas incidentes del precursor [57].

Los pulsos alternados se repiten por cierta cantidad de ciclos, creciendo aproximada e idealmente 1 Å por ciclo, obteniendo generalmente tasas de crecimiento entre 100-300 nm/h [58]. Entre cada pulso se lleva a cabo una purga de la cámara de crecimiento con un gas de arrastre que sea inerte (ej., N₂) para remover todos los subproductos no deseados de las reacciones. Tanto los reactivos como los subproductos de la reacción deberían seguir su camino correspondiente sin disolverse o dañar el sustrato en alguna manera.

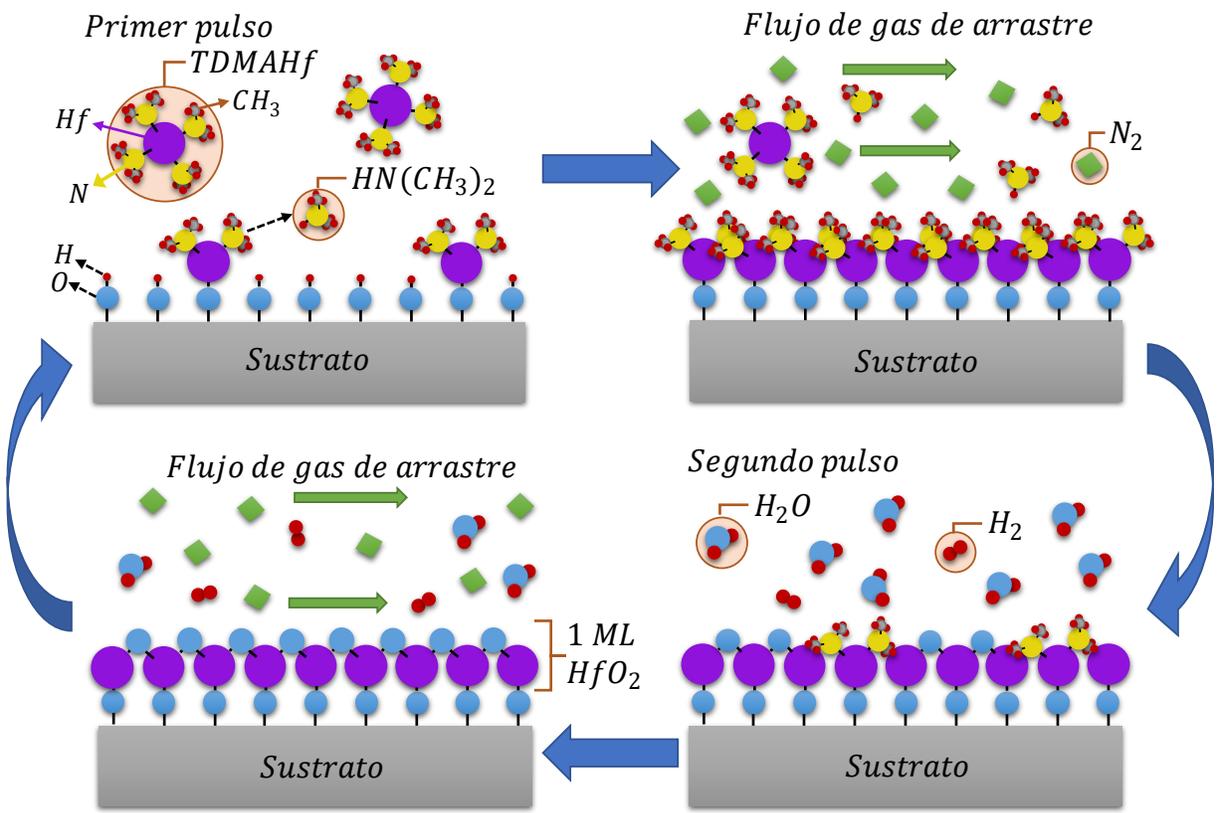


Figura 3.3 Diagrama esquemático que describe en general el proceso de crecimiento por ALD, usando tetraakisdimetilamino hafnio (TDMAHf) como precursor y H_2O como reactante. La repetición de los cuatro pasos esquematizados conforma los ciclos ALD.

Generalmente, uno de los precursores suele tratarse de un reactivo metálico (ya sea un compuesto orgánico o inorgánico), donde el elemento metálico está enlazado a ciertos ligandos para volver a la molécula volátil y así poder incorporarla en fase gaseosa a la cámara de reacción. El otro precursor usualmente se adecúa al reactivo metálico para generar el compuesto deseado [59]. Por ejemplo en este estudio, el precursor metálico se trata de un compuesto organometálico que contiene el elemento metálico Hafnio, mientras que el segundo precursor simplemente es agua para proporcionar así el oxígeno y formar eventualmente el compuesto HfO_2 , conformando así la primera monocapa. En la **Figura 3.3** se esquematiza todo el proceso de crecimiento por ALD, usando como ejemplos estos precursores.

Es una técnica que opera a bajas temperaturas regularmente, pero existe un rango de temperaturas al que es óptimo el cada crecimiento; a este rango se le llama “Ventana de temperaturas ALD”, mostrado en la **Figura 3.4**. Donde se aprecia que, si se opera a

temperaturas inferiores a la ventana ALD, resultará en una baja tasa de crecimiento o en depósitos que no cumplan la condición de ser capas atómicas uniformes, debido a efectos de una cinética lenta de reacción o a la condensación de precursores. Por otro lado, si se opera a temperaturas mayores a esta ventana, el depósito se verá afectado por efectos como descomposición térmica o rápida desorción de los precursores.

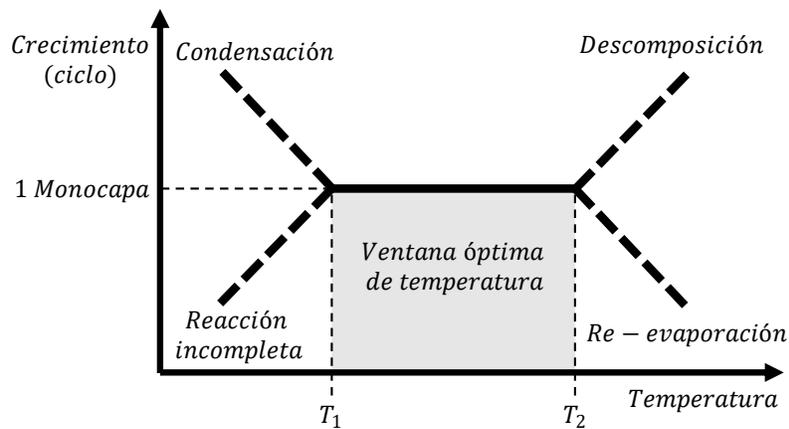


Figura 3.4 Esquema de la ventana de temperatura que limita el crecimiento óptimo por ALD.

El equipo, a grandes rasgos, se compone de una cámara de reacción en donde se colocan y se calientan los sustratos, aparte de contar con una apertura por donde entra el flujo de precursores junto con el gas de arrastre, y otra apertura que conforma la línea de salida de los subproductos. Estos precursores son conservados dentro de recipientes y suministrados a la cámara de crecimiento gracias a unas válvulas neumáticas, trasladándose usualmente mediante ciertas líneas que deben estar calientes para evitar la condensación de los precursores. El equipo suele operar a presiones < 1 Torr.

3.2. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados por medio de estas técnicas de crecimiento suelen llamar la atención por sus propiedades distintivas, propias de la dimensionalidad de estos materiales. Para poder encontrar una potencial aplicación a estos materiales, es de suma importancia un análisis cualitativo y cuantitativo de estas propiedades. En esta sección se describen las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las propiedades estructurales, por medio de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) y difracción de

electrones reflejados de alta energía (RHEED, *reflection high energy electron diffraction*); la morfología y potencial de superficie local por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) y su variante con sonda Kelvin (KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*), respectivamente; modos vibracionales por espectroscopía Raman y, finalmente, composición y estados químicos por medio de espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS, *X-Ray Spectroscopy*).

3.2.1. Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía

El sistema MBE suele ir equipado con un cañón de electrones, el cual acelera electrones con una alta energía (típicamente 10-20 keV) hacia la superficie de la muestra montada, mientras que en el otro extremo se encuentra una pantalla de fósforo que permite estudiar la difracción de estos electrones reflejados en la superficie. Esta técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía, referida de ahora en adelante como RHEED, ha sido de gran utilidad para caracterizar el ordenamiento de los átomos superficiales de las muestras analizadas debido a que los electrones inciden en la superficie de la muestra a un ángulo rasante (1° - 3°), y que la longitud de onda de Broglie de estos electrones acelerados es generalmente menor al espacio interatómico de los átomos de la muestra [60]; la técnica se vuelve realmente sensible a cambios en la superficie de la muestra.

Esta técnica ha acompañado a la técnica MBE por las ventajas de usar la misma condición de UHV y construirse en base a una geometría compatible con el equipo, lo cual ha dado como fruto la posibilidad de realizar caracterizaciones in situ para monitorear en tiempo real el crecimiento epitaxial. Para poder comprender por qué se observa el fenómeno de interferencia constructiva reflejado en los patrones RHEED, resulta útil hablar en términos de la esfera de Ewald y la condición de Laue. Considerando a los electrones que inciden sobre la muestra con cierto vector de onda asociado, representado como \mathbf{k}_0 , y los electrones difractados por la red cristalina de la muestra, que salen con un vector de onda representado por \mathbf{k}_i , se construye la condición de Laue:

$$\mathbf{K}_i = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_0. \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde K_i es un vector arbitrario en la red recíproca, y justo cuando este vector, que denota la diferencia entre el haz difractado y el haz incidente, intercepta con un punto válido en la red recíproca, se tendrá un máximo de intensidad de difracción. Aquí es donde resulta útil construir la esfera de Ewald, la cual tiene como radio el módulo del vector de onda de los electrones incidentes, $|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda_0$.

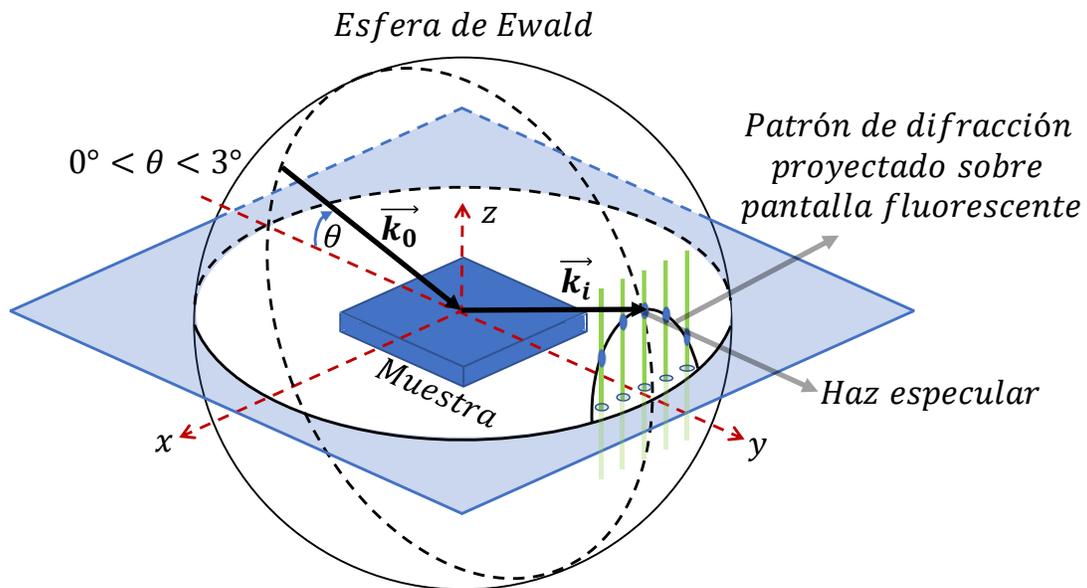


Figura 3.5 Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED. La condición de difracción se satisface cuando las barras de la red recíproca interceptan con la esfera de Ewald.

Si se toma la superficie de la muestra idealmente como una red de difracción bidimensional, la red recíproca de esta red estará formada por barras infinitas perpendiculares al plano de la muestra (en el caso que la superficie sea ideal y tenga poca rugosidad); entonces la intersección de estas barras con la esfera de Ewald dará como resultado el patrón que se observa en la pantalla fluorescente [61], como se muestra en la . En cambio, si la superficie de la muestra contiene *pasos atómicos*, pequeños dominios o islas tridimensionales, la condición de difracción será diferente y se obtendrán patrones RHEED particulares, de los cuáles se podrá conseguir información como grado de rugosidad de la superficie, modo de crecimiento epitaxial, reconstrucción superficial, etc.

Analizando la distancia entre las barras de difracción en los patrones RHEED, teniendo como referencia algún sustrato del cual se conozca su parámetro de red, se puede inferir el parámetro de red del material crecido [62]. Mientras que, si se analiza el patrón RHEED en un crecimiento y su evolución con el tiempo, puede inferirse a través de las oscilaciones de intensidad de la reflexión especular en el patrón, la tasa de crecimiento del material. Estas oscilaciones en el patrón RHEED se deben a la condición de difracción dependiente de las capas que se van formando en la superficie, teniendo una un periodo de oscilación igual al tiempo de formación de una monocapa [60], tal como se muestra en la **Figura 3.6**.

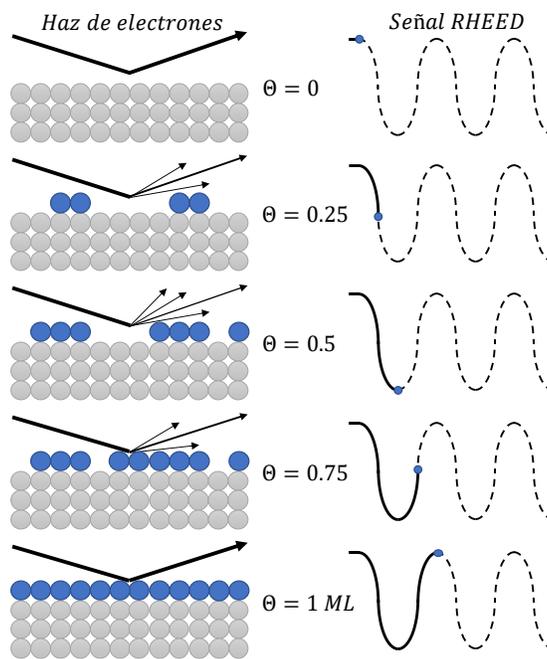


Figura 3.6 Esquema que muestra la evolución de un crecimiento capa-por-capas y la correspondiente intensidad de la reflexión del haz especular en función del tiempo de crecimiento. θ indica la cobertura superficial hasta formar una monocapa (ML).

3.2.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica, no destructiva, usada principalmente para caracterizar materiales cristalinos, proporcionando información sobre su estructura atómica o molecular cuya versatilidad radica en la identificación de fases cristalinas (y la cantidad de éstas en una mezcla), preferencias en orientaciones cristalinas (textura), cristalinidad, estrés, defectos cristalinos, etc. La obtención de esta información se debe a

que las longitudes de onda de los rayos X usados, que suelen estar en el rango 0.5 – 2.5 Å, son comparables con el espacio interplanar del material cristalino, permitiendo que se lleve a cabo el fenómeno de difracción [63]. Ya que se trata de una técnica no destructiva presenta la ventaja de no requerir una preparación de muestras demasiado compleja, lo que conlleva efectuar la caracterización de manera relativamente rápida y fácil.

Resulta indispensable para esta técnica una fuente para generar los rayos X y un detector que cense los rayos difractados por la muestra. Un tubo de rayos X consta de un cátodo (usualmente referido a un filamento de tungsteno) que se calienta al hacer circular corriente eléctrica con el fin de emitir electrones y que al aplicar una gran diferencia de voltaje (15 – 50 kV) entre este filamento y un ánodo (un blanco metálico) ubicado en un extremo opuesto, estos serán acelerados hasta colisionar con los átomos del ánodo. Al tratarse de electrones con una gran energía, al chocar logran desprender electrones de las capas internas de los átomos del ánodo; es cuando se ocupan estos espacios en las capas internas, por electrones de las capas superiores, que se produce la emisión de rayos X [64].

Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda, por lo que necesitan ser filtrados para producir un haz monocromático, colimados para concentrarlos y dirigirlos hacia la muestra. La interacción de los rayos X con la muestra puede resumirse en choques elásticos e inelásticos; siendo los rayos X desviados sin alguna pérdida de energía los que conforman el patrón de difracción.

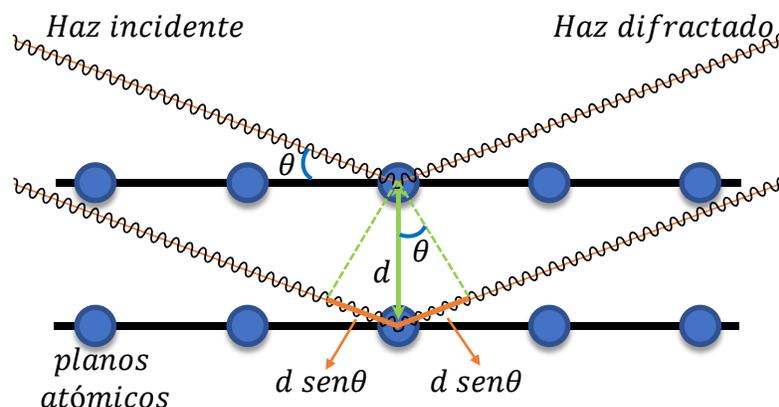


Figura 3.7 Representación gráfica de la ley de Bragg.

Estos rayos resultan desviados en diferentes direcciones, solamente en algunas se encontrarán en fase, lo cual formará una interferencia constructiva de los rayos difractados. Para que esta interferencia sea en efecto constructiva tiene que cumplir la condición de que la diferencia de camino recorrido por los haces difractados debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente, como se esquemática en la **Figura 3.7**. A esta condición se le conoce como Ley de Bragg, cuya expresión matemática se muestra a continuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde d es la distancia entre planos (con índices $\{h, k, l\}$), θ es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de dispersión, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero, conocido también como el orden de reflexión.

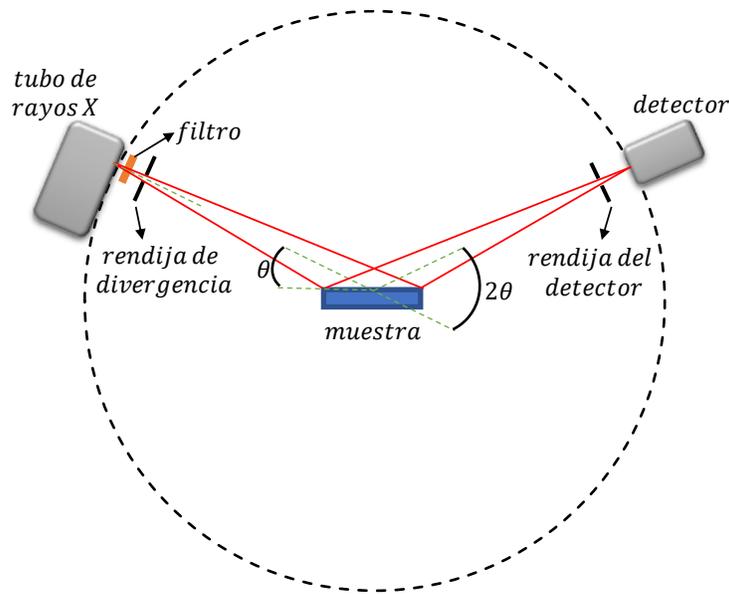


Figura 3.8 Difractómetro dispuesto en una geometría Bragg-Brentano.

