



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD ZACATENCO**

PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**Producción de nanoestructuras y sistemas de baja
dimensionalidad en semiconductores III-N en fase cúbica**

T E S I S

Que presenta:

M. en I. Briseida Guadalupe Pérez Hernández

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología

Directores de Tesis:

Dr. Máximo López López

Dr. Salvador Gallardo Hernández

A mi familia

Agradecimientos

Así como el resto de las páginas que comprenden el trabajo de esta Tesis Doctoral resumen los resultados obtenidos a lo largo de estos años, esta página se dedica a recordar aquellas contribuciones de personas o hechos no específicamente científicos que han ayudado a la culminación de este proyecto.

Expreso mi profunda gratitud al grupo de Epitaxia de Haces Moleculares del departamento de física del CINVESTAV. A mis asesores, el Dr. Máximo López López, por permitirme formar parte de este grupo de investigación, por su ayuda, paciencia y orientación a lo largo de este trabajo. Agradezco y admiro su trabajo, su empeño y compromiso en la construcción de espacios adecuados e infraestructura de los laboratorios que han permitido el desarrollo de mi proyecto, el de mis compañeros y el de futuras generaciones. Gracias por su visión y compromiso. Agradezco al Dr. Salvador Gallardo Hernández, por sus observaciones, contribuciones y críticas a este trabajo, por el apoyo brindado para lograr las mediciones que en tiempos de pandemia se vieron obstaculizadas. Un agradecimiento especial a la Dra. Yenny Casallas Moreno, por enseñarnos y asesorarnos en el uso del equipo de MBE, por su paciencia infinita y alegría aportada durante las horas arduas de trabajo de crecimiento de los semiconductores, por compartir su experiencia y motivarnos con su ejemplo. Agradezco a mis compañeros, Mario Alberto Zambrano, por todo su apoyo y trabajo brindado en la operación y manipulación del sistema de MBE, por su amistad y comprensión. A Marlene y Marcos, que de igual manera me apoyaron y fueron parte fundamental en el desarrollo de este proyecto, por el tiempo brindado en los crecimientos, en la reparación del sistema y su acompañamiento.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me ha brindado a lo largo de mi formación profesional. También agradezco, al programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología por la oportunidad que me dieron de formar parte del CINVESTAV, por la formación que recibí y por permitirme conocer a excelentes investigadores.

Agradezco a los sinodales, al Dr. Arturo Escobosa Echavarría, al Dr. Arturo Maldonado Álvarez, al Dr. Jesús Garduño Mejía y al Dr. Jaime Santoyo Salazar, por sus comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

A los doctores, Ángel Guillen Cervantes, por su apoyo brindado para la caracterización de mis muestras en tiempos de pandemia, por su ayuda y asesoramiento durante las reparaciones del sistema MBE, al Dr. Rogelio Fragoso Soriano, por las mediciones de AFM, al Dr. Álvaro Ángeles Pascual por la preparación de las muestras para

su observación en TEM, al Dr. Daniel Bahena Uribe, al Dr. Cristo Manuel Yee Rendón, por su apoyo en la caracterización óptica de mis muestras y el tiempo brindado para resolver mis dudas y al M. en C. Adolfo Tavira por las mediciones de DRX.

Agradezco a mis compañeros del doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, quienes hicieron mi estancia y paso por el doctorado ameno, por su amistad y experiencias compartidas, Isaac, Lucia, Mario y Fernanda, a todos muchas gracias, admiro su entrega, inteligencia y trabajo. A mis amigas de vida, Delia, Flor y Cecilia por siempre estar ahí y motivarme a realizar mis sueños, las amo.

Finalmente, agradezco a mi familia a quienes dedico este trabajo. Mi Madre María de Jesús que siempre está a mi lado, quien es la mujer que más admiro y quiero. Por su inteligencia, amor incondicional y ejemplo de vida, por mostrarme siempre otra perspectiva de la vida y quien me ha impulsado a lograr mis sueños y objetivos profesionales. Agradezco a mi padre por creer en mí. A Mi hermana Hypatia, quien me escucha y alienta a seguir siempre adelante, a mis hermanos Rodrigo y Ariday quienes me han apoyado en todo momento. A mi sobrino Adiel por su amor incondicional, los amo.

Resumen

Esta memoria presenta un estudio del crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE), fabricación y caracterización de nanoestructuras y sistemas de baja dimensionalidad en semiconductores III-N en fase cúbica sobre sustratos de GaAs (100) desorientados 10° .

Los nitruros en fase cúbica (fase metaestable) continúan bajo investigación, ya que éstos solamente pueden crecer bajo un estrecho margen de condiciones experimentales por lo que, cualquier cambio en estas puede propiciar la incorporación de la fase hexagonal (fase estable). Una de las mayores dificultades para obtener nitruros de alta calidad en fase cúbica es la ausencia de sustratos nativos o sustratos levemente desacoplados para el crecimiento homoepitaxial. En MBE el uso de superficies vecinales o desorientadas han demostrado ser muy adecuadas para inducir la formación de arreglos nanométricos 1D, donde el crecimiento por corrimiento del escalón se ve beneficiado mejorando las propiedades morfológicas, ópticas y de transporte de electrones. Por ello, se propuso el uso de un sustrato de GaAs con alta desorientación para el crecimiento de estos materiales III-N.

En esta tesis se ha realizado la síntesis de GaN y pozos cuánticos de GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN en fase cúbica sobre sustratos de GaAs (100) desorientado 10° hacia [111]A, empleando la técnica de Epitaxia de Haces Moleculares. Una de las contribuciones originales de esta tesis, es la consecución de condiciones de crecimiento para la homoepitaxia en la superficie desorientada empleada como capa buffer en las cuales no se muestra una morfología en la distribución de sus escalones atómicos en forma de zig-zag, logrando así, un crecimiento por corrimiento del escalón con lo que consigue a una optimización de la homoepitaxia en esta superficie altamente desorientada. Resultado de ello es que la rugosidad media rms conseguidas en estas superficies desorientadas son mucho menores a las reportadas para un sustrato de GaAs(111) desorientado en 2° . Con el fin de mejorar el crecimiento de GaN en fase cúbica se crecieron entonces dos tipos de capa buffer, el primero empleando una capa conformada por GaAs (homoepitaxia) y el segundo empleando un sistema conformado por una superred de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ /GaAs y una capa de GaAs con este último, se obtuvo una mejora en las características morfológicas y ópticas del c-GaN.

Se observó, en una de las muestras el desprendimiento de la película de c-GaN, provocado por la presencia de una alta densidad de huecos o fosas en la interfaz de GaN/GaAs donde la capa de GaAs actúa como capa sacrificio por lo que, los huecos se alargan debido a que el grabado lateral es inducido por la superred de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ /GaAs.