La configuración en la que se emplea generalmente un difractómetro de rayos X se muestra en la **Figura 3.8**. Este arreglo geométrico, conocido como Bragg-Brentano, ubica a la muestra en una posición horizontal en el centro de un círculo cuya circunferencia marca el barrido que hacen el tubo de rayos X y el detector, ambos desplazándose simultáneamente en θ y 2θ , respectivamente; θ se refiere al ángulo formado entre la fuente de rayos X y la muestra, mientras que 2θ se define entre el haz incidente y el detector. Esta parte central del difractómetro que incluye la fuente de rayos X, la muestra

y el detector, se le llama goniómetro, y se encarga de rotar estos elementos a ángulos específicos [65].

3.2.3. Análisis de textura

Una de las aplicaciones de la difracción de rayos X es el análisis de textura, el cual consiste en determinar cuáles son las orientaciones preferenciales de los dominios cristalinos en un agregado policristalino. Para obtener estas mediciones se parte del arreglo experimental mencionado anteriormente (geometría Bragg-Brentano), pero en este caso la fuente de rayos X y el detector se fijan en un ángulo específico, mientras la muestra se inclina y se hace rotar sobre el eje del porta muestras. Esta rotación se define por el ángulo acimutal ϕ y la inclinación por el ángulo cenital χ , como se muestra en la **Figura 3.9**.

La medición registrará un barrido, dentro de ciertas combinaciones para estos ángulos, en los que la intensidad de difracción será máxima cuando se encuentre un plano cristalino (h, k, l) que cumpla la ley de Bragg; tomando θ como el ángulo en el que se fijó el tubo de rayos X. El barrido que hace la muestra por esta combinación de ángulos delimita la llamada *Esfera de polos*, cuyo radio es la distancia del centro del porta muestras al detector, y cada vez que se cumpla la condición de difracción para cierto plano, se marcará un punto P en la esfera, que resulta de la intersección de la dirección $[h k l]$ con la superficie de la esfera. A estos puntos en la esfera se les llama *polos*, y la proyección de estos polos en un plano se le denomina figura de polos, que en última instancia representa la distribución de orientaciones de cristalitos en la muestra [66, Ch. 5].

Existen diferentes tipos de proyecciones de los polos a un mapa bidimensional, siendo las más famosas la proyección estereográfica y la proyección de áreas iguales.[67] Ésta última es la que se representa en la **Figura 3.9**. Donde los polos $P(\chi, \phi)$ se proyectan en un plano tangente en el norte de la *Esfera de polos*, cuyo centro se denota por el punto O . El polo proyectado en este plano se define como $p(r', \phi)$, donde r' es la distancia del centro del plano al punto p . Las características esenciales de esta proyección son que el ángulo ϕ se mantiene tanto para p como para P , y que la distancia

OP es la misma que $O\mathbf{p}$. De esta manera, la proyección $\mathbf{p}(r', \phi)$ se puede encontrar con la siguiente relación:

$$r' = 2R \text{sen}(\chi/2) \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde R es el radio de la esfera. De esta manera, proyecciones de elementos superficiales en la periferia serán similares a elementos superficiales en el centro del plano, por eso se le llama proyección de áreas iguales.

Estas proyecciones suelen incluir una red que muestra las áreas iguales, llamada red de Schmidt, que ayuda a determinar manualmente los ángulos entre los polos proyectados [68]. Un ejemplo se muestra en la **Figura 3.9**. Donde se muestran las proyecciones de los polos para los planos (001) marcados en rojo y los polos de los planos (111) marcados en azul, tomando como referencia una celda unitaria cúbica.

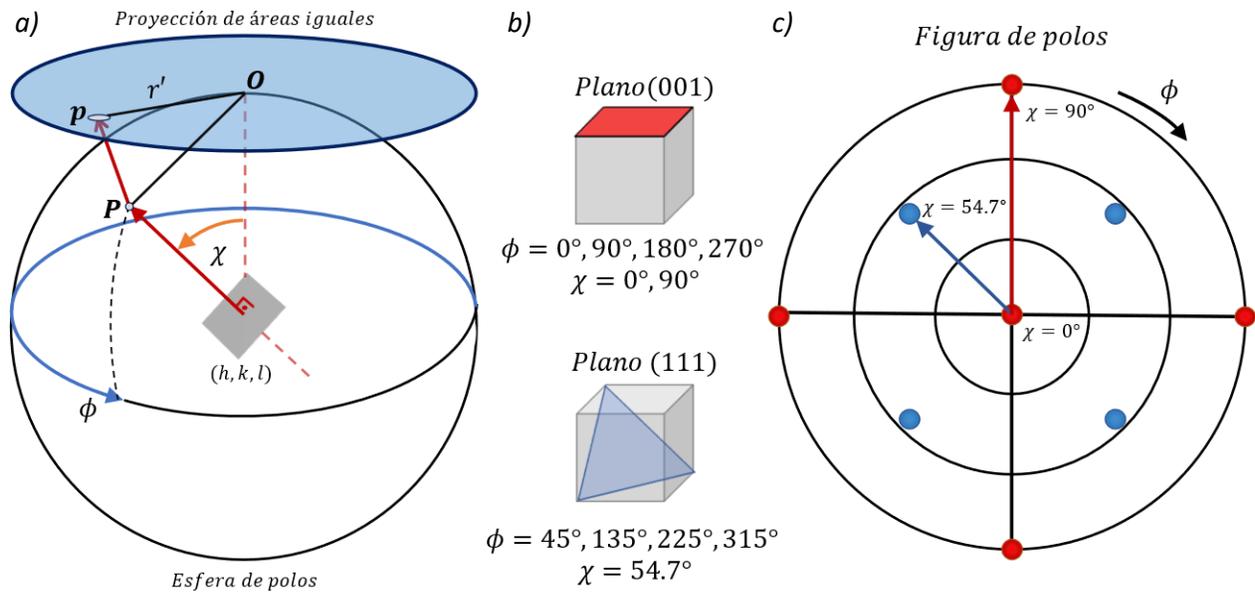


Figura 3.9 a) Representación esquemática de la esfera de polos para una proyección de áreas iguales. En b) se esquematizan los planos (001) y (111) de una celda unitaria cúbica y en c) se muestra la figura de polos indicando los máximos de difracción pertenecientes a estos planos.

3.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica

Microscopía de Fuerza Atómica, o AFM, es una técnica que nos permite caracterizar la topografía superficial de una muestra por medio de la interacción de una punta de tamaño nanométrico con la superficie de la muestra. Este tipo de microscopio está

basado en el microscopio de efecto túnel (STM), pero fue desarrollado para extender su uso para investigar muestras no conductoras [69].

El principio de funcionamiento se basa en el uso de una punta montada en el extremo de un elemento llamado cantiléver, que cuando se aproxima a la superficie de la muestra, experimenta fuerzas de atracción o repulsión que obedecen la ley de Hooke. Debido a estas variaciones de fuerza por el potencial interatómico, la punta presenta un comportamiento oscilatorio, modificando así la deflexión del cantiléver.

Otro elemento importante es la base piezoeléctrica, sobre la cual se monta la muestra. Durante el escaneo, la base se mueve en las direcciones x, y, z, mientras que la punta AFM solamente se acerca a la superficie. Para detectar la deflexión del cantiléver se enfoca un rayo láser sobre la parte trasera del cantiléver, que se reflejará sobre un detector fotodiodo de cuatro cuadrantes. Es así como la deflexión del cantiléver puede ser medida de manera precisa. Un sistema de retroalimentación se encarga de ajustar el movimiento de la muestra en la dirección z, para mantener constante la fuerza entre la punta y la muestra. En la **Figura 3.10** se muestra una representación esquemática de todos estos elementos.

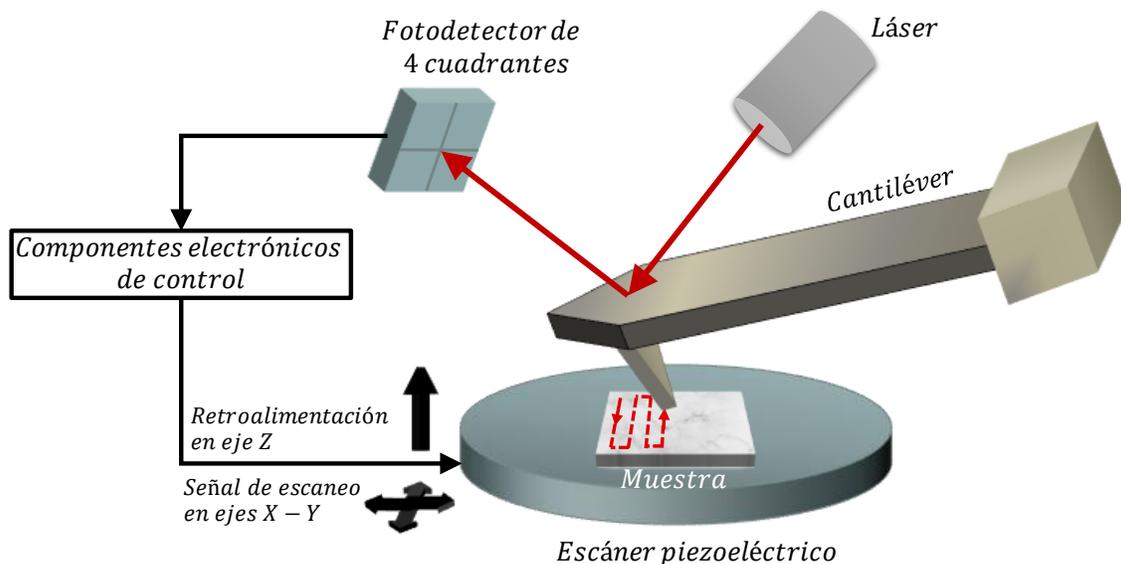


Figura 3.10 Esquema que muestra los componentes principales de un Microscopio de Fuerza Atómica.

Se pueden distinguir tres modos de operación en función de las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie, los cuales se ilustran en la **Figura 3.11**.

- 1. Modo de contacto:** En este modo la punta se lleva hasta alcanzar contacto con la superficie, y donde la fuerza entre la punta y la superficie es fuertemente repulsiva. La deflexión que sufre el cantiléver por la fuerza normal ejercida por la superficie es el parámetro de retroalimentación que mantiene constante la interacción entre punta-muestra.
- 2. Modo de no-contacto:** El cantiléver oscila por encima de la superficie, en una región donde la fuerza es principalmente atractiva. El parámetro de retroalimentación aquí es la frecuencia y/o amplitud de la oscilación del cantiléver.
- 3. Modo intermitente:** Funciona de manera similar al de no-contacto, donde el cantiléver se mantiene oscilando cerca de su frecuencia de resonancia, y se tiene un rango de amplitud mayor que la de no-contacto. Este modo se encuentra entre las regiones de fuerza de atracción y repulsión, llegando a tocar la superficie en algunos instantes. Colocándose así entre los modos de operación de contacto y no-contacto.

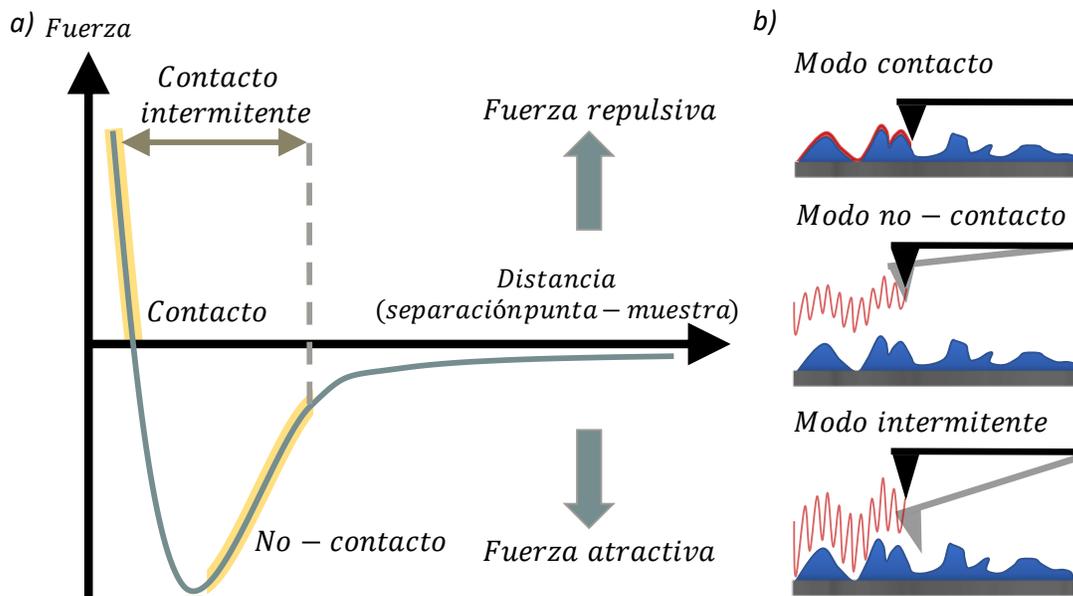


Figura 3.11 En a) se muestra un esquema ilustrando como varia la fuerza de interacción entre una punta AFM y la superficie de un sustrato como función de la distancia que los separa. En b) se esquematiza la interacción entre punta-superficie para cada modo de operación AFM.

3.2.5. Microscopía de fuerza atómica con sonda Kelvin

A partir del desarrollo del microscopio de fuerza atómica, se han derivado otro tipo de instrumentos basados en el mismo concepto, para medir otro tipo de propiedades, ej., eléctricas, mecánicas, magnéticas, etc. Este es el caso de la microscopía de fuerza atómica con sonda Kelvin, referida como KPFM, que se encarga de caracterizar la topografía superficial, así como variaciones en el potencial superficial y la función de trabajo de la superficie gracias al uso de una punta AFM conductiva.

Lo que mide realmente la técnica de KPFM es la diferencia de potencial de contacto entre la punta conductiva y la superficie de la muestra, producto de fuerzas eléctricas por las diferencias entre los niveles de Fermi. Para poder censar estas diferencias de potencial, se aplica un voltaje entre la punta y la muestra, consistiendo en una parte DC y otra AC (con cierta frecuencia ω). Los modos de operación para esta técnica son similares que los de AFM [70]:

1. **Modo AM:** En este modo, se modula la amplitud de la señal AC para detectar directamente las fuerzas electrostáticas entre la superficie de la muestra y la punta. Este modo sería equivalente al modo intermitente en AFM.
2. **Modo FM:** En este modo la señal AC genera una oscilación en las fuerzas electrostáticas y por ende su gradiente. Esta oscilación conlleva una modulación en la frecuencia del cantiléver, lo que resulta en la detección del gradiente de fuerzas electrostáticas. Este modo equivale al modo de no-contacto.

3.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, al igual que XRD, es una técnica no destructiva que proporciona información química y estructural, que se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz con la que se irradia una muestra. Este fenómeno de dispersión se origina cuando los campos electromagnéticos oscilantes de la radiación incidente perturban las nubes electrónicas de las moléculas que componen la muestra, ocasionando que la molécula cambie a un estado de mayor energía. En este caso se

trata de un estado no estable (llamado estado virtual), donde la molécula permanece por poco tiempo hasta recaer de nuevo al estado base, emitiendo fotones en el proceso como luz dispersada.

En la mayoría de los casos, este evento de dispersión deja intacto el estado energético de la molécula tras la interacción con los fotones incidentes, lo cual se ha denominado dispersión Rayleigh. Sin embargo, raramente se da el caso en el que la dispersión involucra un cambio energético en la molécula, tratándose de una dispersión inelástica. A este fenómeno, que ocurre en promedio a uno sobre diez millones de fotones dispersados, se le conoce como dispersión Raman. Aquí entra la necesidad de utilizar una fuente intensa de luz monocromática, como es el caso del láser; cuya selección en la longitud de onda se verá reflejado en parámetros como la sensibilidad de detección, resolución espacial, intensidad de la señal Raman y el fenómeno de fluorescencia [71]. Dentro de este proceso se pueden distinguir dos tipos de mecanismos de dispersión:

1. **Dispersión Stokes:** Si la molécula inicialmente se encuentra en un estado base, después del proceso de dispersión inelástica, la molécula bajará de un estado virtual a un estado con mayor energía, resultando en que el fotón dispersado tenga una menor energía y por lo tanto una longitud de onda mayor, en comparación con el fotón incidente.
2. **Dispersión Anti-Stokes:** En este caso, la molécula se localizaría inicialmente en un estado excitado, para reposicionarse después del evento de dispersión en un estado base. Esto conlleva que el fotón dispersado salga con mayor energía y por lo tanto una longitud de onda menor.

En base a estos mecanismos de dispersión, queda claro que la longitud de onda que se registra de los fotones dispersados cambia con respecto a la longitud de onda inicial. Este cambio es mejor expresado en términos de número de onda, conocido también como corrimiento Raman (*Raman shift*), como se muestra a continuación:

$$\Delta\bar{\nu}(cm^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0 (nm)} - \frac{1}{\lambda_1 (nm)} \right) \times \frac{10^7 nm}{cm} \quad Ec. 3.4$$

donde $\Delta\bar{\nu}$ es el corrimiento Raman, expresado generalmente en cm^{-1} , λ_0 es la longitud de onda de la fuente de excitación y λ_1 es la longitud de onda de la dispersión Raman. Estos mecanismos de dispersión se ilustran en la **Figura 3.12**.

Un aspecto por resaltar en la espectroscopía Raman es que, al momento de realizar un análisis se habla en términos de modos vibracionales, los cuales se producen cuando los campos eléctricos incidentes que perturban las nubes electrónicas de las moléculas inducen un momento dipolar, que está en función de la polarizabilidad de esta molécula. Esto da lugar a que la molécula pueda presentar varios tipos de movimientos de rotación y traslación (modos vibracionales), los cuáles sólo serán activos en Raman si estas vibraciones provocan un cambio en la polarización.