Finalmente se realizó la síntesis de un sistema conformado por tres pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en el sustrato desorientado de GaAs(100)-10°, donde demostramos que es posible modular la concentración de In en los pozos variando la temperatura de crecimiento. Mediante la técnica de fotoluminiscencia se demostró emisiones de los pozos en 428, 481 y 530 nm que hacen de este sistema una estructura con potencial para aplicaciones en dispositivos de emisión y/o absorción de luz en el rango del azul y verde.

Abstract

This report presents a study of the growth by Molecular Beam Epitaxy (MBE), fabrication and characterization of nanostructures and low dimensional systems in III-N semiconductors in the cubic phase on GaAs (100) substrates misoriented by 10° toward [111]A direction.

Nitrides in the cubic phase (metastable phase) are still under investigation since they can only grow under a narrow range of experimental conditions and any changes in these conditions can lead to the incorporation of the hexagonal phase (stable phase). One of the major difficulties in obtaining high-quality cubic phase nitrides is the absence of native or slightly uncoupled substrates for homoepitaxial growth. In MBE, the use of vicinal or misoriented surfaces has proven to be very suitable to induce the formation of 1D nanometric arrays, where the growth by step-flow is benefited by improving the morphological, optical, and electron transport properties. Therefore, the use of a GaAs substrate with high misorientation for the growth of these III-N materials was proposed.

In this thesis, the synthesis of GaN and GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN quantum wells in the cubic phase were performed on GaAs (100) substrates misoriented 10° towards [111]A direction by the Molecular Beam Epitaxy technique. One of the contributions of this work was the optimization of homoepitaxial growth, achieving step-flow growth. With this, a mean surface roughness lower than that reported for a 2° disoriented substrate was obtained. To improve the growth of GaN in the cubic phase, two types of buffer layers were then grown, the first using a layer of GaAs (homoepitaxy) and the second using a $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ superlattice and a GaAs layer with the latter, an improvement in the morphological and optical characteristics of c-GaN was obtained. We observe that in one of the samples the lift-off of the film occurs caused by the presence of a high density of holes or pits in the GaN/GaAs interface where the GaAs layer acts as a sacrificial layer therefore, the holes are elongated because the lateral etching is induced by the $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ superlattice.

Finally, the study of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Quantum Wells grown on GaAs(100)- 10° substrates shows how growth temperature affects In incorporation with an increment of In concentration in the QWs with the decrease of growth temperature.

The PL spectra show emissions from the wells at 428, 481, and 530 nm, which make this system a structure with potential for applications in light emission and/or absorption devices in the range of blue and green.

Índice General

Resumen	V
Abstract	VII
1. Introducción	1
1.1 Nitruros del grupo III.....	1
1.2 Motivación y Objetivos	2
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Estructura de la tesis	4
2. Fundamentos Teóricos	8
2.1 Introducción	8
2.2 Superficies Vecinales	9
2.3 Heteroepitaxia de GaN en GaAs	12
2.4 Pozos cuánticos semiconductores	15
3. Crecimiento de películas semiconductoras de GaN por MBE y su caracterización...	22
3.1 Introducción	22
3.2 Epitaxia por Haces Moleculares	22
3.2.1 El sistema MBE	23
3.2.2 Modos de crecimiento por MBE	27
3.3 Técnicas de caracterización aplicadas a los Nitruros del grupo III	32
3.3.1 Difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED).....	32
3.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	35
3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	36
3.3.4 Difracción de Rayos X (XRD)	37
3.3.5 Fotoluminiscencia en Semiconductores (PL)	42
3.3.6 Fotorreflectancia (PR)	45
4. Crecimiento homoepitaxial de GaAs sobre sustratos desorientados 10°	52
4.1 Introducción	52
4.2 Caracterización en tiempo real por RHEED	53
4.3 Homoepitaxia GaAs/ GaAs(100)-10°	54
4.3.1 Análisis por Microscopía de fuerza atómica (AFM)	54
4.3.2 Análisis por Fotoluminiscencia (PL).....	64

4.3.3 Análisis por Fotorreflectancia PR	67
5. Crecimiento de GaN y pozos cuánticos de GaN/InGaN sobre sustratos GaAs (100)-10°	76
5.1 Esquemas para el crecimiento de c-GaN	76
5.1.2 El efecto de la temperatura de crecimiento T_c sobre la morfología superficial de c-GaN.....	78
5.1.2 Estudio a nivel atómico del GaN.....	81
5.1.3 Efecto de la temperatura de crecimiento T_c sobre la estructura cristalina de c-GaN.....	83
5.1.4 Caracterización óptica de c-GaN	86
5.1.4.1 Efecto de la temperatura de crecimiento en la señal de Fotoluminiscencia	86
5.1.4.2 Efecto de la temperatura de crecimiento en la señal de Fotorreflectancia	88
5.2 Aplicación al Lift-off de la película de GaN.....	92
5.3 Crecimiento de Pozos cuánticos GaN/InGaN/GaN sobre sustratos desorientados.	100
5.3.1 Morfología superficial del pozo cuántico de InGaN/GaN.....	101
5.3.2 Estudio de la composición química mediante SIMS	102
5.3.3 Estudio a nivel atómico de los pozos cuánticos de GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN sobre GaAs(100)-10°.....	104
5.3.4 Caracterización óptica de los pozos cuánticos de InGaN/GaN	106
5.3.4.1 Espectroscopía de Fotoluminiscencia	106
5.3.4.2 Espectroscopía de Fotorreflectancia	107
6. Conclusiones	112
Publicaciones generadas.....	113

Capítulo 1

Introducción

1.1 Nitruros del grupo III

Los nitruros del grupo III se han convertido en el material más importante en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos. El principal atractivo de estos materiales reside en el hecho de que, sintetizando las aleaciones de los diferentes compuestos todos con un gap directo, se cubre un amplio espectro de energías desde los 1.9 eV del InN, pasando por 3.4 eV del GaN, hasta los 6.2 eV del AlN. Además, la gran diferencia de electronegatividad entre el galio y el nitrógeno da lugar a un fuerte enlace químico, proporcionando una gran estabilidad y resistencia en ambientes corrosivos y/o de alta temperatura. Algunas de las aplicaciones comerciales de los nitruros del grupo III son el almacenamiento de datos ópticos, diodos láseres, detectores, celdas solares, entre otros.

En los últimos años se han llevado a cabo grandes esfuerzos de investigación para hacer crecer estos semiconductores con alta calidad empleando diversos métodos de crecimiento. La mayor parte de esta actividad se ha dedicado a los III-nitruros con estructura cristalina hexagonal (wurtzita), que es la configuración termodinámicamente estable de estos compuestos. Sin embargo, los nitruros del grupo III también pueden existir en la estructura cúbica (zinc-blenda), la cual tiene una energía de conformación estructural ligeramente superior. La fase cúbica tiene ventajas sobre la estructura hexagonal como una masa efectiva de electrones y huecos más pequeña [1], la ausencia de polarización autoincorporada (built-in polarization) [2], mayor movilidad de portadores de carga [3], mayor facilidad para la impurificación tipo P y una menor masa efectiva de huecos [4]. La estructura cúbica se puede crecer sobre sustratos como MgO, 3C-SiC, GaAs y puede ser clivados con mayor facilidad que en zafiro. Además, el ancho de banda prohibida de c-GaN (3.2 eV) es menor que el de h-GaN (3.4 eV), lo cual tiene ventajas como el requerir menores cantidades de indio en la aleación InGaN para lograr la misma emisión en longitudes de onda mayores al GaN.

Sin embargo, con el fin de explotar su potencial para aplicaciones prácticas, los III-nitruros en fase cristalina cúbica (fase metaestable) tienen que sintetizarse con suficiente calidad, por lo que la mayoría de los intentos de hacer crecer GaN en fase cúbica se han realizado mediante la técnica de Epitaxia de haces moleculares (MBE, *Molecular Beam epitaxy*). Esta es una técnica operada en condiciones fuera de equilibrio, por lo que, la fase metaestable de GaN es posible obtenerla empleando este sistema. Además, el desarrollo de fuentes de nitrógeno que funcionan de manera eficiente produciendo un alto flujo de

nitrógeno activo que incide sobre la superficie del sustrato ha permitido el crecimiento de GaN con tasas de crecimiento razonables. De esta forma, varias investigaciones han demostrado que es posible crecer GaN, AlGaN e InGaN en fase cúbica con buena calidad cristalina.[1], [4]–[12]

Uno de los principales problemas en el crecimiento epitaxial de los Nitruros del grupo III reside en la inexistencia de un sustrato que ofrezca un buen acople, tanto en el parámetro de red como en el coeficiente de expansión térmica con la capa. Las altas temperaturas de fusión (2800 K) y presiones de vapor de nitrógeno necesarios [13] son los principales obstáculos para obtener monocristales de compuestos III-N suficientemente grandes, que pudieran servir como sustratos para realizar homoepitaxia.

Dado que no se tienen cristales en bulto de c-GaN fácilmente accesibles, el crecimiento epitaxial se ha realizado en una serie de sustratos con simetría de cristal cuádruple, como Si, GaAs, GaP, 3C-SiC y MgO. A excepción del MgO, estos sustratos están disponibles comercialmente como obleas de área grande. Sin embargo, el desajuste de red relativamente grande alrededor del 20% entre estos sustratos y c-GaN dan lugar a una alta densidad de defectos extendidos cerca de la interfaz sustrato-epicapa. En el caso del 3C-SiC, por otro lado, tiene la ventaja de solo presentar un desajuste de red de alrededor del 3.3%. No obstante, el costo de este sustrato es elevado por lo que su uso para fines comerciales es limitado. Parece comprensible que por ello el uso de GaAs se haya utilizado predominantemente como sustrato para el crecimiento de c-GaN que tiene como ventajas su disponibilidad comercial, gran conocimiento sobre la preparación de la superficie, facilidad de clivado de la superficie y una alta calidad cristalina. Sin embargo, existe un desacople de red muy grande (20%) entre estos materiales, por lo que la obtención de un crecimiento con una única fase cristalina no es fácil y por lo regular se encuentra una coexistencia de fases hexagonal y cúbica, lo cual no es deseable. Además, de presentar el grave problema de descomposición de la superficie del GaAs a las temperaturas típicas de crecimiento del GaN (> 650°C) e incluso menores.

1.2 Motivación y Objetivos

La presente tesis doctoral tiene como objetivo la optimización del crecimiento epitaxial de haces moleculares (MBE) de estructuras de GaN y pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase cúbica sobre sustratos de GaAs(100) desorientado 10° .

El interés en crecer sobre un sustrato desorientado o vecinal reside en el hecho de que, estas superficies han demostrado ser muy adecuadas para inducir la formación de arreglos nanométricos 1D de forma controlada, los cuales resultan de la interacción entre la difusión anisotrópica y la minimización de energía, promoviendo el crecimiento en fase

cúbica y obtención de capas de GaN de alta calidad. [5], [14]–[16] En estas superficies el crecimiento por lo general procede a través del flujo lateral de escalones monoatómicos (step-flow) donde los átomos que llegan a la superficie, en lugar de pegarse al cristal justo en el lugar donde han aterrizado, se difunden hasta fijarse en el borde del escalón de altura monoatómica. Como se reporta en el trabajo de Burton, Cabrera y Frank en 1951, el análisis de crecimiento de los cristales se puede basar en el análisis del movimiento de los escalones. [17] Por consiguiente, hay una gran variedad de efectos de superficie en el cristal que se deben entender para lograr mejor control tecnológico en la formación y optimización de los dispositivos basados en nanoestructuras semiconductoras.

En este trabajo se ha elegido el uso de un sustrato de GaAs(100) desorientado 10° para el crecimiento de los materiales III-N. Como se sabe, los anchos de las terrazas disminuyen a medida que la desorientación del sustrato aumenta por lo que la densidad lineal de escalones sobre la superficie por centímetro es mayor, de esta forma se tiene presencia de más centros de nucleación que en este caso son los bordes del escalón. Además, al aumentar la desorientación, los anchos medios de las terrazas llegan a ser mucho menores a la longitud de difusión de las especies atómicas a depositar (condición indispensable para el crecimiento por step flow), lo que supondría una mayor probabilidad de crecer bajo el régimen de flujo escalonado en lugar de un crecimiento con nucleación bidimensional promoviendo así, el crecimiento en fase cúbica y obtención de capas de GaN de alta calidad, con lo que se espera mejorar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las estructuras semiconductoras. Es así como, el estudio del crecimiento epitaxial en este sustrato desorientado de GaAs(100)- 10° es el objetivo de esta tesis a fin de establecer las condiciones más adecuadas para el crecimiento de los nitruros del grupo III en fase cúbica.

Es importante mencionar que no se encontró en la literatura crecimientos homoepitaxiales y heteroepitaxiales realizados con este grado de desorientación del sustrato de GaAs(100), la mayoría de los trabajos de investigación se encuentran centrados en sustratos con una desorientación de 1° , 2° y 4° . [6], [18], [27]–[34], [19]–[26] Por lo que los resultados obtenidos en este trabajo de investigación contribuirán al estudio de los crecimientos de materiales semiconductores III-N sobre sustratos desorientados.