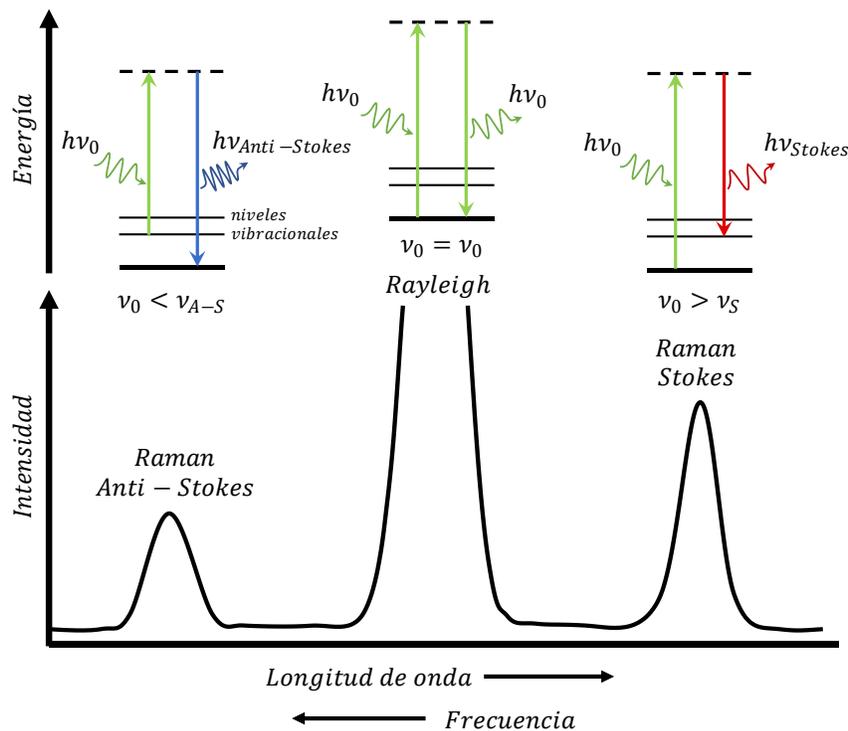


Figura 3.12 En la parte superior se muestra un diagrama de Jablonski ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes. En la parte inferior se ilustra un espectro Raman, mostrando estos procesos de dispersión con su relativa intensidad.

3.2.7. Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos

La técnica de Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos, referida comúnmente como XPS, pertenece a un conjunto de técnicas que se encargan de caracterizar muestras a un nivel superficial. La información que se obtiene a partir de un espectro

XPS, i.e., composición elemental, estados químicos, estados electrónicos, energía de enlace; ha permitido que se convierta en una herramienta de suma relevancia dentro de muchas áreas donde sea importante un análisis de las propiedades superficiales [72].

Para llevar a cabo una caracterización por XPS se requiere de un ambiente de UHV y debido a que es una técnica muy sensible a la superficie, la muestra puede pasar por algunos procesos de preparación para que se disminuya la contribución de cualquier contaminante o algún efecto indeseado. Una vez montada la muestra se irradia con rayos X monoenergéticos, que a diferencia de XRD, generalmente se usan los llamados *soft x-rays* debido a su rango de energía [73]. Estos rayos X cuentan con la energía suficiente para excitar los electrones de los niveles más profundos de los átomos que componen las capas más superficiales, logrando liberar estos electrones en el proceso. La detección de estos electrones se lleva a cabo mediante la medición de su energía cinética, que se relaciona con la energía de enlace de la siguiente manera:

$$KE = h\nu - BE - \phi_{es} \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde KE es la energía cinética del electrón liberado, $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico de dónde se liberó el electrón y ϕ_{es} es la función de trabajo del espectrómetro. En la **Figura 3.13** se esquematiza este proceso.

Un espectro XPS se compone del número de electrones detectados en un rango de energías cinéticas, con la aparición de picos asociados a una energía en particular (energía de enlace), a partir de los cuáles se puede identificar y cuantificar los elementos presentes en la superficie caracterizada.

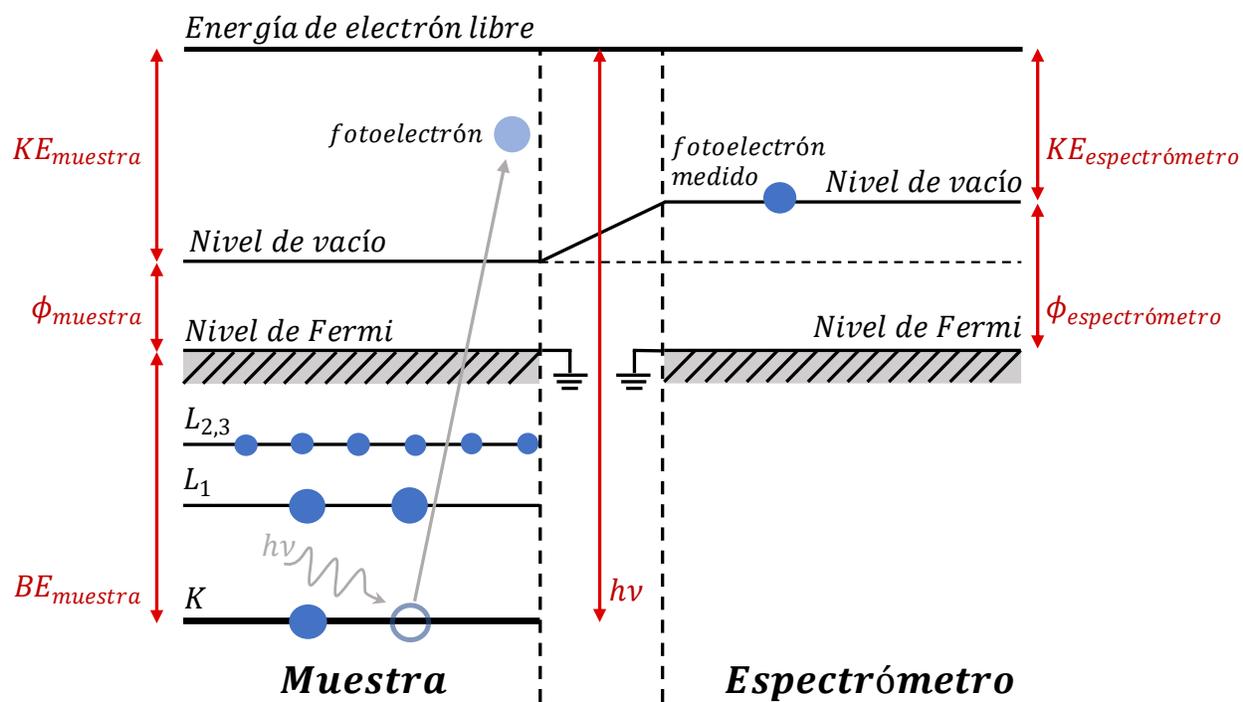


Figura 3.13 Diagrama esquemático de los niveles energéticos para una muestra y un espectrómetro en contacto eléctrico, ilustrando el proceso de fotoemisión en un experimento XPS.

Capítulo 4. Metodología experimental

4.1. Preparación de sustrato y crecimiento de capa *buffer*

Previo al crecimiento de la capa de InN en fase cúbica, se creció una capa *buffer* de GaN en fase cúbica, la cual funciona como plantilla para el crecimiento cúbico y disminuye el estrés en la capa crecida de InN. Para esto se usaron sustratos pulidos de MgO (001), de 1x1 cm, los cuales fueron sometidos a un procedimiento de limpieza previo al crecimiento, que se describe a continuación:

1. Baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos
2. Baño ultrasónico en alcohol isopropílico durante 10 minutos
3. Enjuague de las muestras en baño ultrasónico en agua desionizada durante 10 minutos
4. Secado con gas de N₂

Posterior a este proceso, los sustratos se introdujeron a la cámara de crecimiento donde se les realizó un proceso de desorción térmica en un ambiente de ultra vacío a una temperatura de 900°C durante 30 minutos, para finalmente obtener una superficie lisa y limpia. Después, la temperatura del calefactor se fijó a 760°C mientras se expuso la superficie del sustrato a un plasma de nitrógeno, favoreciendo así una superficie rica en nitrógeno.

El crecimiento de esta capa *buffer* de GaN se llevó a cabo durante 45 minutos, fijando una temperatura para el calefactor de 760°C (17.3 V - 23.9 A) y una temperatura de 1008°C (24.7 V - 8.8 A) para la celda de galio, la cual tiene una pureza del 99.9999%. Las condiciones para formar el plasma, mantenidas en cada crecimiento, fueron un flujo constante de nitrógeno a 1.15 sccm bajo una potencia de RF de 200 W. La presión base para cada crecimiento se mantuvo aproximadamente en 10⁻⁷ Torr.

4.2. Crecimiento de InN

Para el crecimiento de InN, las capas *buffer* de GaN se calentaron a una temperatura de 760°C y fueron expuestas al plasma de nitrógeno durante 10 minutos para remover el galio sin reaccionar para así obtener una superficie más lisa. Con el objetivo de obtener la capa de InN en fase cúbica, se fijó una temperatura para el calefactor de 500°C (10.9 V – 15.4 A) y 850°C (12.1 V – 7.6 A) para la celda de indio, la cual cuenta con una pureza del 99.9999%. El crecimiento se llevó a cabo durante 60 minutos y por último la superficie de InN fue expuesta al plasma de nitrógeno para remover las especies sin reaccionar.

4.3. Crecimiento de InN delgado

Mediante un análisis RHEED de las películas en bulto de InN, el cual se detallará más adelante, se determinó que el tiempo de crecimiento para obtener 10 nm de β -InN es de 5 min. El crecimiento de estas películas delgadas de β -InN se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de crecimiento anteriormente descritas, únicamente variando el tiempo de crecimiento.

4.4. Pasivación de las películas de InN

Previo al depósito del HfO₂, algunas muestras con una capa ultradelgada de β -InN fueron sometidas al proceso de pasivación que se describe a continuación:

1. Limpieza de las muestras.
 - a) 5 minutos en acetona en baño ultrasónico.
 - b) 5 minutos en alcohol isopropílico en baño ultrasónico.
 - c) 5 minutos en agua desionizada en baño ultrasónico.
 - d) Secado con nitrógeno.
2. Ataque químico.
 - a) Preparación de solución de NaOH al 33.3 wt%.
 - b) Ataque químico durante 5 min, agitación manual cada 20 segundos. Razón de ataque aproximado 3 Å/min.[74]
 - c) Lavado con agua desionizada.

3. Pasivación.

- a) Preparación de solución de sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20%)] en alcohol isopropílico, con una concentración 10 v/v%.
- b) Muestra sumergida en la solución de sulfuro de amonio durante 1 hora a temperatura ambiente.
- c) Lavado con agua desionizada.
- d) Secado con nitrógeno.

4.5. Depósito de HfO_2

Las muestras de $\beta\text{-InN}/\beta\text{-GaN}/\text{MgO}$ fueron usadas como sustratos para depositar HfO_2 mediante la técnica de ALD. Los depósitos se realizaron con ayuda del Dr. Heber Hernández Arriaga en la Universidad de Texas en Dallas. Como precursor se utilizó tetrakisdimetilamino hafnio(IV) (TDMAHf), con una pureza del 99.99% y como agente oxidante se usó agua desionizada. El nitrógeno usado como gas de arrastre se fijó a un flujo de 5 sccm. La temperatura de la cámara de reacción se fijó en 250°C , mientras que las líneas, por donde fluyen los precursores, se mantuvieron en 150°C durante el depósito, evitando así la condensación del TDMAHf y la obstrucción al flujo de precursores.

De manera similar, se depositó HfO_2 sobre una oblea de silicio, y usando la técnica de elipsometría in-situ se determinó que el grosor de la película de hafnio fue alrededor de 15 nm (los datos pueden encontrarse en el apéndice). Se espera que haya crecido con el mismo grosor sobre las películas de $\beta\text{-InN}$ y $\alpha\text{-InN}$. En la **Tabla 4.1** se resumen los datos generales de las estructuras crecidas para este trabajo, cuya representación por capas se muestra en la **Figura 4.1**.

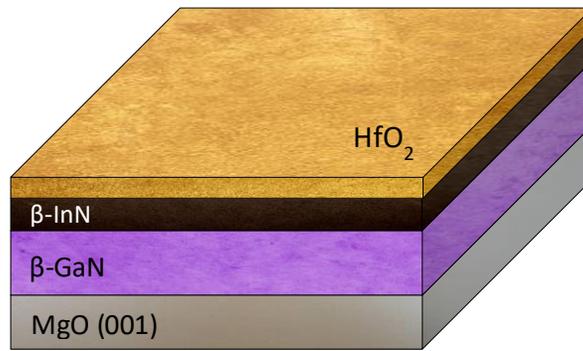


Figura 4.1 Esquema representativo de la estructura general de las muestras fabricadas para este trabajo.

Muestra	Capa Buffer	Tiempo de crecimiento de la capa de InN (min.)	Pasivación	Depósito de HfO ₂
MA1	β -GaN	60		
MD1	β -GaN	60		X
MH1	β -GaN	5		
MJ1	β -GaN	5	X	X
MJ2	β -GaN	5	X	X
MJ3	β -GaN	5	X	X
MJ5	β -GaN	5	X	X
MK1	β -GaN	24		
ML1	Oblea de Si (100) tipo-p			X

Tabla 4.1 Resumen de los detalles experimentales de las muestras fabricadas para este trabajo.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1. Películas de InN

5.1.1. RHEED

Los crecimientos de InN fueron monitoreados *in situ* por medio de la técnica RHEED, operando a 12 kV se obtuvieron los patrones RHEED, que se grabaron con la ayuda de una cámara fotográfica. En un primer análisis, se consideran los patrones RHEED de las muestras MD1, MD2 y MD3, registrados en la dirección [110], con el fin de conseguir el parámetro de red de la película crecida. Para ello, se obtuvo el perfil de intensidad del patrón RHEED de la capa *buffer* GaN, justo antes de comenzar el crecimiento y el perfil de intensidad del patrón una vez terminado el crecimiento. Como ejemplo se toma la muestra MD1, cuyos patrones RHEED y respectivos perfiles de intensidad de muestran en la **Figura 5.1**.

En estos perfiles de intensidad se puede identificar que el pico con mayor intensidad corresponde al llamado punto especular (00), mientras que los picos adyacentes corresponden a las reflexiones ($\bar{1}0$) y (10). La distancia entre estos dos picos de intensidad es inversamente proporcional al parámetro de red (en el plano), como se indica en la siguiente relación:

$$a_{||} = a_{GaN} \frac{\Delta k_{GaN}}{\Delta k_{||}} \quad Ec. 5.1$$

donde $a_{||}$ es el parámetro de red en el plano, a_{GaN} es el parámetro de red de la capa *buffer* $\beta - GaN$, Δk_{GaN} y $\Delta k_{||}$ es la distancia entre las reflexiones ($\bar{1}0$) y (10) en el perfil de intensidad de la capa *buffer* y la capa crecida, respectivamente. Tomando a_{GaN} como 4.52 Å, como se reporta usualmente, se obtiene un parámetro de red de 4.99 Å para la capa crecida de $\beta - InN$, que se aproxima bastante al valor comúnmente aceptado de 4.98 Å [31]. Los parámetros experimentales del RHEED (corriente y voltaje) determinan la máxima emisión de corriente y la energía cinética de los electrones, respectivamente.

Para ello, la corriente se fijó para obtener la mayor emisión de electrones y por ende mayor intensidad en el patrón RHEED, así como se tuvo cuidado en el enfoque del haz para mejorar la resolución en los máximos de intensidad.

Examinando a su vez los patrones RHEED mostrados, se adquiere una perspectiva sobre el modo de crecimiento. Para la capa *buffer*, en su etapa inicial, se observa un patrón RHEED “lineal”, mientras que para la capa formada de InN se distingue un patrón RHEED “punteado”, indicando una transición entre un crecimiento inicialmente por capas (2D), con una superficie relativamente lisa, a un crecimiento por islas (3D), resultando en una superficie más rugosa. Esta transición se caracteriza por un proceso de relajación, tras haber superado cierto espesor crítico, que como se ha reportado para este tipo de heteroestructura, resulta ser de ~ 5 ML [75]. De esta manera se fue monitoreando el crecimiento para cada una de las muestras reportadas en el presente trabajo.

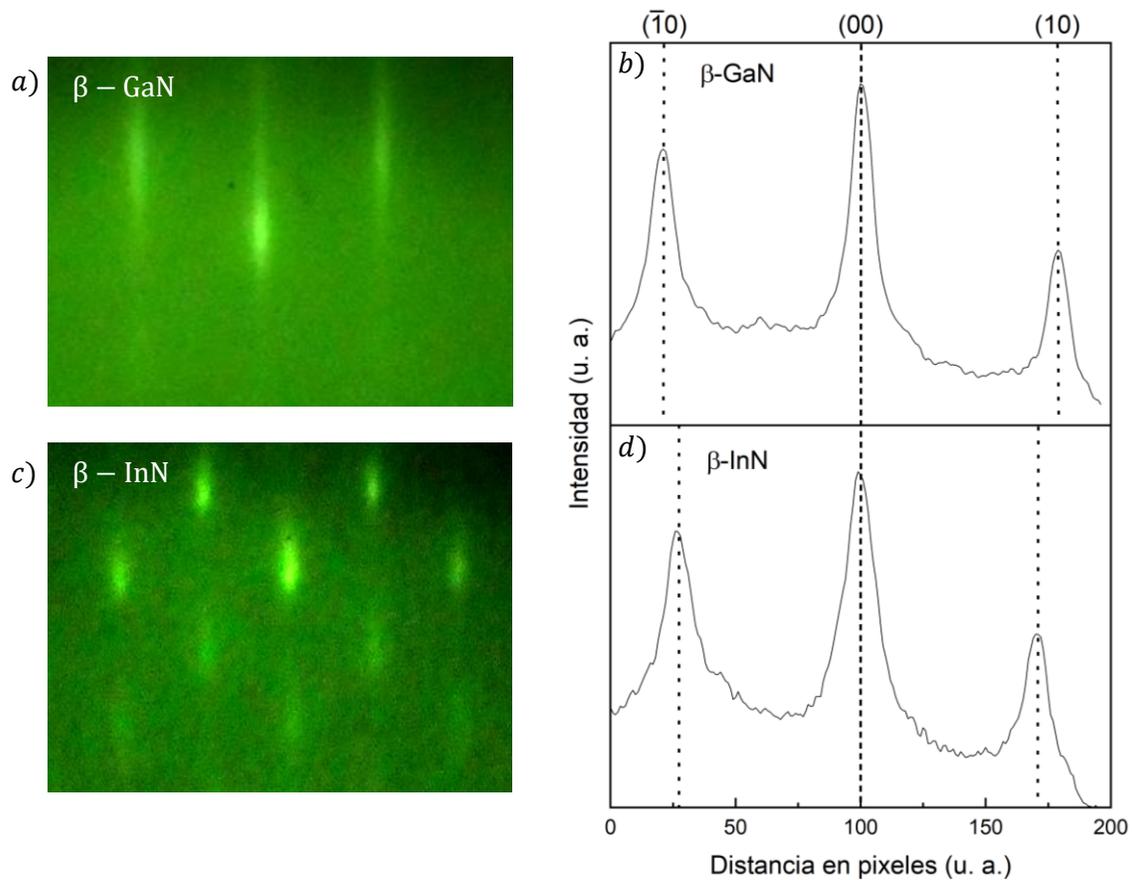


Figura 5.1 Patrones RHEED de a) la capa *buffer* de β -GaN justo antes del crecimiento, y c) de la capa de β -InN justo al final del crecimiento. Sus perfiles de intensidad con respecto a la distancia en pixeles se muestran en b) y d), respectivamente.

En un segundo análisis, se grabó la evolución del patrón RHEED durante el crecimiento de la muestra MA1 con el objetivo de registrar los cambios en intensidad del punto especular (00), delimitado por el recuadro azul en la inserción de la **Figura 5.2**. Graficando intensidad contra tiempo de crecimiento, se aprecia la formación de 4 oscilaciones, que como se detalló en el capítulo 3, cada máximo de intensidad en las oscilaciones corresponde a la formación de una monocapa; así, considerando las posiciones de estos máximos de intensidad se calculó una tasa de crecimiento promedio de 0.066 ML/s.

Con esta tasa de crecimiento, y considerando que la estructura zinc-blenda cuenta con dos ML de compuesto III-V, se estimó que el tiempo de crecimiento para obtener una película delgada de InN, de aproximadamente 5 nm, sería de 5 min. Esto asumiendo que la tasa de crecimiento es independiente a la transición entre los diferentes modos de crecimiento.

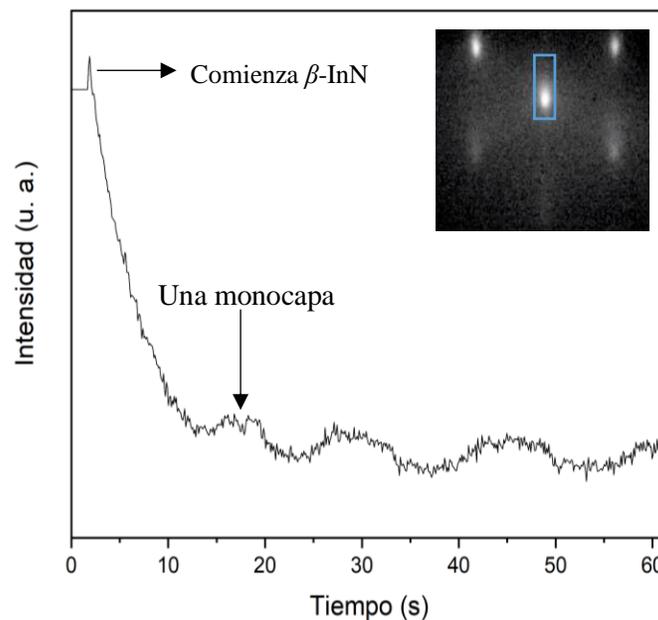


Figura 5.2 Oscilaciones RHEED del crecimiento de β -InN, donde se grafica el cambio de intensidad dentro del rectángulo azul señalado en el patrón RHEED de la inserción. Se señala el momento del inicio del crecimiento, así como la formación de la primer monocapa.

5.1.2. AFM/KPFM

La superficie de la muestra MD1 fue caracterizada antes y después del depósito de HfO_2 , con un microscopio de fuerza atómica NT-MDT Solver Next, usando una punta conductiva, con una cubierta de platino y con un radio de punta de ~ 35 nm. El área de escaneo fue de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, la frecuencia de barrido fue de 0.3 Hz y se operó en un modo intermitente. Las mediciones por KPFM permiten mapear simultáneamente la topografía, así como la diferencia de contacto de potencial (CPD) entre la punta y la superficie de la muestra.

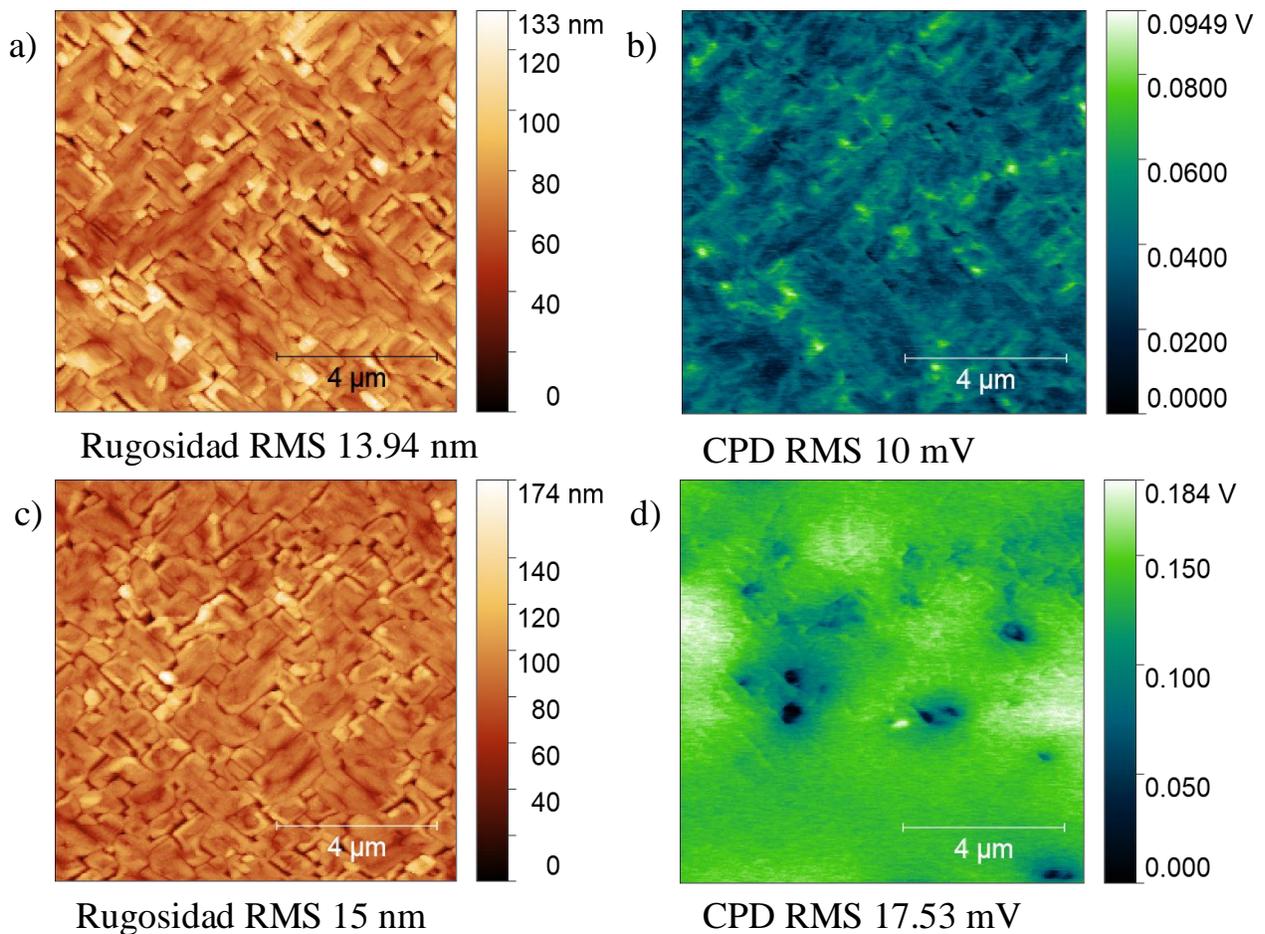


Figura 5.3 a) Mapa topográfico y b) mapa CPD de la superficie de InN previo al depósito de HfO_2 , mientras que en c) y d) se muestran los respectivos mapas después del depósito.

En la **Figura 5.3 a) y b)** se muestra el mapa topográfico, así como el mapa CPD, de la superficie de InN, mientras que en **c) y d)** se muestran los mapas de la muestra posterior al depósito de HfO_2 . En los mapas topográficos no se observa un cambio

considerable en la morfología de la muestra, lo que revela un depósito de HfO_2 consistente y conforme a la geometría subyacente; la rugosidad sólo aumenta 1 nm. En cuanto a la morfología, se pueden distinguir dominios rectangulares con orientación bien definida y con una superficie plana, en promedio, lo cual es característico del crecimiento en fase cúbica [31]. El cambio, esperado, se aprecia en los mapas CPD, donde el contraste se refleja en un CPD RMS mayor en **d)** y una respuesta más homogénea, lo que corresponde a un cambio en la función de trabajo de la superficie, por lo tanto, se puede asociar al HfO_2 depositado encima. Inicialmente, la respuesta de la muestra antes del depósito se refleja en valores CPD muy bajos, lo que indica que la función de trabajo del InN es muy cercana a la función de trabajo de la punta metálica.

5.1.3. XRD

Las propiedades estructurales se caracterizaron con un difractómetro de rayos X PANalytical Empyrean, usando la línea de emisión K_α (1.54059 Å) de un blanco de cobre. Los difractogramas se consiguieron operando a 40 kV y 30 mA, en una configuración Bragg-Brentano. En la **Figura 5.4** se muestra la curva de difracción de la muestra MD1, en escala logarítmica para reconocer debidamente las señales débiles. Se pueden notar los picos correspondientes a las reflexiones (002) de la capa de β -InN, de la capa *buffer* de β -GaN y del sustrato de MgO en $2\theta \sim 35.7^\circ$, 39.9° y 43° , respectivamente. Cerca de este último pico proveniente del sustrato, puede notarse en esta escala logarítmica, un “salto” en intensidad entre 41° y 42° que se debe al filtro de níquel usado. Otro aspecto por resaltar en el pico en 43° , es la contribución en la reflexión por las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ [76]. Finalmente, del sustrato se aprecia una contribución alrededor de $2\theta \sim 38.7^\circ$.

Los picos de difracción fueron indexados de acuerdo con la base de datos PDF-4, de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), para el GaN se usaron las cartas cristalográficas PDF-4 98-063-4715 y 98-015-7511 para la fase hexagonal y cúbica, respectivamente; para el InN se usaron las cartas 98-018-1366 y 98-015-7514 para la fase hexagonal y cúbica, respectivamente [77]. Así se encontró que el pico correspondiente al β -InN se encontraba recorrido conforme al valor de referencia ($2\theta \sim 36.02^\circ$), indicando que el material presenta estrés residual del crecimiento. Por otro lado, se vislumbran picos de poca intensidad, pertenecientes a la fase hexagonal del InN, en

particular los planos (0002) y (10-11) en $2\theta \sim 31.4^\circ$ y 33.4° , respectivamente. Por último, cabe notar el máximo de difracción que sobresale alrededor de $2\theta \sim 34.5^\circ$, marcado con un asterisco en la figura, que generalmente es asociado al plano (0002) del GaN en fase hexagonal (α -GaN). Sin embargo, según la base de datos de ICDD, también podrían verse asociados algunos planos de distintas fases cristalinas del HfO_2 . Con la finalidad de intentar discernir las contribuciones cristalográficas de esta señal, se realizó un análisis de textura.

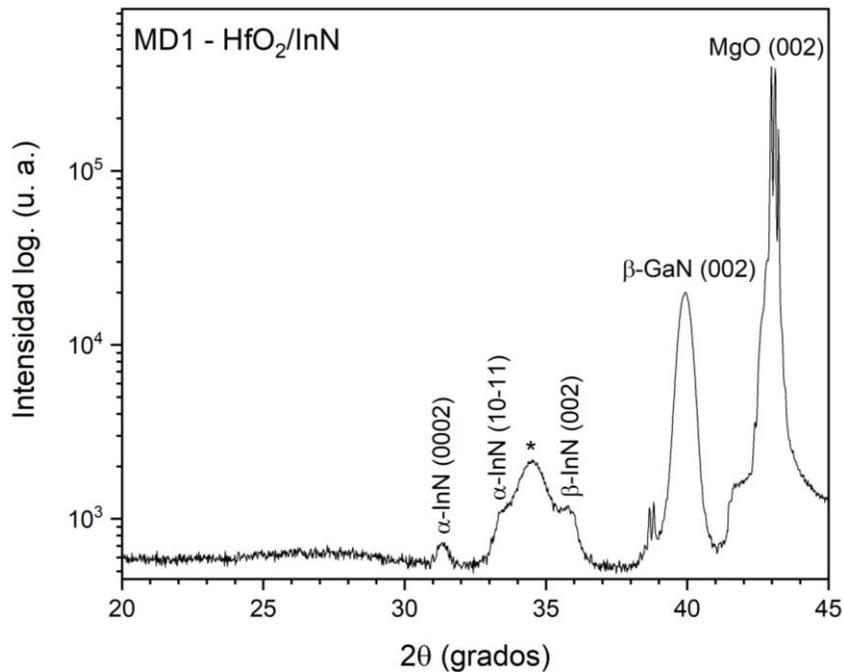


Figura 5.4 Curva de difracción de la muestra MD1, medida en una configuración Bragg-Brentano.

Como se describió en la sección 3.2.3, el detector se fija a cierto ángulo 2θ mientras la muestra es rotada e inclinada. La **Figura 5.5** presenta las figuras de polos analizadas, medidas en un intervalo de 0 a 80° en Psi (χ) y de 0 a 360° en Phi (ϕ). En la **Figura 5.5 a)** se expone la figura de polos en un ángulo $2\theta = 34.48^\circ$, destacando primeramente los picos en $\chi \sim 54.7^\circ$, que reflejan una estructura con simetría cuádruple, lo cual puede asociarse con los planos $\{111\}$ del β -GaN, justo como se ejemplificó en la **Figura 3.9**; su alta intensidad indica la predominancia cristalina de la fase cúbica. En el centro se aprecia una reflexión de menor intensidad, que bien podría ser la contribución del plano (0002) del α -GaN, aunque de acuerdo con la base de datos de la ICDD. Muy cerca de este ángulo también se encuentran las reflexiones (002) del HfO_2 en fase monoclinica,

tetragonal y ortorrómbica (Pbca), de acuerdo con las cartas cristalográficas 98-063-8737, 98-017-3966 y 98-017-3965, respectivamente. Adicionalmente, se encuentran un par de picos de baja intensidad alrededor de cada reflexión de los planos {111}, en $\chi \sim 51^\circ$. La procedencia de estas pequeñas reflexiones no queda clara hasta el momento, pero no han sido reportadas para muestras de β -GaN crecidas en condiciones similares [78]. Por lo tanto, podría considerarse que surgen tras el depósito de la capa de HfO_2 .

En la figura **Figura 5.5 b)** se presenta la figura de polos medida en un ángulo $2\theta = 30.5^\circ$, para tratar dilucidar la posible cristalización del HfO_2 sobre el β -InN, ya que, de acuerdo a la base de datos, cerca de este ángulo se tienen reflexiones para el HfO_2 provenientes del plano (111) para la fase ortorrómbica (Pbcm) (PDF-4 98-005-3034), del plano (121) para la fase ortorrómbica (Pbca) (PDF-4 98-017-3965) y del plano (111) también de la fase ortorrómbica (Pca2₁) [79], esta última con propiedades ferroeléctricas. Precisamente se aprecian picos con simetría cuádruple alrededor de $\chi \sim 57^\circ$, que, considerando los parámetros de red de cada estructura, podrían asociarse a estas reflexiones de baja intensidad. Por otro lado, se tiene una reflexión de mayor intensidad alrededor de $\chi \sim 0^\circ$, contribución que no queda totalmente esclarecida, ya que el plano con reflexión en este punto al que podría pertenecer se encuentra a un grado de distancia, en $2\theta \sim 31.4^\circ$, tratándose del plano (0002) del α -InN. Asimismo, destacan pequeñas reflexiones de menor intensidad y con simetría cuádruple, alrededor de $\chi \sim 20^\circ$, cuyo origen no queda esclarecido, pero abre la posibilidad de alguna inclusión cristalina del HfO_2 por su simetría cuádruple.

Finalmente, se analiza la figura de polos medida en $2\theta = 27.49^\circ$, que se muestra en la **Figura 5.5 c)**. Únicamente destaca un máximo de intensidad en el centro ($\chi \sim 0^\circ$), que solamente podría asociarse al plano (002) del HfO_2 fase ortorrómbica (Pnma) (PDF-4 98-017-3968). Rodeado por contornos de relativa baja intensidad, lo que se relaciona con una muestra policristalina, o bien, amorfa [80]. Si bien no queda aclarado con certeza la identificación de alguna fase en específico del HfO_2 , los resultados por análisis de textura apuntan a que se tiene una capa de hafnio policristalina con tendencia a cristalizar en fase ortorrómbica. Previamente se mencionó el trabajo de Oseki *et al.*, donde reportaron un dispositivo a base de HfO_2 , depositado por ALD sobre una superficie de β -InN (111);

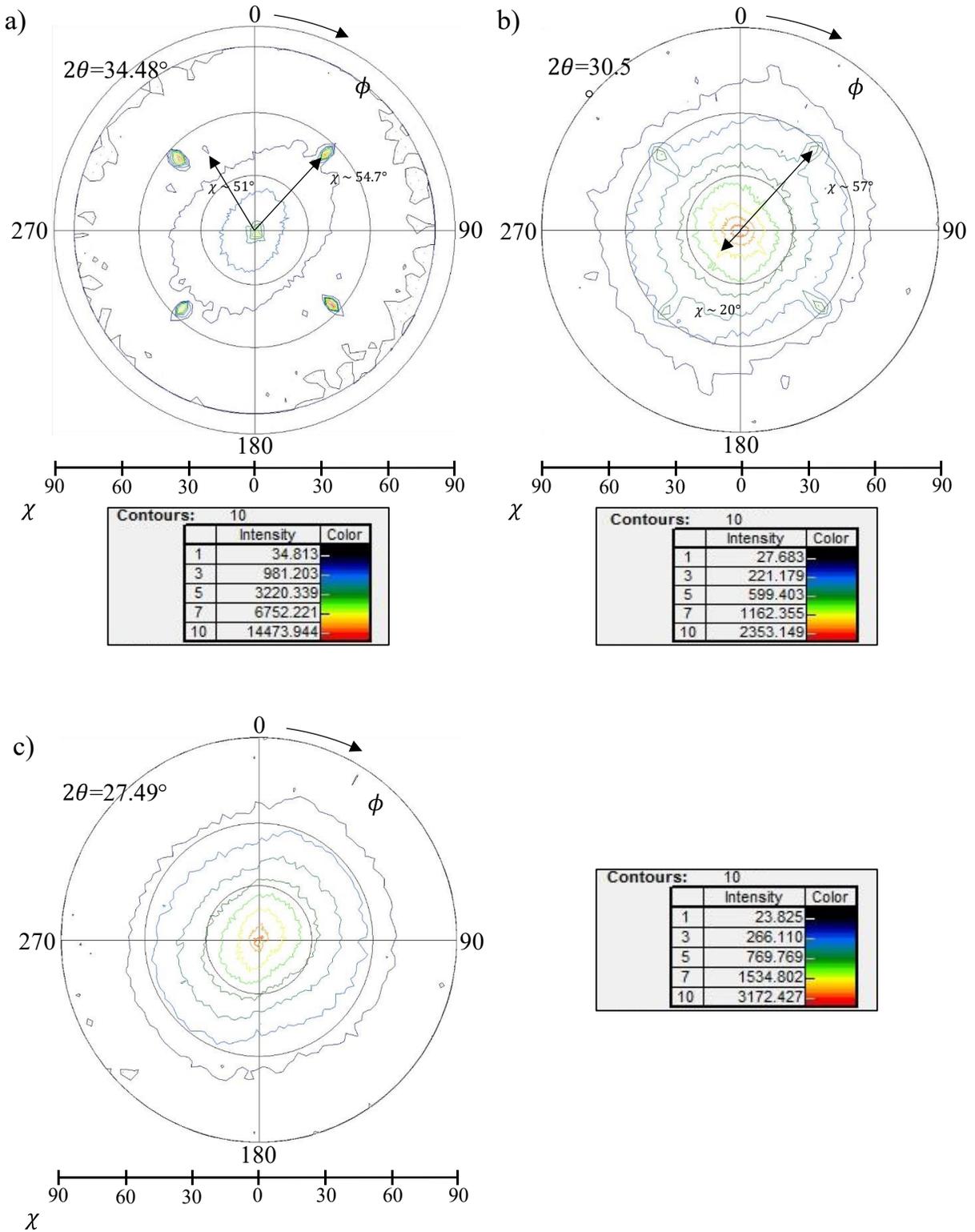


Figura 5.5 Figuras de polos para la muestra MD1, mostradas en una proyección de áreas iguales. Las mediciones fueron con una configuración Bragg-Brentano y en los ángulos a) $2\theta=34.48^\circ$, b) $2\theta=30.5^\circ$ y $2\theta=27.49^\circ$. Junto de cada figura de polos se añade el número de contornos y la escala de intensidad.

donde el HfO_2 resultó ser esencialmente amorfo [40]. En este caso, el apilamiento del

HfO₂ sobre el β -InN en la dirección (001) pudo haber favorecido la cristalización del hafnio, aunque otros factores también entran en juego como los microdominios cristalinos observados previamente, así como la relativa alta rugosidad que se obtuvo para la superficie del β -InN.