1.2.1 Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de tesis son:

- Estudiar la síntesis de GaAs, GaN y pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN. Puesto que, para la aplicación de los nitruros cúbicos es necesario realizar crecimientos con la mayor cristalinidad y pureza de fase cúbica.

- Encontrar las condiciones óptimas para realizar el crecimiento de la capa buffer de GaAs sobre el sustrato de GaAs(100)-10° que disminuya los defectos en los nitruros debido al desacople reticular con el sustrato, por lo que el estudio del crecimiento homoepitaxial es imprescindible.
- Encontrar las condiciones óptimas para realizar la síntesis de GaN en fase cúbica sobre el sustrato de GaAs(100)-10°.
- Realizar el crecimiento de un sistema conformado por tres pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ variando la temperatura del crecimiento con el fin de modular la concentración de In en cada uno de los pozos.
- Realizar diferentes caracterizaciones de los crecimientos homoepitaxiales, heteroepitaxiales y del sistema de pozos cuánticos tales como: morfológicas, estructurales, de composición y ópticas. Las caracterizaciones serán de gran interés para evaluar la calidad de los crecimientos y permitirán profundizar en el conocimiento de las propiedades de estos materiales semiconductores.

1.3 Estructura de la tesis

La organización de la presente tesis está dividida en seis capítulos: El capítulo 1 es la presente introducción, en el cual se han descrito las principales aplicaciones de la familia de los nitruros, las motivaciones y objetivos de esta tesis. El capítulo 2 está dedicado a presentar los fundamentos teóricos de las superficies vecinales, la heteroepitaxia de GaN en GaAs y una breve descripción de los pozos cuánticos semiconductores. En el capítulo 3 se describe la técnica de crecimiento utilizada de Epitaxia por Haces Moleculares Asistido por Plasma, los modos de crecimiento en superficies nominales y vecinales, así como las técnicas de caracterización empleadas para evaluar las diferentes propiedades de las muestras. El capítulo 4 está dedicado al estudio de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs sobre los sustratos de GaAs(100) desorientados 10° con el fin de encontrar los mejores parámetros para el crecimiento de la capa buffer que se empleará para el crecimiento de GaN en fase cúbica. En el capítulo 5 se presentan los resultados de los crecimientos de GaN en fase cúbica sobre los sustratos de GaAs(100)-10°, en este se incluye la investigación de las propiedades del material mediante las diferentes técnicas de caracterización. Se describe, el método propuesto que permite el despegue de la película de GaN. Además, se incluye el estudio del sistema conformado por tres pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y las perspectivas del presente trabajo.

Referencias

- [1] M. Fanciulli, T. Lei, and T. D. Moustakas, "Conduction-electron spin resonance in zinc-blende GaN thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 20, pp. 15144–15147, 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.15144.
- [2] S. F. Chichibu *et al.*, "Influence of InN mole fraction on the recombination processes of localized excitons in strained cubic In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 4, pp. 2051–2054, 2003, doi: 10.1063/1.1535746.
- [3] P. Das and D. K. Ferry, "Hot electron microwave conductivity of wide bandgap semiconductors," *Solid State Electron.*, vol. 19, no. 10, pp. 851–855, 1976, doi: 10.1016/0038-1101(76)90042-3.
- [4] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, "Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 10, pp. 4933–4943, 1992, doi: 10.1063/1.350642.
- [5] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, pp. 701–705, 1989, doi: 10.1116/1.575869.
- [6] W. J. Strite, S. Ruan, J. Li, Z. Salvador, A. Chen, H. Smith, David J., Choyke, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 4, p. 1924, 1991, doi: 10.1116/1.585381.
- [7] H. Okumura, H. Hamaguchi, G. Feuillet, Y. Ishida, and S. Yoshida, "Arsenic surfactant effects and arsenic mediated molecular beam epitaxial growth for cubic GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 23, pp. 3056–3058, 1998, doi: 10.1063/1.121539.
- [8] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, "Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp. 189–204, 1993, doi: 10.1063/1.353882.
- [9] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, "Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1509, no. 1995, p. 1509, 1995, doi: 10.1063/1.113671.
- [10] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, and K. H. Ploog, "Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on (001) GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 5, pp. 583–585, 1997, doi: 10.1063/1.118281.
- [11] M. Macias *et al.*, "Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, 2020, doi:

10.1063/5.0016496.

- [12] S. F. Li *et al.*, “Strong room temperature 510 nm emission from cubic InGaN/GaN multiple quantum wells,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 831, no. November, pp. 423–428, 2005, doi: 10.1557/proc-831-e8.15.
- [13] J. Karpiński, J. Jun, and S. Porowski, “Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN,” *J. Cryst. Growth*, vol. 66, no. 1, pp. 1–10, 1984, doi: 10.1016/0022-0248(84)90070-8.
- [14] D. J. As *et al.*, “Cubic GaN epilayers grown by molecular beam epitaxy on thin β -SiC/Si (001) substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 13, pp. 1686–1688, 2000, doi: 10.1063/1.126136.
- [15] G. Danker, O. Pierre-Louis, K. Kassner, and C. Misbah, “Peculiar effects of anisotropic diffusion on dynamics of vicinal surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 18, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.185504.
- [16] B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, and J. S. Speck, “Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 4, pp. 1855–1860, 2000, doi: 10.1063/1.1305830.
- [17] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, “The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, 1951, doi: 10.1098/rsta.1951.0006.
- [18] P. Tejedor, F. E. Allegretti, P. Šmilauer, and B. A. Joyce, “Temperature-dependent unstable homoepitaxy on vicinal GaAs(110) surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 407, no. 1–3, pp. 82–89, 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00149-6.
- [19] P. Tejedor, P. Šmilauer, and B. A. Joyce, “Morphological instabilities during homoepitaxy on vicinal GaAs(110) surfaces,” *Microelectronics J.*, vol. 30, no. 4, pp. 477–482, 1999, doi: 10.1016/S0026-2692(98)00156-6.
- [20] J. McCoy and J. P. LaFemina, “Structure and stability of steps on the GaAs(110) surface,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 14511–14517, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.14511.
- [21] L. J. Schowalter, K. Yang, T. Thundat, and B. .Orr, “Atomic step organization in homoepitaxial growth on GaAs(111)B substrates,” *Scanning Microsc.*, vol. 8, no. 4, pp. 889–896, 1994, doi: 10.1116/1.587805.
- [22] X. Marcadet, J. Olivier, and J. Nagle, “Stability of the step distribution and MBE growth mechanisms on vicinal GaAs (111) substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 699–703, 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00438-8.
- [23] C. Guerret-Piecourt, “Temperature effect on surface flatness of molecular beam epitaxy homoepitaxial layers grown on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 16, no. 1, p. 204, 1998, doi:

10.1116/1.589780.