5.2. Películas ultradelgadas de InN

5.2.1. AFM

Una vez calculado la tasa de crecimiento a partir de la **Figura 5.2**, se crecieron películas ultradelgadas de InN. Para esto, la muestra MH1 fue crecida en un portasustratos con una pestaña para crecer la capa de InN solo en una parte de la capa *buffer*. La **Figura 5.6 a)** muestra el mapa topográfico de la muestra justo en la frontera entre la capa *buffer* de β -GaN y la capa ultradelgada de β -InN. Los parámetros de medición se mantuvieron igual, a excepción del área de escaneo, definida ahora por 35 μm x 35 μm . Es evidente el cambio de relieve correspondiente entre la capa de InN y la capa *buffer*. Continuando con el análisis, se obtuvo el perfil de altura a lo largo de línea blanca horizontal (resaltada con el número 1) que se muestra en la **Figura 5.6 b)**.

Realizando un ajuste lineal, puede observarse que la diferencia de altura, en promedio, es alrededor de ~ 8 nm. Lo cual es un poco por encima de lo esperado, pero este grosor estimado representa solo la capa cerca de la frontera, por lo que solo deberían tomarse como indicativos estos valores obtenidos por AFM. Adicionalmente, en la **Figura 5.6 c)** y **d)** se muestran los mapas topográficos dentro de la zona que corresponde a la capa de β -GaN y β -InN, respectivamente. El área de escaneo en este caso es de 5 μm x 5 μm . Dentro de la **Figura 5.6 c)** destacan dominios rectangulares, en promedio remarcablemente planos, lo cual se ve reflejado en la rugosidad RMS obtenida de ~ 9 Å, que concuerda con el patrón RHEED lineal, conseguido por lo regular, para una capa *buffer* de β -GaN como se mostró en la **Figura 5.1 a)**. Este valor de rugosidad coincide a la vez con los valores reportados para películas de β -GaN fabricadas en condiciones similares, y que puede considerarse atómicamente plano [81].

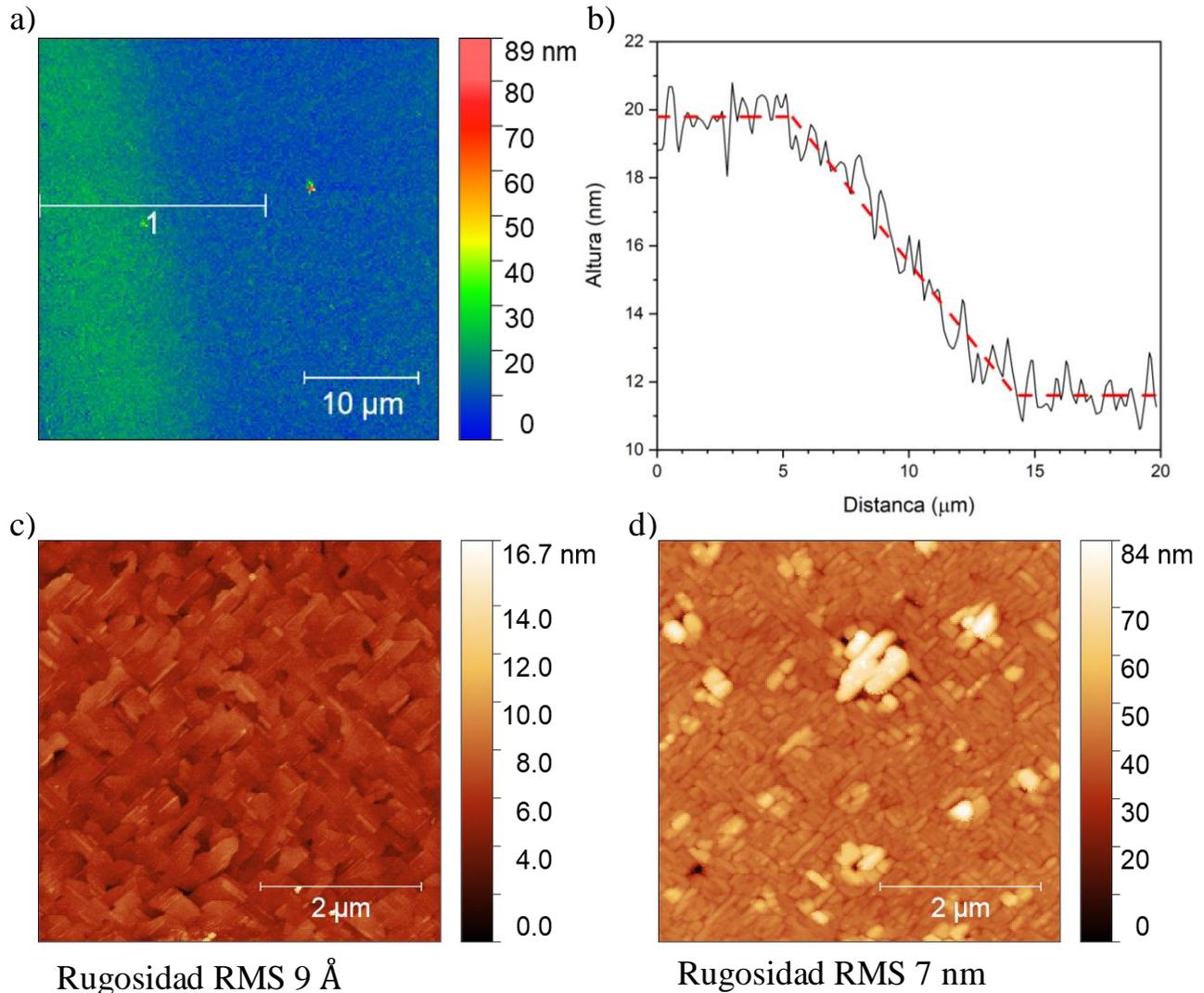


Figura 5.6 a) Mapa topográfico de la frontera entre la capa de β -InN (izquierda) y β -GaN (derecha). b) Perfil de altura obtenido a partir de la línea blanca 1, delimitada en el mapa a). Mapa topográfico adquirido sobre la zona de c) β -GaN y d) sobre la capa ultradelgada de β -InN

Por otro lado, en la **Figura 5.6 d)** pueden distinguirse a su vez microdominios rectangulares y alargados, junto con pequeñas islas resaltando por su altura, que corresponde también al patrón RHEED punteado para la capa de β -InN, mostrado en la **Figura 5.1 c)**. La rugosidad RMS resulta ser de ~ 7 nm, lo cual contrasta con la diferencia de altura obtenida a partir del perfil en la **Figura 5.6 b)**. Esta alta rugosidad es atribuida principalmente a las islas que destacan en altura, las cuales aparecen después de haber superado el grosor crítico de la capa de β -InN, que como se mencionó anteriormente es de solo algunas monocapas (~ 1 nm). La coalición de estas estructuras es el mecanismo

que impulsa el crecimiento, primordialmente lateral, aumentando la rugosidad conforme aumenta el grosor de la película, como se puede observar en la **Figura 5.3 a)**, hasta que eventualmente resultará, idealmente, en un suavizado de la superficie como se ha reportado en la disminución de la rugosidad RMS ($\sim 3 \text{ nm}$) [81]. Aunado a esto, el crecimiento se lleva en condiciones ricas en metal, lo que puede propiciar la aparición de gotas metálicas de In en la superficie, contribuyendo así a la rugosidad de la muestra. Este alto valor de rugosidad contrasta con el valor reportado por Oseki *et al.*, que resultó ser de 0.18 nm, atribuyéndolo como un factor clave para formar una interfaz abrupta con la capa de óxido y obtener un buen rendimiento en el dispositivo MOSFET [40].

5.2.2. XRD

Una vez caracterizada la morfología de la capa ultradelgada de InN, se crecieron tres muestras más, a las cuales se les depositó HfO₂ posteriormente. Estas muestras, MJ1, MJ2 y MJ3, fueron caracterizadas por XRD en cada paso descrito en la metodología.

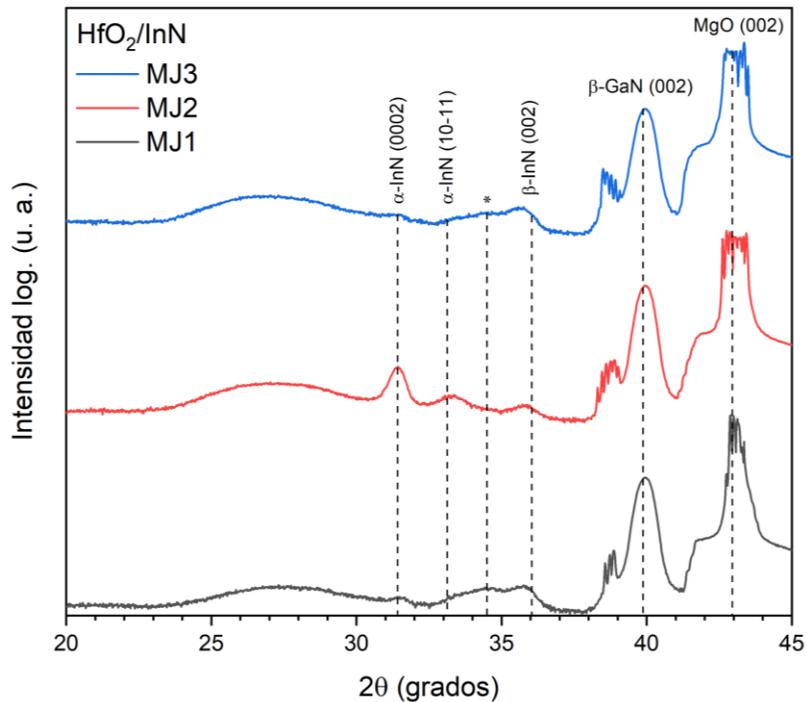


Figura 5.7 Curvas de difracción de las muestras MJ1, MJ2 y MJ3 (HfO₂/InN), medidas en una configuración Bragg-Brentano.

La **Figura 5.7** muestra los difractogramas de tales muestras justo después de haberles depositado la capa de HfO₂. Se presentan también en escala logarítmica para

apreciar las señales débiles provenientes de las capas delgadas de material depositado. Comparando con el difractograma mostrado en la **Figura 5.4**, se logran identificar las mismas fases cristalinas, aunque remarcando que las señales predominantes en las muestras MJ1 y MJ3 provienen del β -InN, mientras que para la muestra MJ2 sobresalen los picos atribuidos al α -InN. Las reflexiones provenientes del sustrato de MgO aparecen un poco más anchas que las de la muestra MD1, efecto atribuido a la alineación del difractómetro, que no llega a afectar las posiciones de los demás picos. También se nota el corrimiento del pico perteneciente al plano (002) del β -InN, debido al estrés residual.

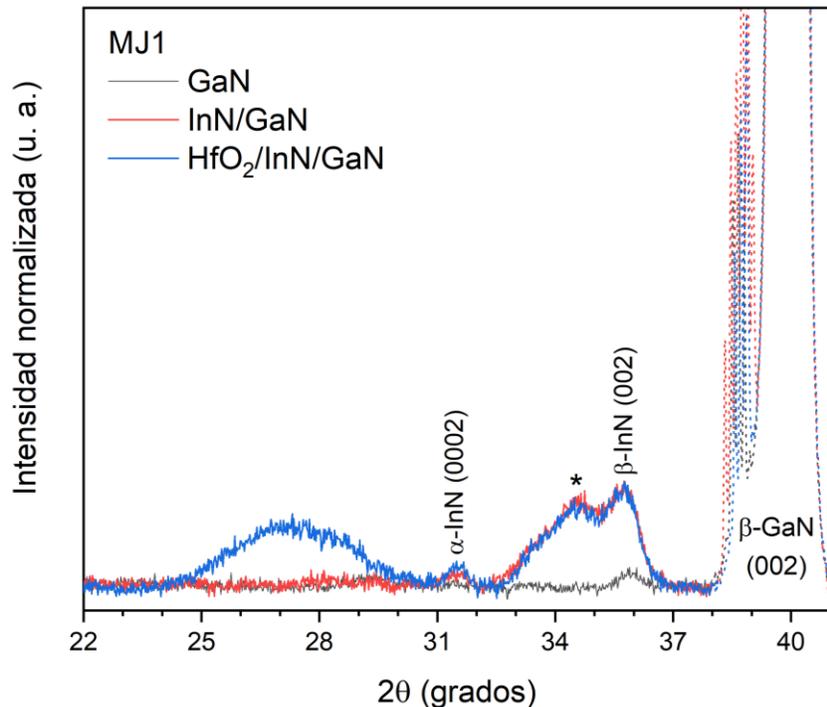


Figura 5.8 Curvas de difracción de la muestra MJ1, provenientes de la capa buffer GaN (negro), la capa epitaxial de InN (rojo) y la muestra con el HfO₂ depositado finalmente (azul).

Continuando la comparación con la **Figura 5.4**, se vislumbra una contribución contigua al pico de InN, alrededor de 34.5°, pero solo en las muestras MJ1 y MJ3. Para lograr discutir un poco más sobre la aparición de este pico, se comparan las curvas de difracción de las muestras en cada etapa de crecimiento, esto es, primeramente, cuando se tiene la capa *buffer* de β -GaN, después con la capa ultradelgada de InN y finalmente con el HfO₂ depositado encima.

En la **Figura 5.8** se presentan tales curvas de difracción para la muestra MJ1, que resultan bastante similares a las de la muestra MJ3 y por lo tanto se omiten. Dentro del

rango mostrado, los datos son normalizados con respecto al pico de β -GaN. Así, se aprecia que previo al crecimiento del InN, sólo se registra el pico correspondiente a la capa *buffer*. Al tener la capa ultradelgada de InN aparecen los picos en 35.7° y 34.5° . El primero identificado como el plano (002) del β -InN, mientras que el segundo había sido previamente relacionado con el plano (0002) del α -GaN. Resulta inusual la aparición de este último pico tras el crecimiento de InN. Siendo un fenómeno que se observa de igual forma para la muestra MJ3.

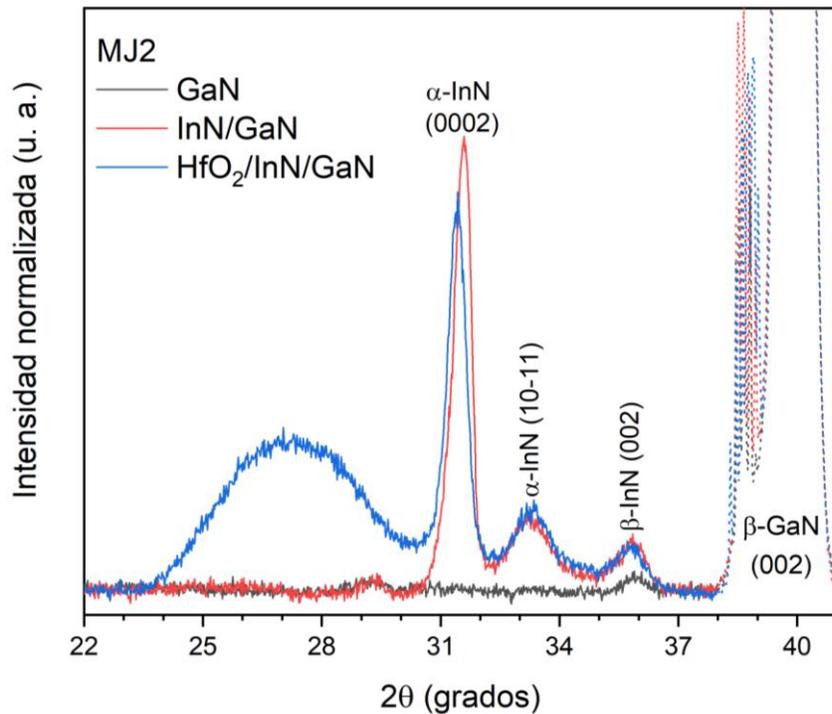


Figura 5.9 Curvas de difracción de la muestra MJ2, provenientes de la capa *buffer* GaN (negro), la capa epitaxial de InN (rojo) y la muestra con el HfO₂ depositado finalmente (azul).

Por otro lado, en la **Figura 5.9** se aprecian las curvas de difracción de la muestra MJ2. A partir del crecimiento de InN, a diferencia de las otras dos muestras, sobresalen los picos en 31.5° y 33.2° , correspondientes a los planos (0002) y (10-11) de la fase hexagonal del InN. Puede vislumbrarse una pequeña contribución del β -InN, indicando un crecimiento en condiciones no óptimas para obtener la fase cúbica. Cabe mencionar la ausencia del pico en 34.5° , observado en las otras dos muestras con mayor contribución cristalina de la fase cúbica. Como contraste, en la **Figura 5.10** se presentan los difractogramas de la capa de InN de las muestras MJ1 y MK1, esta última crecida por mayor tiempo, lo que se ve reflejado en un aumento en la intensidad y mejor resolución

del pico asociado al β -InN. Aunque se nota cierta asimetría en el pico, que puede vincularse con la contribución en 34.5° antes mencionada. Ahora, aquí su presencia es ligeramente perceptible, lo que deja como evidencia que su aparición está relacionado con la formación de las primeras capas de InN en fase cúbica. Como se analizó en la **Figura 5.5a**), esta contribución podría deber su aparición al plano (0002) del GaN, o bien al plano (0002) del compuesto ternario InGaN [82]. Ya que el crecimiento de β -GaN se lleva a cabo en condiciones ricas en metal, podría formarse una capa que sirva para reducir el estrés por el desacople entre el β -InN y el β -GaN.

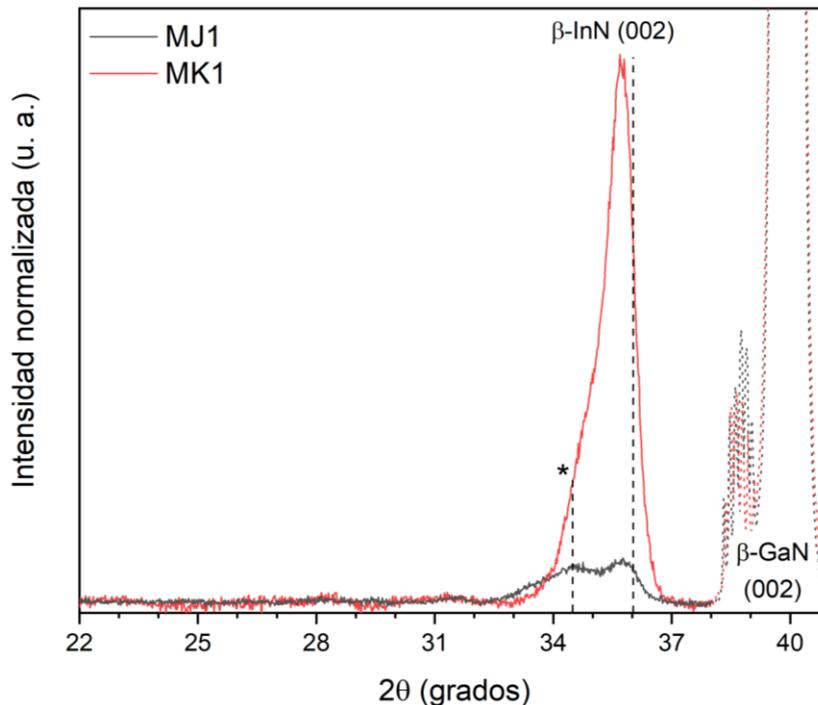


Figura 5.10 Curvas de difracción de la capa de InN provenientes de las muestras MJ1 (negro) y MK1 (rojo).

Un último aspecto por resaltar en los difractogramas de la **Figura 5.8** y **Figura 5.9**, es que tras el depósito de HfO_2 se distingue una curva ancha entre 25° y 30° , que es característico ante la presencia de un material amorfo. No obstante, en la **Figura 5.9** puede notarse un corrimiento del pico asociado al plano (0002) del α -InN, indicio de alguna ligera modificación estructural en el material. Enfatizando un poco lo analizado en el análisis de textura, el InN podría estar fomentando una cristalización en el HfO_2 , sin la necesidad de algún tratamiento térmico. No se realizaron pruebas de este tipo, pero la posibilidad de lograr cristalizar alguna fracción del HfO_2 en la fase ortorrómbica, tras el

depósito por ALD, podría desvanecer al aplicar tratamientos térmicos, ya que se ha reportado la transición predominante a la fase monoclinica [83].

5.2.3. Raman

Con el fin de intentar identificar alguna fase cristalina del HfO_2 , así como estudiar la dispersión por fonones de las capas ultradelgadas de InN, se caracterizaron las muestras antes mencionadas por espectroscopía Raman. Para obtener los espectros Raman se utilizó un espectrómetro Horiba-Xplora Plus en una configuración backscattering, equipado con un láser de 25 mW con una longitud de onda de 532 nm, el cual se usó con una potencia del 25%. Las muestras MJ1, MJ2 y MJ3 fueron medidas tras haber crecido InN, después del procedimiento de pasivación y finalmente tras el depósito de HfO_2 . Los espectros obtenidos para las tres muestras resultaron bastante similares, por ello solo se presenta el de la muestra MJ1, mostrado en la **Figura 5.11**.

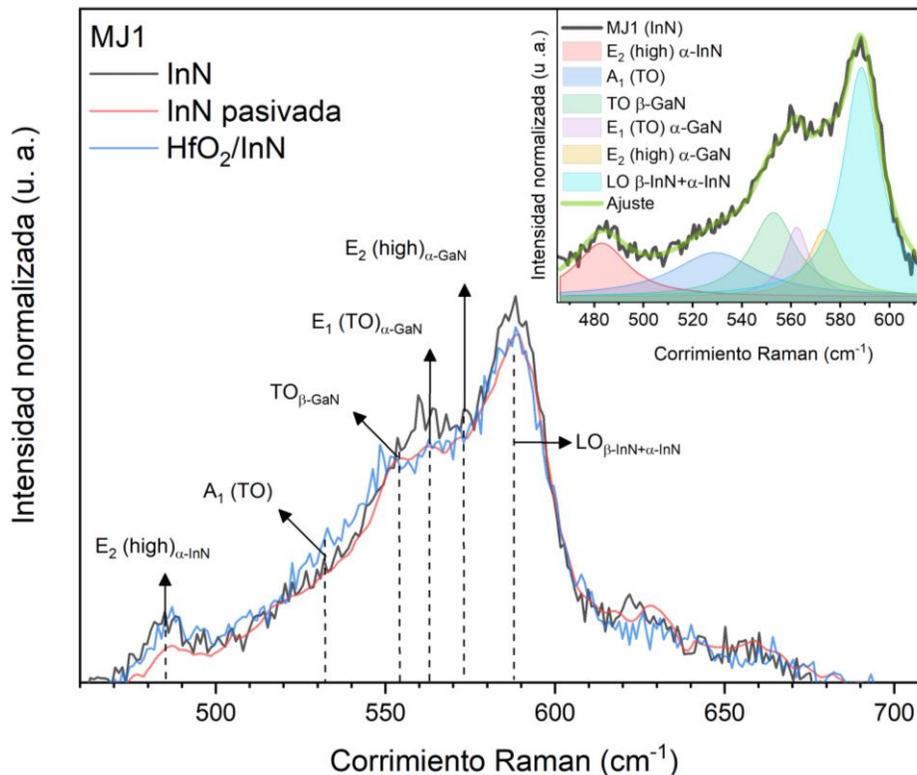


Figura 5.11 Espectro Raman de la muestra MJ1 antes de pasivar (negro), después de pasivar (rojo) y posterior al depósito de HfO_2 (azul). En la inserción se muestra la deconvolución y la respectiva curva de ajuste para la capa de InN de la misma muestra.

En la figura se ven señalados los modos vibracionales detectados. Para esto, los espectros fueron normalizados usando el método *Standard Normal Variate* (SNV), el cual consiste en sustraer a cada punto en el espectro el valor promedio y dividirlo por la desviación estándar del espectro. Con esto, el método pretende hacer comparables los espectros en términos de intensidad, lo que se consigue eficazmente para un conjunto de espectros que no cambian significativamente dentro del rango medido [84]. Una vez normalizados los espectros, se realizó una deconvolución usando perfiles de línea Lorentzianos para identificar las señales contenidas dentro. Tomando como referencia los valores mostrados en la **Tabla 5.1** y en la **Tabla 5.2**, se logran identificar distintos modos vibracionales provenientes tanto de la fase hexagonal como cúbica del InN, así como del GaN, cuya aparición desemboca en un buen ajuste, reflejado en un coeficiente de determinación (R^2) de 0.98 y un valor de χ^2 reducida $\sim 1.7 \times 10^{-4}$ para los ajustes de curva realizados.

La señal más intensa ubicada alrededor de 589 cm^{-1} puede atribuirse a una suma de los modos longitudinales LO y $A_1(\text{LO})$, provenientes de la fase cúbica y hexagonal del InN, respectivamente. Además, cerca de 483 cm^{-1} se identifica también el modo E_2 (high) del InN en fase hexagonal. Entre estas dos señales, se tiene una serie de contribuciones procedentes del GaN. Alrededor de 575 cm^{-1} se identifica el modo E_2 del GaN en fase hexagonal. Adyacente a esta señal, en 563 cm^{-1} , se reconoce el modo transversal E_1 (TO), correspondiente también al GaN hexagonal. Asimismo, se identifica el modo TO cerca de 552 cm^{-1} , correspondiente al GaN en fase cúbica. Por último, se reconoce la contribución del modo $A_1(\text{TO})$ del GaN en fase hexagonal alrededor de 526 cm^{-1} , aunque más cerca de este valor se ha reportado el modo $A_1(\text{TO})$ del InGaN en fase hexagonal, con un porcentaje bajo de In, lo que presenta una evidencia más de la capa de InGaN discutida en la sección anterior [85].

Modos vibracionales	InN		GaN	
	Ref. [86] Kaczmarczyk <i>et al.</i> (calc.)	Ref. [86] Kaczmarczyk <i>et al.</i>	Ref. [87] Davydov <i>et al.</i>	Ref. [88] Giehler <i>et al.</i>
A ₁ (TO)	443	440	531.8	X
E ₁ (TO)	470		558.8	554
E ₂ (high)	492	490	567.6	569
A ₁ (LO)	589	590		

Tabla 5.1 Frecuencia de los fonones, reportados en el punto Γ , para InN y GaN en fase hexagonal (dados en cm^{-1}).

Estos últimos tres modos mencionados se encuentran prohibidos para la geometría considerada, lo cual indica una relajación de las reglas de selección, resaltando a su vez el ancho a media altura (FWHM) del modo vibracional en 526 cm^{-1} , indicando una baja calidad cristalina relacionada con la densidad de defectos en la interfaz entre el GaN y la capa de InN.

Modos vibracionales	InN		GaN
	Ref. [89] Tabata <i>et al.</i>	Ref. [86] Kaczmarczyk <i>et al.</i>	Ref. [89] Tabata <i>et al.</i>
TO	457	472	555
LO	588	586	741

Tabla 5.2 Frecuencia de los fonones, reportados en el punto Γ , para InN y GaN en fase cúbica (dados en cm^{-1}).

Se ha reportado en la literatura la presencia de una acumulación de carga superficial en las capas de InN [90], lo que representa una limitante para su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, por lo que se han recurrido a estrategias como pasivación de la superficie usando sulfuros, con el fin de modificar las propiedades electrónicas superficiales [91]. Por ello, las muestras mencionadas aquí fueron pasivadas tras el crecimiento de InN. En la **Figura 5.11** puede apreciarse que en el espectro de la muestra pasivada tanto como el de la muestra con la capa de HfO_2 disminuye relativamente poco la intensidad cerca de 589 cm^{-1} , fenómeno que se mantuvo dentro de otros métodos de normalización, como por área de espectro, así como se mantuvo para las otras dos muestras.

El modo LO, asociado con esta frecuencia, ha sido relacionado con la acumulación de electrones superficial inherente al InN [92], por lo que la disminución en la intensidad observada para las tres muestras podría ser indicativo de que el proceso de pasivación ha disminuido ligeramente la acumulación de electrones en la superficie debido a una menor cantidad de defectos dispersivos en la superficie [93]. Comparando las intensidades integradas del modo LO para la capa de InN antes y después de pasivar para cada una de las muestras, se tiene un radio aproximado $I_{pasivada}/I_{InN} \sim 0.9$. Aun así, hay más aspectos relacionados con el origen de este modo vibracional, por lo que sería complicado contemplarlo únicamente como factor en un estudio cuantitativo del efecto de pasivación.

Finalmente, se examinaron los espectros de las muestras con la capa de HfO₂ depositada para intentar identificar alguna fase cristalina, mas no se logró reconocer algún cambio significativo a comparación con el espectro de la muestra previo al depósito del HfO₂. Cabe mencionar que los principales modos vibracionales de las distintas fases cristalinas del HfO₂ se encuentran entre el rango de 400 cm⁻¹ – 600 cm⁻¹, por lo que alguna pequeña contribución podría estar inmersa en el amplio espectro obtenido.

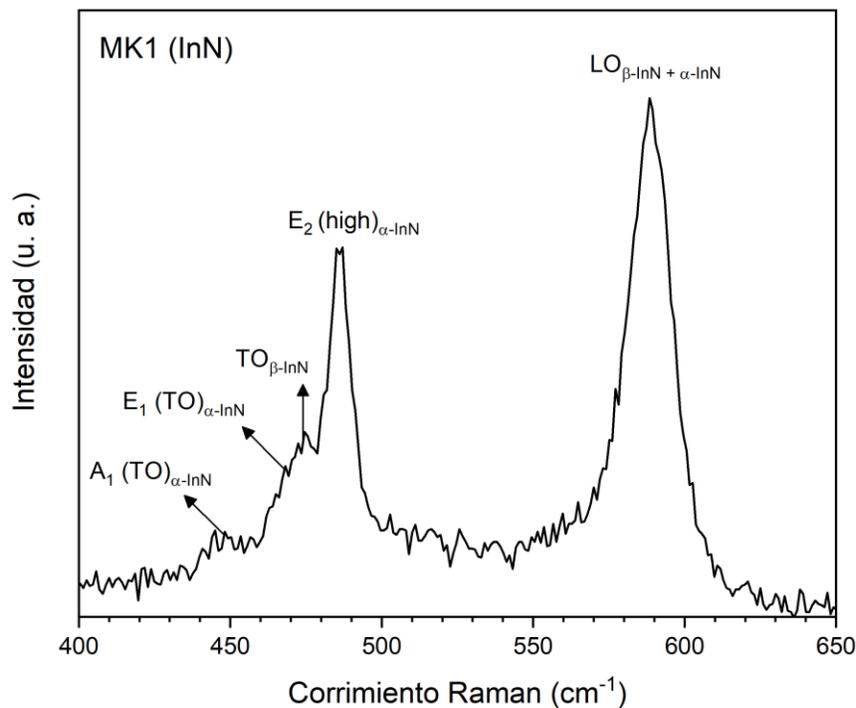


Figura 5.12 Espectro Raman de la muestra MK1 (InN).

Considerando los difractogramas de la **Figura 5.8** y **Figura 5.9**, lo más probable sería que se haya depositado una capa amorfa de HfO_2 .

Como comparación, en la **Figura 5.12** se muestra el espectro Raman de la muestra MK1, donde se percibe primeramente la ausencia de algún modo vibracional correspondiente a la capa *buffer* de GaN. Además del aumento de intensidad de los modos provenientes del InN, identificados previamente, aparecen nuevas contribuciones asociadas con modos transversales del InN, que se encuentran prohibidos dentro de las condiciones consideradas.

Continuando con la comparación, puede apreciarse que la frecuencia (ω) del modo E_2 (high) del InN hexagonal presenta un corrimiento significativo hacia el rojo (menores frecuencias) tomando como referencia la frecuencia del modo libre de deformación y estrés. Como ha sido señalado por Piniquier *et al.* [94], la relación entre la frecuencia del fonón y la tensión que experimenta está dada por:

$$\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial P)\sigma \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde ω_0 es la frecuencia del fonón libre de tensión, σ es la tensión y $\partial\omega/\partial P$ representa el coeficiente de presión lineal para el modo E_2 (high), el cual ha sido reportado varias veces con el valor positivo $5.56 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ [95], [96]. El valor positivo de este coeficiente de presión lineal, aunado al corrimiento del fonón a menores frecuencia, revela que el InN experimenta estrés residual tensil. Tomando la Ec. 5.2 y la frecuencia del fonón obtenido de la Figura 5.11, se calcula un valor de tensión $\sigma = -1.25 \text{ GPa}$, el cual solo es presentado como un indicativo de la magnitud de estrés experimentado. Analizando ahora el fonón en la Figura 5.12, se advierte ahora un corrimiento menor, lo que conlleva un valor de tensión menor, hecho que concuerda con la disminución de deformación por tensión conforme aumenta el grosor de la película. Este comportamiento se espera que experimente toda la película de InN, que podría verse relacionado con el corrimiento que presenta el pico de difracción del β -InN hacia ángulos menores. Esto implica una distancia interplanar mayor en la red y por ende un parámetro de red mayor al esperado, indicativo del estrés tensil residual en la película.

5.2.4. XPS

Para los dispositivos basados en heteroestructuras es importante determinar la alineación de bandas, propiamente determinar el offset de la banda de valencia (VBO) y de la banda de conducción (CBO), que influyen en gran medida en el grado de separación de portadores de carga y su localización. Tal offset VBO es comúnmente calculado a través de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), por medio de la metodología de Kraut *et al.* [97] Basándose en referenciar el máximo de la banda de valencia (VBM) al nivel interno (*core level*) de cada respectivo constituyente en la heteroestructura, para así discernir las discontinuidades de banda. En esta metodología se asume que estas posiciones relativas se mantienen constantes tanto en el bulto, o *bulk*, como en la interfaz. De esta manera, se tiene la siguiente relación:

$$\Delta E_v = (E_{\text{In } 3d_{5/2}}^{\text{InN}} - E_{\text{VBM}}^{\text{InN}}) - (E_{\text{In } 3d_{5/2}}^{\text{HfO}_2/\text{InN}} - E_{\text{Hf } 4f_{7/2}}^{\text{HfO}_2/\text{InN}}) - (E_{\text{Hf } 4f_{7/2}}^{\text{HfO}_2} - E_{\text{VBM}}^{\text{HfO}_2}), \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde ΔE_v representa el offset de la banda de valencia, los subíndices indican los picos XPS y los superíndices indican las muestras correspondientes. Para esto se usaron los siguientes *core levels*: In $3d_{5/2}$ para el InN y Hf $4f_{7/2}$ para la capa de óxido de hafnio, los cuales son comúnmente reportados en este tipo de trabajos [98], [99]. Para calcular el término $(E_{\text{In } 3d_{5/2}}^{\text{InN}} - E_{\text{VBM}}^{\text{InN}})$ se usó una muestra de β -InN/GaN de aproximadamente 24 nm (MK1), tomando la tasa de crecimiento calculada en la sección 5.1.1. Para calcular los términos $(E_{\text{In } 3d_{5/2}}^{\text{HfO}_2/\text{InN}} - E_{\text{Hf } 4f_{7/2}}^{\text{HfO}_2/\text{InN}})$ y $(E_{\text{Hf } 4f_{7/2}}^{\text{HfO}_2} - E_{\text{VBM}}^{\text{HfO}_2})$ fueron requeridas una muestra de HfO₂ (~3 nm) sobre β -InN (MJ5) y una muestra de HfO₂ (~15 nm) sobre silicio (ML1), respectivamente.

El offset de la banda de conducción puede ser calculado usando la siguiente ecuación:

$$\Delta E_c = \Delta E_g - \Delta E_v, \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde ΔE_g indica la diferencia de *bandgap* entre el HfO₂ y el InN. Para el caso del HfO₂, el *bandgap* puede ser determinado a través del *core level* (CL) y la estructura de pérdida de energía o *loss structure* del nivel O 1s [100].

Estas caracterizaciones se llevaron a cabo usando un sistema XPS (Thetaprobe from Thermo Fisher) con un analizador de energía hemiesférico y una fuente de radiación de rayos X, Al K α (1486.6 eV). Se realizaron mediciones en un rango amplio para identificar todos los elementos presentes en las muestras y los espectros de alta resolución fueron obtenidos usando un filtro pasa-banda de energía (*pass energy*) de 20 eV y con una resolución de 0.05 eV. Para evitar efectos de acumulación de carga se usó otro haz de electrones (*electron flood gun*) y el equipo entonces fue calibrado usando el pico C 1s, aunque para este cálculo de la alineación de bandas solo se requiere la posición relativa de la energía de enlace, por lo tanto, la calibración absoluta de la energía no tiene un efecto determinante.

Los picos XPS fueron ajustados con perfiles tipo Voigt, después de una corrección de la línea base mediante el método de *Shirley-Sherwood*. El VBM se determinó extrapolando la región lineal que hace intersección con la línea base del espectro. En la **Figura 5.13 a)** se puede apreciar el espectro del nivel In $3d_{5/2}$ para la muestra MK1. Con la deconvolución de este espectro se determinó que el pico de mayor intensidad, ubicado en 443.82 eV es debido al enlace In-N, mientras que el pico de menor intensidad en 444.98 eV suele ser atribuido al enlace In-O, indicando la presencia de una capa de InO $_x$ por encima del InN epitaxial [101].