- [24] K. Yang, "Molecular-beam epitaxy on exact and vicinal GaAs(111) substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 11, no. 3, p. 779, 1993, doi: 10.1116/1.586787.
- [25] K. Hata, A. Kawazu, T. Okano, T. Ueda, and M. Akiyama, "Observation of step bunching on vicinal GaAs(100) studied by scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 12, pp. 1625–1627, 1993, doi: 10.1063/1.110716.
- [26] S. A. Chalmers, "A reflection high-energy electron diffraction study of (100) GaAs vicinal surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 7, no. 6, p. 1357, 1989, doi: 10.1116/1.584538.
- [27] H. Yamaguchi and Y. Horikoshi, "Step-flow growth on vicinal GaAs surfaces by migration-enhanced epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 8 A, pp. L1456–L1459, 1989, doi: 10.1143/JJAP.28.L1456.
- [28] M. Kasu, N. Kobayashi, and H. Yamaguchi, "Scanning tunneling microscopy observation of monolayer steps on GaAs(001) vicinal surfaces grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 5, pp. 678–680, 1993, doi: 10.1063/1.109927.
- [29] B. A. Joyce *et al.*, "Growth of III-V compounds on vicinal planes by molecular beam epitaxy," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 12, pp. 1147–1154, 1990, doi: 10.1088/0268-1242/5/12/001.
- [30] P. V. Seredin *et al.*, "Influence of Substrate Misorientation on the Composition and the Structural and Photoluminescence Properties of Epitaxial Layers Grown on GaAs(100)," *Semiconductors*, vol. 52, no. 1, pp. 112–117, 2018, doi: 10.1134/S1063782618010207.
- [31] T. Fukunaga, T. Takamori, and H. Nakashima, "Photoluminescence from AlGaAs-GaAs single quantum wells grown on variously oriented GaAs substrates by MBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 85–90, 1987, doi: 10.1016/0022-0248(87)90370-8.
- [32] A. Georgakilas *et al.*, "Correlation of the structural and optical properties of GaN grown on vicinal (0 0 1) GaAs substrates with the plasma-assisted MBE growth conditions," *J. Cryst. Growth*, vol. 227–228, pp. 410–414, 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(01)00734-5.
- [33] S. L. Skala, S. T. Chou, K. Y. Cheng, J. R. Tucker, and J. W. Lyding, "Scanning tunneling microscopy of step bunching on vicinal GaAs(100) annealed at high temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 722–724, 1994, doi: 10.1063/1.112236.
- [34] K. Amimer *et al.*, "Single-crystal hexagonal and cubic GaN growth directly on vicinal (001) GaAs substrates by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 18, pp. 2580–2582, 2000, doi: 10.1063/1.126414.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Introducción

La superficie cristalina del sustrato desempeña un papel crucial en el proceso de crecimiento de MBE, ya que influye directamente en el depósito de las especies atómicas de la película en crecimiento a través de las interacciones entre la capa atómica externa de la superficie y los átomos adsorbidos de la película.

En términos generales, la epitaxia, y por lo tanto la Epitaxia por haces moleculares MBE, es un proceso de crecimiento de una película sólida sobre un sustrato cristalino en el que los átomos de la película en crecimiento imitan la estructura de los átomos del sustrato. En consecuencia, la capa de crecimiento epitaxial debe exhibir la misma estructura cristalina y la misma orientación que el sustrato.

Entre los factores más importantes que se deben considerar desde el punto de vista de la relación sustrato-epicapa se encuentran, la coincidencia de la constante de red o la falta de correspondencia de esta, la orientación cristalográfica del sustrato y su geometría superficial o reconstrucción de superficie (figura 2.1).

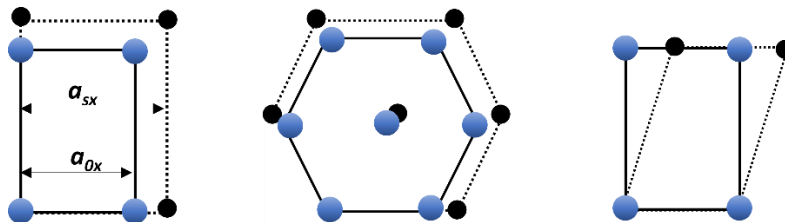


Figura 2.1. Ejemplo de ordenaciones atómicas interfaciales en sistemas "sustrato-epicapa" de diferentes magnitudes cristalográficas. Los puntos negros representan los átomos del sustrato con constante de red " a_{sx} ", mientras que los círculos azules representan los átomos de la capa superior con constante de red " a_{0x} ".

Un caso frecuente de crecimiento de MBE es la heteroepitaxia, es decir, el crecimiento epitaxial de una capa con una composición química y algunos parámetros estructurales diferentes a los del sustrato. Los problemas cruciales del crecimiento heteroepitaxial están relacionados con el desacople de la red, el cual produce generalmente un acomodamiento de la capa por defectos estructurales o por deformación relacionada con una energía potencial en la interfaz. En lo sucesivo usaremos el término "desacople" para referirnos al desajuste de las disposiciones atómicas interfaciales de equilibrio del

sustrato y la epicapa crecida. Este desajuste resulta de las diferencias en el espaciado atómico de la celda unitaria que conforma la red. Que es característica de cada uno de los dos cristales en ausencia de interacción interfacial entre ellos.[1], [2]

Muchos resultados experimentales indican que la orientación cristalográfica del sustrato juega un papel importante en MBE. Cuando los compuestos III-V se crecen con MBE en sustratos III-V, la orientación del sustrato influye considerablemente en el proceso de incorporación de dopantes. Como por ejemplo, los dopantes introducidos intencionalmente como el Si en las heteroestructuras de GaAs y AlGaAs sobre GaAs [3][4], así como, a los contaminantes incorporados involuntariamente como el C en el GaAs [5][6]. Influye además, en las propiedades eléctricas y ópticas de estructuras como GaAs [4] y las heteroestructuras de AlGaAs / GaAs [5][7]. Esto resulta de la diferencia en la estructura de la banda prohibida para diferentes orientaciones del sustrato [6], y de su influencia en la compensación eléctrica de los dopantes introducidos en la heteroestructura [8], [9].

En la actualidad, se ha logrado una mejora drástica en la calidad eléctrica y óptica de las capas epitaxiales que crecen en la superficie de sustratos de GaAs (111)B y (111)A ligeramente desorientados (por ejemplo, 2 ° hacia la orientación (100)) [10],[11]. Tal desorientación introduce escalones superficiales [6] (Fig. 2.2) y por lo tanto, cambia el mecanismo de crecimiento. Se ha encontrado que el efecto de la desorientación del sustrato en la morfología de la superficie y la respuesta de fotoluminiscencia para crecimientos de AlGaAs en sustratos de GaAs con orientaciones cercanas a (100) exhiben una señal más estrecha para el caso de una desorientación de 6° del GaAs(100) hacia la cara (111)A, el cual presenta escalones monoatómicos con terminación en átomos de Ga.

Los crecimientos a lo largo de este trabajo fueron realizados sobre sustratos de GaAs desorientados 10° hacia la dirección [111]A. No hay muchos trabajos reportados con esta alta desorientación por lo que los resultados presentados aquí son cruciales para el estudio de los crecimientos III-N.

2.2 Superficies Vecinales

Una superficie vecinal o desorientada, se obtiene cuando la oblea del sustrato se corta ligeramente desorientada desde un plano de bajo índice en una dirección específica, formando una superficie dividida en escalones monoatómicos con terrazas y bordes precisos de bajo índice (Fig. 2.2).[12]

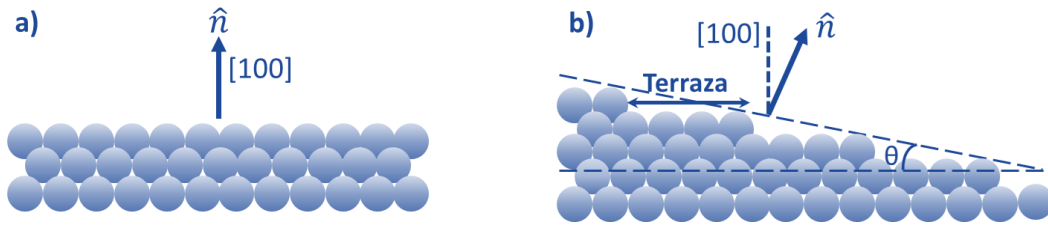


Figura 2. 2. (a) Ilustración de cómo se producen los escalones en la superficie, (b) al desorientar ligeramente la superficie (100) de un sustrato cristalino.

De esta forma la dirección de desorientación de la superficie determina la naturaleza de la unión atómica y, por consiguiente, influye en la topografía del borde del escalón. Estudios realizados mediante la difracción de electrones de alta energía (RHEED), indican que las terrazas forman escaleras de un solo escalón [13]. Por ejemplo, se observa una separación promedio de 80 Å (ancho de la terraza) para una desorientación de 2° de GaAs(100) en la dirección [111]. Otro estudio de RHEED muestra una mayor variación del ancho de la terraza para la desorientación hacia [111]A que hacia [111]B, pero un desorden de borde escalonado más pequeño para la desorientación hacia [111]A que hacia [111]B [14].

La figura 2.3 muestra un modelo para la superficie de GaAs(100) en forma de escalón sin reconstrucción. Se muestran las superficies de GaAs(100) terminadas en Ga, desorientadas 2° hacia las direcciones de [110], [111]A, [111]B y 10° hacia la dirección [111]A. La altura del escalón que se muestra en la Figura 2.3 es $a_0/2$, donde a_0 es la constante de red de GaAs (5.656 Å). Para ángulos de inclinación de 1°, 2°, 4° y 10° desde la superficie normal (100), los anchos de las terrazas son 162, 81, 40.5 y 16 Å, respectivamente. Con densidades de los escalones de 6.17×10^5 , 1.23×10^6 , 2.47×10^6 y $6.25 \times 10^6/\text{cm}$, respectivamente. La tabla 2.1 muestra un resumen de estos parámetros. Aunque esta representación es esquemática, muestra claramente la diferencia en la estructura química de los enlaces en los bordes de los escalones.

Tabla 2.1. Desorientaciones del sustrato de GaAs(100) hacia [111], tamaño de la terraza y densidad de escalones por centímetro.

Sustrato GaAs(100)		
Desorientación θ	Terraza [Å]	Escalones/cm
1°	162.0	6.17×10^5
2°	81.0	1.24×10^6
4°	40.5	2.47×10^6
10°	16.0	6.25×10^6

Superficies Vecinales de GaAs(100)