Se determinó el VBM en 1.41 eV, indicando un fuerte doblamiento hacia abajo de las bandas cerca de la superficie, debido a la alta densidad de estados superficiales. Este doblamiento hacia abajo se debe a que el nivel de neutralidad de carga (CNL) se encuentra por encima del mínimo de la banda de conducción (CBM), lo que lleva a una superficie con carga positiva. Para lograr una neutralidad, se compensa esta carga formándose una capa de carga negativa cerca de la superficie, fijando el nivel de Fermi por debajo del CNL, resultando en una capa de acumulación de electrones [102, Ch. 13]. Estos estados superficiales surgen de la terminación (o reconstrucción) del cristal en la superficie, conformando estados de tipo donador.

Muestra	Estado	Binding energy (eV)	Enlace	At. %	FWHM (eV)
MK1 (InN)	In $3d_{5/2}$	444.98	In-O	28	1.19
		443.82	In-N	9.62	
	VBM	1.41			
ML1 (HfO ₂)	Hf $4f_{5/2}$	18.81	HfO ₂	15.06	1.20
	Hf $4f_{7/2}$	17.15	HfO ₂		
	VBM	3.21			
MJ5 (HfO ₂ /InN)	In $3d_{5/2}$	444.83	In-O	1.12	1.20
		443.67	In-N	2.42	
	Hf $4f_{5/2}$	18.43	HfO ₂	15.85	1.20
	Hf $4f_{7/2}$	16.81	HfO ₂		

Tabla 5.3 Resultados del ajuste para los diferentes niveles internos y las posiciones VBM para cada una de las muestras.

Comparando el espectro del nivel In $3d_{5/2}$ de la muestra MK1 con el de la muestra de MJ5, mostrado en la **Figura 5.13 c)**, puede notarse primeramente que la relación entre la intensidad del pico correspondiente al enlace In-N y el pico del In-O es menor para esta última muestra. La razón de la intensidad integrada de estos picos es de ~2 para la muestra MK1, mientras que para la muestra de MJ5 resulta ser ~1.1. Cabe resaltar que esta última muestra tiene un grosor ~5 nm, mientras que la primera muestra tiene ~24 nm. También es importante mencionar que a la superficie de la muestra MJ5 se le realizó un tratamiento de pasivación con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, mientras que a la otra muestra no se le realizó algún tratamiento. Estos dos aspectos deben ser tomados en consideración ya que una disminución en la intensidad del pico de In-O con respecto al pico del In-N (y por lo tanto un mayor radio de intensidad integrada) suele ser atribuido a un buen tratamiento superficial (remoción de la capa nativa de óxidos) [101].

Ahora, la muestra con HfO₂ presenta un radio cercano a uno, pero se debe tener en cuenta que la capa de InN es muy delgada, pudiendo afectar más el grosor de la capa de InO_x formada. La **Tabla 5.3** resume los parámetros obtenidos del análisis XPS para las tres muestras caracterizadas. Usando estos datos y la fórmula propuesta por Kraut *et al.*, se encontró que el VBO es de 1.61 eV. En la **Figura 5.13 d)**, tenemos la estructura de pérdida del nivel O 1s de la muestra de ML1. Extrapolando de manera similar la mayor región lineal con pendiente negativa hasta la línea base, con respecto al nivel O 1s,

obtenemos el *bandgap* del HfO₂, que resulta ser de 6.3 eV (± 0.2 eV debido al suavizado), que se acerca al comúnmente valor reportado [100], [103].

Tomando el *bandgap* del InN como 0.89 eV [104], el CBO (ΔE_c) resulta ser de 3.5 eV. El esquema de la alineación de bandas se muestra en la **Figura 5.14**. Puede apreciarse en base a los *offset* calculados, que el HfO₂ impone una barrera efectiva para

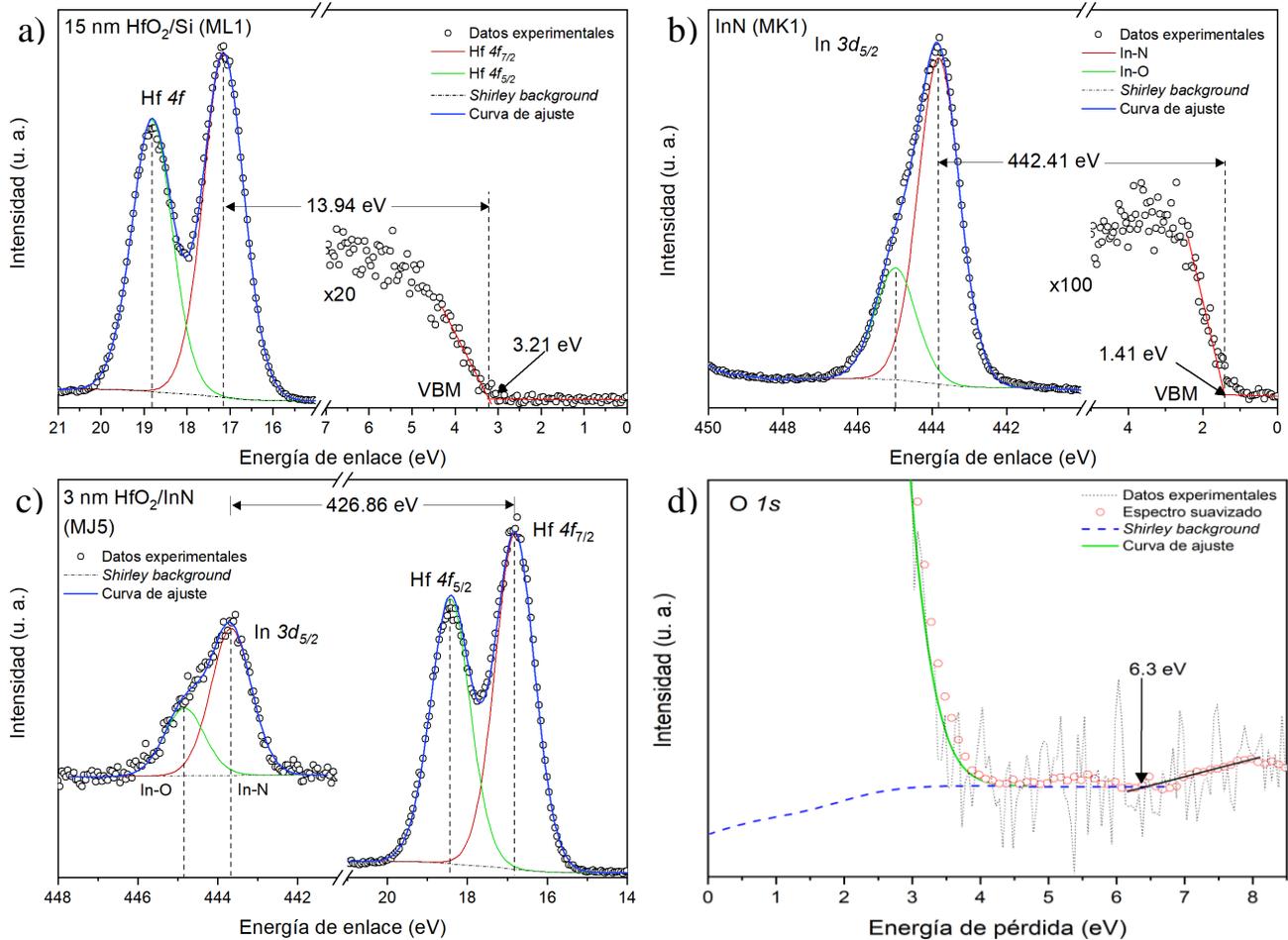


Figura 5.13 Espectros XPS usados para calcular el VBO. a) Nivel Hf 4f y el VBM para la muestra MJ5, b) espectro del nivel In 3d_{5/2} y el VBM obtenidos para la muestra MK1, c) CL del HfO₂ y InN para la muestra ML1. d) Loss structure del nivel O 1s para la muestra ML1.

los electrones, así como para los huecos, que minimiza posibles corrientes de fuga. Por el otro lado, los *offsets* de las bandas en la interfase InN/GaN no fueron obtenidos para el trabajo presente, por lo que un confinamiento efectivo en la capa de InN permanece indefinido. Sin embargo, se puede considerar un modelo de pozo de potencial asimétrico para inferir si existe por lo menos un estado confinado. Para esto, se asume una barrera de potencial infinita por un lado (representando la capa de HfO₂), mientras que del otro

lado del pozo la barrera de potencial tomaría el valor del offset de la banda de conducción entre InN/GaN, aproximación tomada solo para el primer estado confinado. La condición por cumplir es que la barrera de potencial de GaN, $V_0 > \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 * (2)^2 * m * L_{InN}^2}$.

Considerando valores para el offset de la banda de conducción entre InN/GaN, alrededor de 1.68-2.2 eV como han sido reportados [105], [106], y un grosor para la capa de InN de ~8 nm, se infiere que la barrera de potencial del GaN resulta lo suficientemente alta para lograr un confinamiento en la capa de InN (primer estado confinado ~ 35 meV). Finalmente, cabe agregar que el corrimiento en la energía de enlace a un valor menor para el nivel $In 3d_{5/2}$ en la muestra MJ5, indica que el CBM en esta interfaz se localiza más cerca del nivel de Fermi, en comparación a la muestra MK1. Esto se ha reportado previamente, en un transistor MOSFET a base de InN cúbico, donde se discute que a pesar de este doblamiento de bandas y la presencia de una capa de acumulación de electrones en la interface HfO_2/InN , se puede observar un buen rendimiento del dispositivo [40].

Una razón más a considerar en la determinación de los *offsets* de las bandas es el efecto del estrés y deformación. Factores que pueden afectar la posición de VBM y CBM, así como la masa efectiva de los portadores y por ende las propiedades de transporte [107]. En los espectros XPS presentados no se aprecia algún corrimiento significativo en las energías de enlace que pueda relacionarse con efectos de estrés residual y deformación, sin embargo, debido a que se trata de películas ultradelgadas y cómo se analizó en los resultados por Raman, las películas experimentan indudablemente cierta cantidad de estrés y deformación que pudiera modificar ligeramente los valores de los *offsets* calculados [108]. De igual manera se esperaría alguna modificación en la alineación de bandas en la interfaz con la capa de GaN, en general afectando la profundidad de confinamiento de los electrones. Queda fuera del objetivo de este trabajo analizar cuantitativamente los efectos del estrés en las películas

y hacer una correlación con la alineación de bandas esquematizada, pero es importante señalar estos efectos para posibles futuras líneas de investigación.

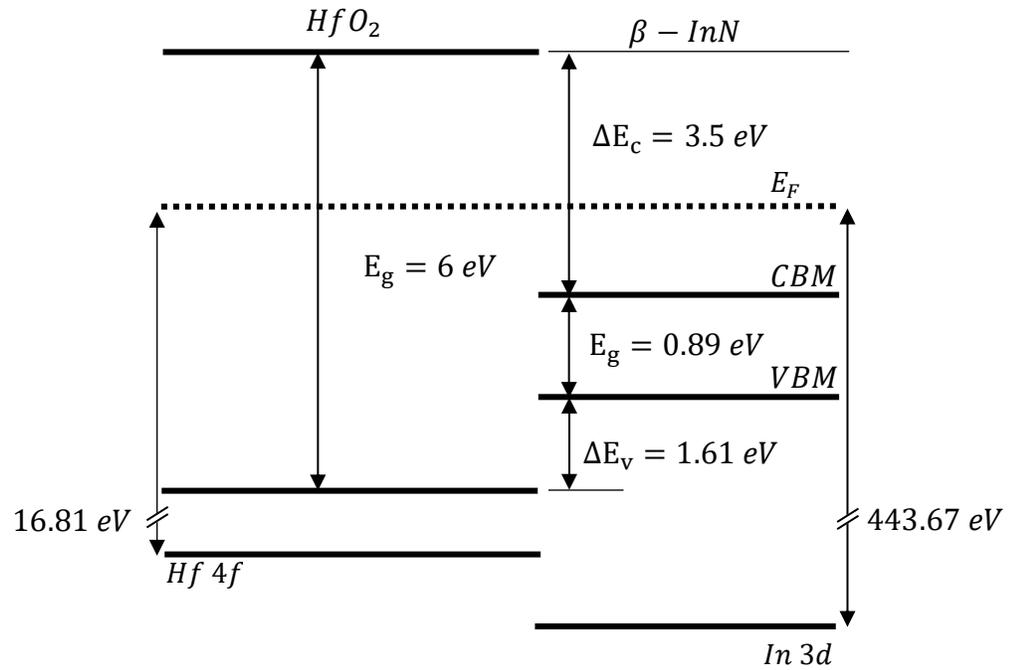


Figura 5.14 Diagrama de la alineación de bandas de la heterounión $HfO_2/\beta\text{-InN}$. Donde la línea punteada representa el nivel de Fermi, los bordes de las bandas se marcan con líneas gruesas y en la parte inferior se muestran los niveles internos de las capas de HfO_2 y InN , respectivamente.

Muestra	RHEED	XRD	Polos	AFM	SKM	Raman	XPS
MA1	X (oscilaciones)						
MD1	X	X	X	X	X		
MH1				X	X		
MJ1		X				X	
MJ2		X				X	
MJ3		X				X	
MJ5							X
MK1		X				X	X
ML1							X

Tabla 5.4 Tabla que resume las caracterizaciones realizadas para cada muestra en este trabajo.

Capítulo 6. Conclusiones

Se fabricaron estructuras Óxido/Semiconductor, a base de HfO_2/InN , las cuales fueron caracterizadas y de acuerdo con los análisis de tales resultados se concluye lo siguiente:

Las capas ultradelgadas de InN crecieron con ayuda de una capa delgada de InGaN con la finalidad de disminuir el estrés debido al desacople entre la capa buffer de GaN y la capa epitaxial de InN. Sin embargo, esta interfaz entre InN y GaN contendría una considerable cantidad de defectos, de acuerdo con las caracterizaciones estructurales.

La superficie de las capas ultradelgadas de InN se ven dominadas por islas de considerable tamaño y microdominios rectangulares, que sumados resultan en una rugosidad alta, lo que daría a lugar a una cantidad significativa de defectos y estados superficiales, que puede verse reflejado en una acumulación de electrones y fuerte doblamiento de las bandas observado por XPS. Tal acumulación puede haber sido disminuida ligeramente tras el proceso de pasivación, como se observó en los espectros Raman.

La capa de HfO_2 creció de manera consistente y conforme con la superficie de InN, señal de una interfaz, de alguna manera, más abrupta. Aun así, cabría esperar una cantidad de cargas en la interfaz o atrapadas en el óxido, como se discutió en la sección 2.1, debido a los defectos superficiales del InN. De acuerdo con las caracterizaciones por Raman y XRD, la capa de HfO_2 fue esencialmente amorfa sobre las capas ultradelgadas, aunque sobre las capas más gruesas hubo indicios de cristalización de otras fases cristalinas, como la ortorrómbica. Aquí, las capas más gruesas de InN indicaron una menor presencia de estrés residual según XRD y Raman.

Previo a la posible aplicación en un dispositivo con base en una estructura MOS, un aspecto primordial por trabajar es la optimización de la capa ultradelgada de InN. Si

se desea lograr alguna cristalización en la capa de HfO_2 , la capa de InN tendría que considerarse un poco más gruesa y lograr obtener una superficie más lisa.

En cuanto al InN en fase cúbica, quedan abiertas varias líneas de investigación. Una línea de investigación pendiente se abre sobre el crecimiento de nanocolumnas de InN en fase cúbica, que presentan propiedades peculiares como la reducción en la densidad de defectos debido a un crecimiento esencialmente libre de estrés y una acumulación de electrones sobre las paredes de las estructuras, prediciendo una mejor movilidad de electrones.

Aunado a esto, resulta de interés estudiar detalladamente las fases cristalinas del HfO_2 , influenciadas por el InN variando espesores, así como variando las condiciones de depósito por ALD. Manteniendo de lado las consideraciones con el estrés y deformaciones, características que no han sido reportadas a detalle para el InN en fase cúbica.

Finalmente, a pesar de las impresionantes propiedades del InN en fase cúbica, la construcción de dispositivos MOSFET resulta complicado por la capa de acumulación de electrones, que parece ser siempre estará presente en la superficie del InN, por ello queda pendiente el estudio cuantitativo del efecto de la pasivación en el InN, variando el grosor de la capa cristalina y poder realizar adecuadas caracterizaciones de transporte.

Apéndice

El grosor de la capa de HfO₂ sobre una oblea de Si se corroboró con un elipsómetro HORIBA-UVISEL, usando una lámpara de Xenón y midiendo en un rango de energía de 0.6 a 4.7 eV. Los datos experimentales se analizaron en el software Delta-Psi2, donde se creó un modelo para obtener el grosor de la capa deseada. Para el modelo se consideraron dos capas, una de SiO₂ seguida de una capa de HfO₂. Para estos materiales se utilizó un modelo de oscilador Lorentziano para la función dieléctrica compleja. En la **Figura 7.1** se observan los datos de elipsometría experimentales y del modelo, en función de los parámetros I_s e I_c , los cuales se encuentran en función de los parámetros Ψ y Δ . El ajuste del modelo da un grosor de 13.4 nm para la capa de HfO₂, con un valor de $\chi=0.027$. Se espera que este mismo grosor se obtenga en las demás muestras crecidas para este trabajo.