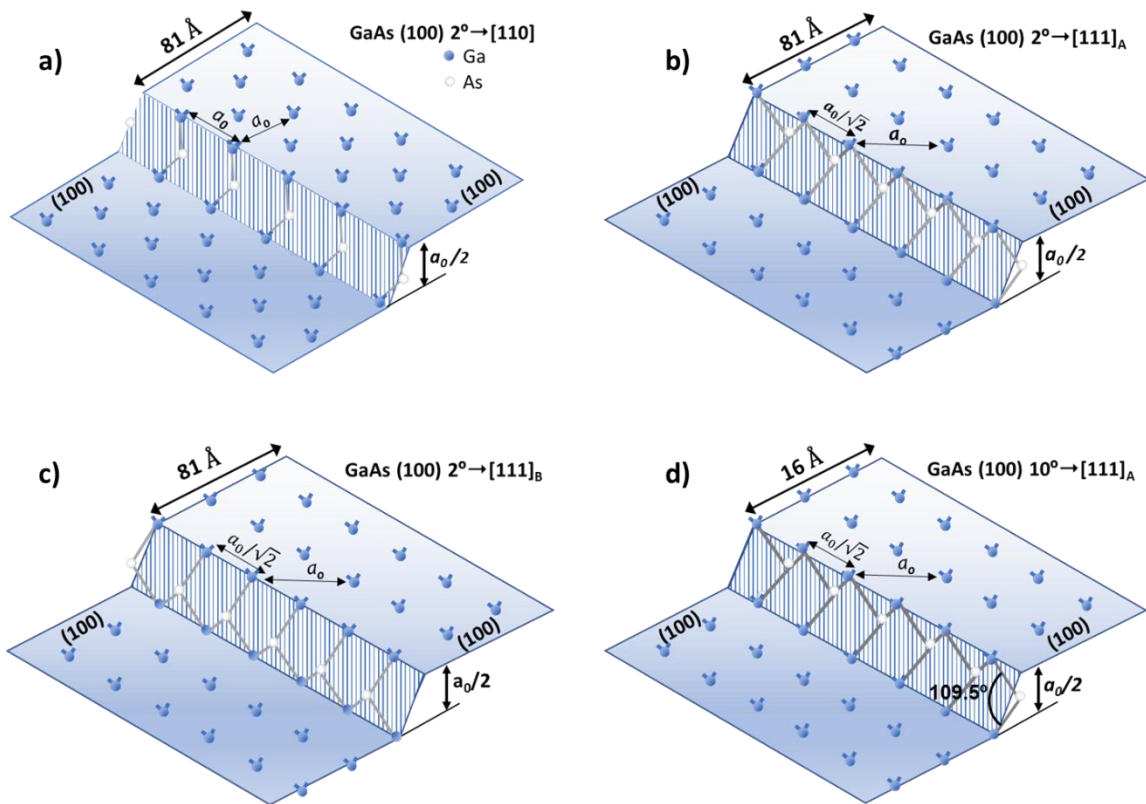


Figura 2. 3. Modelo para superficies de GaAs(100) vecinales tipo escalera sin reconstrucción, terminadas en Ga, para desorientaciones de 2° en las direcciones a) $[110]$, b) $[111]_A$, c) $[111]_B$ y d) 10° en la dirección $[111]_A$. A o B representan el arreglo de los átomos de Ga o As en los bordes de los escalones vecinales, respectivamente.

En la figura 2.3 los escalones en la superficie GaAs(100)- $2^\circ \rightarrow [110]$ son paralelos a la dirección $[100]$ con una separación de a_0 entre los enlaces a lo largo del escalón. Los escalones en las superficies GaAs(100)- $2^\circ \rightarrow [111]$ son paralelos a la dirección $[110]$ con enlaces en una separación de $a_0/2$. Como se ilustra en la figura, para el mismo ángulo de inclinación, la desorientación en la dirección $[111]$ produce un mayor número de enlaces por escalón que en la dirección $[110]$. El modelo también ilustra la diferencia en la naturaleza de los enlaces en los bordes del escalón debido a la diferente desorientación. La desorientación $[110]$ tiene átomos de As en el plano del borde del escalón (región rayada) con enlaces en un ángulo de 45° con respecto al borde del escalón. La dirección $[111]_A$ tiene átomos de As debajo del plano del borde del escalón con enlaces de Ga perpendiculares al borde del escalón mientras que el $[111]_B$ tiene átomos de As sobre el plano del borde del escalón con enlaces de As disponibles y perpendiculares al borde.

En el caso de los sustratos vecinales o desorientados se ha observado que, durante el crecimiento de los materiales la incorporación de los átomos se da en sitios preferenciales. En el caso de GaAs (100) desorientado, se ha comprobado experimentalmente que estos lugares preferenciales son los bordes de los escalones que surgen como consecuencia de la desorientación del sustrato.[15] Esto produce un mecanismo de crecimiento de flujo lateral de escalones monoatómicos denominado como modo de “flujo escalonado”.

Los mecanismos de crecimiento que intervienen en la superficie del sustrato desorientado serán abordados en la sección 3.2.2 del siguiente capítulo.

2.3 Heteroepitaxia de GaN en GaAs

Una heteroestructura se forma cuando se ponen en contacto termodinámico dos materiales. Por ejemplo, dos semiconductores distintos creando un sistema heteroepitaxial dentro de los cuales se puede distinguir dos tipos de sistemas, aquellos en los que todos sus componentes tienen el mismo parámetro de red, y aquellos en los que el parámetro de red de los constituyentes es diferente.

En las heteroestructuras estudiadas de este trabajo, se emplea el GaAs como sustrato para el crecimiento de GaN. Sin embargo, la obtención de un monocristal crecido por MBE, con una única fase cristalina pura, no es fácil y normalmente se encuentra una coexistencia desordenada de ambas fases lo cual no es deseable [10], [16]. En esta sección resumiremos el crecimiento heteroepitaxial de c-GaN sobre GaAs por epitaxia de haces moleculares, lo cual ha permitido la producción de capas c-GaN altamente uniformes, homogéneas y que contienen fracciones pequeñas de inclusiones hexagonales, como se demostrará a lo largo de este trabajo de investigación.

El crecimiento de las primeras monocapas de c-GaN es importante para la pureza de fase de las capas subsecuentes por lo que las capas homogéneas de c-GaN solo pueden crecer cuando la formación de fase hexagonal puede evitarse durante el crecimiento inicial. Para ello, es posible emplear dos enfoques diferentes, el primero y más común, consiste en crecer una capa amortiguadora o colchón de GaN la cual se crece a una temperatura de sustrato baja inmediatamente después de haber preparado una superficie perfecta de GaAs. Esto se logra mediante limpieza térmica y el crecimiento de una capa colchón de GaAs crecida epitaxialmente.

Otro método que se emplea con menor frecuencia consiste en la nitruración del sustrato de GaAs previa al crecimiento epitaxial de GaN. La nitruración es el proceso para obtener una fina capa de nitruro al exponer la superficie de GaAs a un flujo de N. En este proceso, los átomos de As de la superficie de GaAs (100) se intercambian por completo por

átomos de N en el estado estacionario, ya que la superficie terminada en N tiene una energía libre superficial más baja debido a que el enlace de Ga-N es mucho más fuerte que el Ga-As ($96.8 \text{ kcalmol}^{-1}$ y 47 kcalmol^{-1} , respectivamente) [17], [18]. Sin embargo, el proceso de nitruración, adolece del hecho de que la superficie no es uniforme, sino que se produce en forma de islas [19]. Las especies de incidencia de N se difunden en la superficie y se aglomeran para formar islas de GaN, como resultado, algunas superficies (111) quedan expuestas durante el curso de la nitruración. La existencia de facetas (111) provoca el crecimiento de la fase hexagonal que crece preferente sobre las superficies (111). Por estas razones, parece claro que el crecimiento de la capa de amortiguamiento o colchón es más favorable para obtener capas de nitruro de c-GaN monofásicas y homogéneas sin inclusiones hexagonales.

En la práctica, suele ser necesario emplear una capa colchón de GaAs para favorecer el crecimiento de c-GaN y proporcionar una superficie de sustrato atómicamente lisa antes de la nitruración. Esto reduce los efectos del oxígeno residual presente en la superficie del sustrato que afecta a la nitruración. Por lo regular el crecimiento de esta precapa de GaAs suele realizarse a unos 600°C con espesores de alrededor de 200 nm. Se emplean, además, varios minutos de recocido bajo el flujo de As_4 después del crecimiento de la capa de GaAs con el fin de mejorar la planaridad de la superficie. [20] La presencia de As protege la superficie de la degradación a alta temperatura del sustrato y mejora el posterior crecimiento de GaN en la fase zinc-blenda [21]. Los estudios realizados por varios grupos de investigación indican que depositar primero una capa de GaAs ayuda a la nucleación de GaN en un sustrato de GaAs y puede dar como resultado el crecimiento en la fase cúbica [20,22]. La figura 2.4 muestra un esquema de los pasos mecánicos implicados en la nitruración del sustrato de GaAs, empleando la espectroscopia electrónica Auger se han investigado los procesos durante la etapa inicial de nitruración de la superficie de GaAs(100) por nitrógeno atómico generado por una fuente de radiofrecuencia (RF) [23].