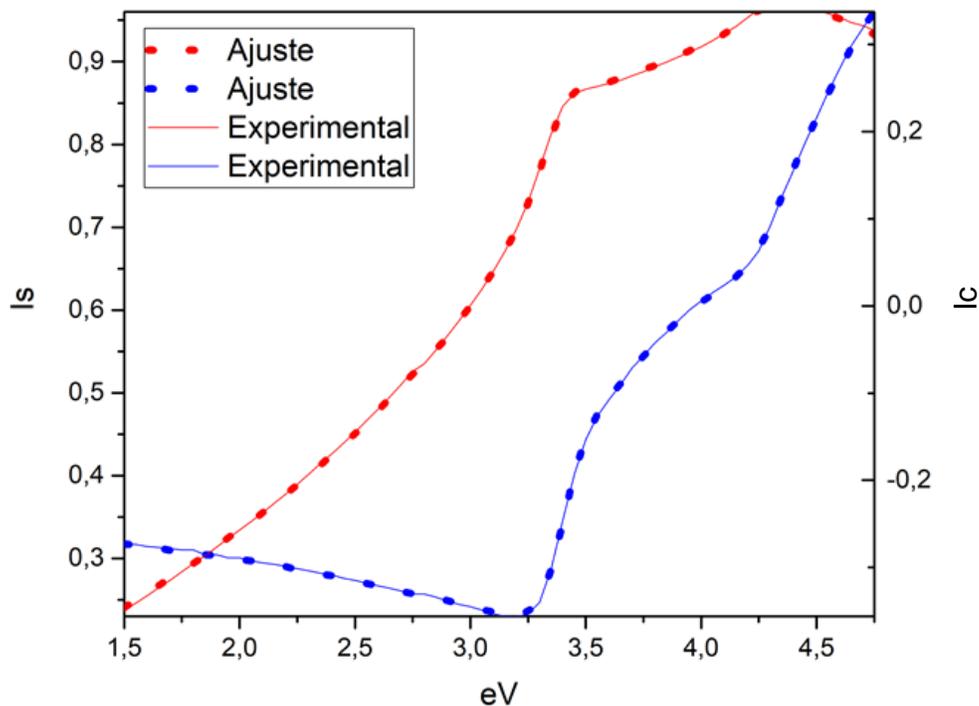


Figura 7.1 Gráfico de los datos experimentales y del ajuste en función de los parámetros I_s e I_c para una muestra de HfO₂/Si.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. L. Shluger, A. S. Foster, J. L. Gavartin, and P. V. Sushko, "Models of defects in wide-gap oxides: Perspective and challenges," *Nano Giga Challenges Microelectron.*, pp. 151–222, 2003, doi: 10.1016/B978-044451494-3/50005-6.
- [2] S. Oktyabrsky and P. D. Ye, *Fundamentals of III-V semiconductor MOSFETs*. 2010.
- [3] C. C. Hu, *Modern semiconductor devices for integrated circuits*. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2009.
- [4] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd ed. Brisbane, QLD, Australia: John Wiley and Sons (WIE), 1981.
- [5] B. Van Zeghbroeck and M. Silver, *Principles of semiconductor devices and heterojunctions*. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2013.
- [6] A. H. Edwards, "Theory of Defects in the MOS System," in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, C. R. Helms and B. E. Deal, Eds. Boston, MA: Springer US, 1988, pp. 271–283.
- [7] D. G. Schlom, S. Guha, and S. Datta, "Gate oxides beyond SiO₂," *MRS Bull.*, vol. 33, no. 11, pp. 1017–1025, 2008, doi: 10.1557/mrs2008.221.
- [8] K. Dawon, "Electric field controlled semiconductor device," *U.S. Pat. 3102230*, p. 4, 1963.
- [9] J. Robertson, "4.05 - New High-K Materials for CMOS Applications," in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2011, pp. 132–176.
- [10] J. C. Cheang Wong, "Ley De Moore, Nanotecnología Y Nanociencias : Síntesis Y Modificación De Nanopartículas Mediante La Implatación De Iones," *Digit. Univ.*, vol. 6, p. 10, 2005.
- [11] J. H. Choi, Y. Mao, and J. P. Chang, "Development of hafnium based high-k materials - A review," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 72, no. 6, pp. 97–136, 2011, doi: 10.1016/j.mser.2010.12.001.
- [12] J. Robertson, "Interfaces and defects of high-K oxides on silicon," *Solid. State. Electron.*, vol. 49, no. 3, pp. 283–293, 2005, doi: 10.1016/j.sse.2004.11.011.
- [13] S. Kol and A. Y. Oral, "HF-based high-k dielectrics: A review," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 136, no. 6, pp. 873–881, 2019, doi: 10.12693/APhysPolA.136.873.
- [14] P. S. Lysaght, J. C. Woicik, M. Alper Sahiner, B. H. Lee, and R. Jammy, "Characterizing crystalline polymorph transitions in HfO₂ by extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, pp. 90–92, 2007, doi: 10.1063/1.2789180.
- [15] M. C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J. L. Rouvire, "Crystal structure and band gap determination of Hf O₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 5, 2007, doi: 10.1063/1.2697551.
- [16] O. Ohtaka *et al.*, "Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 6, pp. 1369–1373, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00843.x.

- [17] G. Mandal, R. Jana, P. Saha, and P. Das, "Study of structural phase transition of HfO₂ at high pressure," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 9, pp. 2997–3001, 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.09.013.
- [18] D. Fischer and A. Kersch, "Stabilization of the high-k tetragonal phase in HfO₂: The influence of dopants and temperature from ab initio simulations," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, 2008, doi: 10.1063/1.2999352.
- [19] B. Cojocaru *et al.*, "Phase control in Hafnia: New synthesis approach and convergence of average and local structure properties," *ACS Omega*, vol. 4, no. 5, pp. 8881–8891, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00580.
- [20] T. S. Böske, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, and U. Böttger, "Ferroelectricity in hafnium oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 10, pp. 0–3, 2011, doi: 10.1063/1.3634052.
- [21] X. Sang, E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, and J. M. Lebeau, "On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 16, 2015, doi: 10.1063/1.4919135.
- [22] R. Batra, T. D. Huan, G. A. Rossetti, and R. Ramprasad, "Dopants Promoting Ferroelectricity in Hafnia: Insights from a comprehensive Chemical Space Exploration," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 21, pp. 9102–9109, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02835.
- [23] P. Polakowski and J. Müller, "Ferroelectricity in undoped hafnium oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 23, 2015, doi: 10.1063/1.4922272.
- [24] M. H. Park, Y. H. Lee, T. Mikolajick, U. Schroeder, and C. S. Hwang, "Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications," *MRS Commun.*, vol. 8, no. 3, pp. 795–808, 2018, doi: 10.1557/mrc.2018.175.
- [25] R. Munusami and S. Prabhakar, "Group III–V Semiconductor High Electron Mobility Transistor on Si Substrate," *Differ. Types Field-Effect Transistors - Theory Appl.*, 2017, doi: 10.5772/intechopen.68181.
- [26] C. R. Eddy, N. Nepal, J. K. Hite, and M. A. Mastro, "Perspectives on future directions in III-N semiconductor research," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 5, p. 058501, 2013, doi: 10.1116/1.4813687.
- [27] M. Chakraverty, "Motivation Behind High Electron Mobility Transistors," 2019, p. 44.
- [28] A. Lidow, *GaN Transistors for Efficient Power Conversion: The EGaN FET Journey Continues*. 2012.
- [29] C. X. Ren, "Polarisation fields in III-nitrides: Effects and control," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 32, no. 5, pp. 418–433, 2016, doi: 10.1179/1743284715Y.0000000103.
- [30] P. A. von Hauff, "Metal oxide processing on gallium nitride and silicon," University of Alberta Libraries, 2012.
- [31] H. Navarro-Contreras, M. P. Caro, A. G. Rodríguez, E. López-Luna, and M. A. Vidal, "Growth and characterization of β -InN films on MgO: The key role of a β -GaN buffer layer in growing cubic InN," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 58, no. 2, pp. 144–151, 2012.
- [32] J. R. L. Fernandez *et al.*, "Electrical properties of cubic InN and GaN epitaxial layers as a function of temperature," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 595, no. August, 2000, doi: 10.1557/proc-595-

f99w3.40.

- [33] M. Pérez-Caro, A. G. Rodríguez, M. A. Vidal, and H. Navarro-Contreras, "Infrared study of the absorption edge of β -InN films grown on GaN/MgO structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 1, 2010, doi: 10.1063/1.3456171.
- [34] K. S. Lye, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, and H. Fujioka, "InN thin-film transistors fabricated on polymer sheets using pulsed sputtering deposition at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 3, 2016, doi: 10.1063/1.4959777.
- [35] D. Jeong, A. Kobayashi, K. Ueno, and H. Fujioka, "Growth of InN ultrathin films on AlN for the application to field-effect transistors," *AIP Adv.*, vol. 10, no. 12, 2020, doi: 10.1063/5.0035203.
- [36] K. W. Kao, M. C. Hsu, Y. H. Chang, S. Gwo, and J. Andrew Yeh, "A Sub-ppm acetone gas sensor for diabetes detection using 10 nm thick ultrathin InN FETs," *Sensors (Switzerland)*, vol. 12, no. 6, pp. 7157–7168, 2012, doi: 10.3390/s120607157.
- [37] G. Cheng, E. Stern, D. Turner-Evans, and M. A. Reed, "Electronic properties of InN nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.2141927.
- [38] T. Itoh, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "High-current-density indium nitride ultrathin-film transistors on glass substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 14, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1063/1.4964422.
- [39] Y. H. Chang, Y. S. Lu, Y. L. Hong, S. Gwo, and J. A. Yeh, "Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor," *IEEE Sens. J.*, vol. 11, no. 5, pp. 1157–1161, 2011, doi: 10.1109/JSEN.2010.2080317.
- [40] M. Oseki, K. Okubo, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Field-effect transistors based on cubic indium nitride," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 111, pp. 4–7, 2014, doi: 10.1038/srep03951.
- [41] T. Nakamura, T. Kataoka, R. Katayama, T. Yamamoto, and K. Onabe, "RF-MBE growth of cubic InN films on YSZ(001) vicinal substrates," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1712–1714, 2008, doi: 10.1002/pssc.200778600.
- [42] J. G. Lozano *et al.*, "Cubic InN growth on sapphire (0001) using cubic indium oxide as buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 9, pp. 2005–2008, 2007, doi: 10.1063/1.2696282.
- [43] L. Colakerol Arslan and K. E. Smith, "Electron Accumulation in InN Thin Films and Nanowires," pp. 309–326, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-25340-4_13.
- [44] X. Zhao and D. Vanderbilt, "First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 23, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.233106.
- [45] R. Materlik, C. Kunneth, and A. Kersch, "The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 13, 2015, doi: 10.1063/1.4916707.
- [46] P. Schley *et al.*, "Dielectric function of cubic InN from the mid-infrared to the visible spectral range," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, 2008, doi: 10.1088/0268-1242/23/5/055001.
- [47] T. Dutta, S. Kumar, P. Rastogi, A. Agarwal, and Y. S. Chauhan, "Impact of channel thickness variation on bandstructure and source-to-drain tunneling in ultra-thin body III-V MOSFETs," *IEEE*

- J. Electron Devices Soc.*, vol. 4, no. 2, pp. 66–71, 2016, doi: 10.1109/JEDS.2016.2522981.
- [48] M. Rau *et al.*, “Performance study of strained III-V materials for ultra-thin body transistor applications,” *Eur. Solid-State Device Res. Conf.*, vol. 2016-October, pp. 184–187, 2016, doi: 10.1109/ESSDERC.2016.7599617.
- [49] H. Asahi and Y. Horikoshi, *Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics*. 2019.
- [50] A. Y. Cho, “Film Deposition by Molecular-Beam Techniques,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. S31–S38, 1971, doi: 10.1116/1.1316387.
- [51] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [52] E. Kasper and D. Ph, *Silicon Molecular Beam Epitaxy*. 1989.
- [53] J. E. Ayers, T. Kujofsa, P. Rago, and J. Raphael, *Heteroepitaxy of Semiconductors*. 2016.
- [54] G. N. Parsons *et al.*, “History of atomic layer deposition and its relationship with the American Vacuum Society,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 5, p. 050818, 2013, doi: 10.1116/1.4816548.
- [55] K. Seshan, *Scaling and Its Implications for the Integration and Design of Thin Film and Processes*, Third Edit. Elsevier Inc., 2012.
- [56] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T. C. Jen, “New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465–496, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [57] O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, and T. E. Seidel, “Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing,” *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 248–261, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01678-9.
- [58] D. Vokoun *et al.*, “Al₂O₃ and Pt atomic layer deposition for surface modification of NiTi shape memory films,” *Coatings*, vol. 10, no. 8, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3390/COATINGS10080746.
- [59] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [60] M. Henini, *Molecular beam epitaxy: From research to manufacturing*, vol. 306, no. 2. 1997.
- [61] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, and S. Franchi, “Molecular Beam Epitaxy: An Overview,” *Compr. Semicond. Sci. Technol.*, vol. 1–6, no. 1, pp. 480–522, 2011, doi: 10.1016/B978-0-44-453153-7.00099-7.
- [62] L. Morresi, “Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique CHAPTER 4,” *Silicon Based Thin Film Sol. Cells*, no. 81–107, 2013.
- [63] M. E. Aparicio Ceja and G. G. Carbajal Arizaga, “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 3, no. 2, pp. 62–72, 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- [64] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, 1998th ed. New

York, NY: Springer, 1998.

- [65] "XRD Principle," *Yale.edu*. .
- [66] G.-C. Wang and T.-M. Lu, *RHEED Transmission Mode and Pole Figures*. 2014.
- [67] S. I. Wright, "Orientation Texture," *Encycl. Condens. Matter Phys.*, pp. 221–233, 2005, doi: 10.1016/B0-12-369401-9/00696-3.
- [68] D. Chateigner, "Classical Texture Analysis," 2017.
- [69] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [70] S. Sadewasser, *Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and compensating electrostatic forces*, 2012th ed. New York, NY: Springer, 2012.
- [71] P. Zhou, "Choosing the Most Suitable Laser Wavelength For Your Raman Application," vol. 1, no. 855, p. 6, 2015, [Online]. Available: <http://bwtek.com/wp-content/uploads/2015/07/raman-laser-selection-application-note.pdf>.
- [72] "Thermo Scientific XPS: What is XPS," *Xpssimplified.com*. .
- [73] M. Nagoshi, T. Kawano, N. Makiishi, Y. Baba, and K. Kobayashi, "High-energy total reflection X-ray photoelectron spectroscopy for polished iron surface," *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 738–740, 2008, doi: 10.1002/sia.2728.
- [74] Q. X. Guo, O. Kato, and A. Yoshida, "Chemical Etching of Indium Nitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, pp. 2008–2009, 1992, doi: 10.1149/1.2221165.
- [75] M. Pérez Caro, A. G. Rodríguez, E. López-Luna, M. A. Vidal, and H. Navarro-Contreras, "Critical thickness of B -InN/GaN/MgO structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 8, 2010, doi: 10.1063/1.3309757.
- [76] C. S. Shin, Y. W. Kim, D. Gall, J. E. Greene, and I. Petrov, "Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaNx layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter deposition," *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 172–182, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01618-2.
- [77] S. Gates-Rector and T. Blanton, "The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database," *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 352–360, 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [78] V. D. Compeán-García *et al.*, "Effects of Mg incorporation in cubic GaN films grown by PAMBE near Ga rich conditions," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 93, no. December 2018, pp. 196–200, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.12.019.
- [79] J. Müller *et al.*, "Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 11, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1063/1.3667205.
- [80] N. Widjonarko, "Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films," *Coatings*, vol. 6, no. 4, p. 54, 2016, doi: 10.3390/coatings6040054.
- [81] V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostraza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal, "Bulk lattice parameter and band gap of cubic InXGa1-XN (001) alloys on MgO (100) substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 418, pp. 120–125, 2015, doi:

10.1016/j.jcrysgro.2015.02.033.

- [82] C. Guarneros, J. E. Espinosa, V. M. Sánchez, and U. López, "Study of In_xGa_{1-x}N layers growth on GaN/Al₂O₃ by MOCVD at different pressures," *Superf. y Vacío*, vol. 26, no. 3, pp. 107–110, 2013.
- [83] M. Y. Ho *et al.*, "Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1477–1481, 2003, doi: 10.1063/1.1534381.
- [84] K. H. Liland, A. Kohler, and N. K. Afseth, "Model-based pre-processing in Raman spectroscopy of biological samples," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 6, pp. 643–650, 2016, doi: 10.1002/jrs.4886.
- [85] A. Tabata *et al.*, "Raman phonon modes of zinc blende In_xGa_{1-x}N alloy epitaxial layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 8, pp. 1095–1097, 1999, doi: 10.1063/1.124608.
- [86] G. Kaczmarczyk *et al.*, "Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 15, pp. 2122–2124, 2000, doi: 10.1063/1.126273.
- [87] V. Y. Davydov *et al.*, "Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 19, pp. 12899–12907, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.12899.
- [88] M. Giehler, M. Ramsteiner, O. Brandt, H. Yang, and K. H. Ploog, "Optical phonons of hexagonal and cubic GaN studied by infrared transmission and Raman spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. May 1995, p. 733, 1995, doi: 10.1063/1.115208.
- [89] A. Tabata *et al.*, "Structural properties and Raman modes of zinc blende InN epitaxial layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 3, pp. 362–364, 1999, doi: 10.1063/1.123072.
- [90] I. Mahboob *et al.*, "Origin of electron accumulation at wurtzite InN surfaces," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 20, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.201307.
- [91] P. A. Dementev *et al.*, "Chemical modification of InN surface with sulfide solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 1052–1058, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.027.
- [92] E. Alarcón-Lladó, T. Brazzini, and J. W. Ager, "Surface origin and control of resonance Raman scattering and surface band gap in indium nitride," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 25, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/25/255102.
- [93] Z. Xu *et al.*, "Topic review: Application of raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining," *Micromachines*, vol. 9, no. 7, pp. 1–23, 2018, doi: 10.3390/mi9070361.
- [94] C. Pinquier *et al.*, "Raman scattering study of wurtzite and rocksalt InN under high pressure," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 11, pp. 1–5, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.115211.
- [95] J. W. Chen, Y. F. Chen, H. Lu, and W. J. Schaff, "Cross-sectional Raman spectra of InN epilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 4, pp. 2–4, 2005, doi: 10.1063/1.2001137.
- [96] X. Wang, S. B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, "Experimental determination of strain-free Raman frequencies and deformation potentials for the E₂ high and A₁(LO) modes in hexagonal InN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 17, pp. 3–5, 2006, doi: 10.1063/1.2364884.
- [97] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk, "Semiconductor core-level to valence-

- band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1965–1977, 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.1965.
- [98] Z. Wang *et al.*, "Valence band offset of MgO / InN heterojunction measured by x-ray photoelectron spectroscopy Valence band offset of InN / BaTiO₃ heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy," *Nanoscale Res. Lett.*, no. May 2016, pp. 3–7, 2008.
- [99] M. K. Hudait and Y. Zhu, "Energy band alignment of atomic layer deposited HfO₂ oxide film on epitaxial (100)Ge, (110)Ge, and (111)Ge layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 11, 2013, doi: 10.1063/1.4795284.
- [100] X. Luo *et al.*, "Investigation of HfO₂ thin films on Si by X-ray photoelectron spectroscopy, rutherford backscattering, grazing incidence X-ray diffraction and Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry," *Crystals*, vol. 8, no. 6, pp. 1–16, 2018, doi: 10.3390/cryst8060248.
- [101] Y. Jia, A. M. Dabiran, and U. Singiseti, "Electrical characterization of atomic layer deposited Al₂O₃ /InN interfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 1, p. 01A133, 2016, doi: 10.1116/1.4936928.
- [102] H. Unlu, N. J. M. Hring, and J. Dabowski, *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications NanoScience and Technology*. 2015.
- [103] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, and E. Vescovo, "Band offsets of ultrathin high- κ oxide films with Si," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 8, pp. 1–10, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.085114.
- [104] H. Vilchis, V. D. Compeán-García, I. E. Orozco-Hinostroza, E. López-Luna, M. A. Vidal, and A. G. Rodríguez, "Complex refractive index of InXGa_{1-X}N thin films grown on cubic (100) GaN/MgO," *Thin Solid Films*, vol. 626, pp. 55–59, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.02.016.
- [105] C. F. Shih, N. C. Chen, P. H. Chang, and K. S. Liu, "Band offsets of InN/GaN interface," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 44, no. 11, pp. 7892–7895, 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.7892.
- [106] K. Wang, C. Lian, N. Su, D. Jena, and J. Timler, "Conduction band offset at the InNGaN heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 23, pp. 1–3, 2007, doi: 10.1063/1.2821378.
- [107] Q. Yan, P. Rinke, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van De Walle, "Effects of strain on the band structure of group-III nitrides," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.125118.
- [108] A. Bhouri and J. L. Lazzari, "Composition dependence of the band offsets in wurtzite nitride-based heterojunctions," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 121–131, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.011.