La nitruración se aplica a GaAs para mejorar la nucleación de GaN y mitigar el desajuste de la constante de red. Esta da como resultado la formación de una fina capa superficial de nitruro, que proporciona una platilla para el crecimiento epitaxial y mejora la calidad de la capa de GaN. Esta capa de nitruro también ayuda a suprimir la descomposición de GaAs. En los crecimientos de c-GaN realizados a lo largo de este trabajo, se depositó una capa colchón de GaAs de 100 nm de espesor nominal previo al crecimiento de GaN.

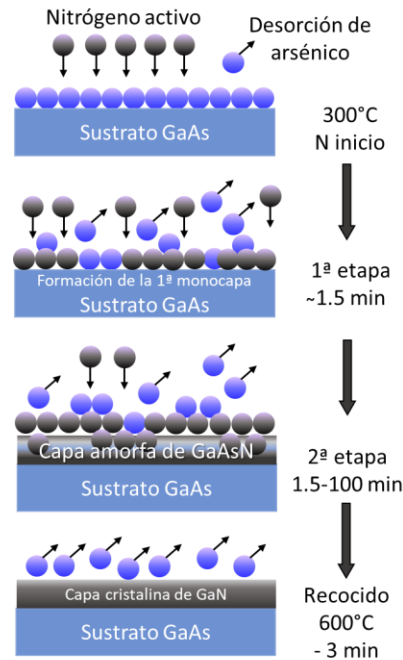


Figura 2.4. Diagrama esquemático que muestra el modelo para la nitruración de GaAs(100).

Se han publicado pocos estudios sobre el efecto de la desorientación del sustrato en el crecimiento de c-GaN sobre GaAs (100). [[7], [10], [24]–[28]]. Kikuchi et al. [24] obtuvieron resultados contrarios a los informados al crecer c-GaN sobre sustratos de GaAs(100) sin nitruración, encontrando efectos de la desorientación del sustrato en las capas de GaN. Reportan crecimientos de c-GaN para sustratos desorientados de GaAs(100) hacia [011] de 0°(sin desorientación), 7° y 15° donde obtienen una disminución en la densidad de defectos para la desorientación de 15° y una mayor para la desorientación de 54.4° hacia (111)A. Obtienen además, superficies poco rugosas bajo una alta relación en los flujos del haz V/III. Nagayama et al. [28] estudiaron la dependencia de la desorientación del sustrato y la inclusión de la fase hexagonal en GaN mediante la técnica MOCVD (epitaxia metalorgánica en fase de vapor). Observaron que la muestra crecida en la superficie desorientada de GaAs(001) hacia $[1\bar{1}0]$ muestra un crecimiento en la fase hexagonal en la cara $(1\bar{1}1)$, mientras que esta se eliminó para la cara $(\bar{1}11)$. Proponen entonces, que la generación de fase hexagonal puede eliminarse cuando se reduce la exposición de las caras $(1\bar{1}1)$ o $(\bar{1}11)$ al daño térmico de la superficie del sustrato con una capa amortiguadora de GaN crecido a baja temperatura en GaAs(001) desorientado en 2°. Otros grupos de investigación como el de Yang et al., [374] han obtenido películas de GaN epitaxiales en fase cúbica principalmente (con baja calidad FWHM 4.8°). Sin embargo, la superficie de GaAs (001) desorientada 2° produjo una película delgada de GaN con presencia de ambas fases dependiendo de las condiciones de crecimiento de la epitaxia por haces moleculares.

En general, los estudios realizados sobre el crecimiento epitaxial de GaN en sustratos desorientados de GaAs (100) son en su mayoría estudios con desorientaciones de sustrato

muy pequeñas o bajas. De esto, la importancia que brinda el estudio realizado en este trabajo.

2.4 Pozos cuánticos semiconductores

Un sistema cuántico confinado también llamado sistema de baja dimensionalidad, es cualquier sistema cuántico en el cual los portadores (electrones, átomos, excitones, etc.) son libres de moverse solamente en dos, una o ninguna de las tres direcciones espaciales. Estos sistemas cuánticos pueden ser reales o ideales (no se considera el cambio de la masa de los portadores al pasar de un material a otro en la interfase o frontera de la heteroestructura), y en la dirección del confinamiento las dimensiones espaciales son del orden de la longitud de onda de de Broglie de los portadores, cuyo movimiento está cuantizado, a estas dimensiones se les conoce como *escala cuántica*.

Existen diversas formas de clasificación de las nanoestructuras o materiales nanoestructurados; la más universal es considerando el número de direcciones en las que las partículas o portadores pueden moverse libremente. Si se confina en una dirección se tendrá una estructura bidimensional (2D), llamada pozo cuántico. Confinando dos direcciones se obtiene una estructura unidimensional (1D), hilo cuántico, y confinando en las tres direcciones una estructura cero dimensional (0D), punto cuántico. Esta diferencia en el confinamiento da lugar a grandes diferencias en la densidad de estados. La densidad de estados representa el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía.

Para el caso de un pozo cuántico semiconductor (QW) que es una estructura en la cual el movimiento del electrón es confinado en la dirección de crecimiento, usualmente referida al eje z , permaneciendo la partícula en el plano xy . La energía cinética de los portadores de carga es cuantizada a causa del confinamiento de su movimiento a lo largo del eje z . Sin embargo, el movimiento de los portadores en el plano xy no está restringido, por lo que la energía cinética puede tomar valores continuos. Cuando un electrón es excitado, deja la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. Esto crea un estado vacío en la banda de valencia, comúnmente llamado hueco que puede ser descrito como una cuasipartícula con una masa efectiva y un momento cinético.

El ancho de banda de energía prohibida (o gap) es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, se representa por E_g . Está presente en aislantes y semiconductores. La tabla 2.2 muestra alguno de los parámetros como los anchos de banda de energía prohibida de algunos semiconductores empleados en este trabajo de investigación.

Tabla 2. 1. Algunas propiedades físicas características de los semiconductores empleados en este trabajo de investigación.

Parámetro	GaAs	c-GaN	c-InN
Grupo de simetría	F-43m	F-43m	F-43m
Constante de red [\AA]	5.65	4.52	4.98
Energía de enlace [kcalmol^{-1}]	47	96.8	85.1
Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6}$) [K^{-1}]	5.73	4.78	5.03
Energía de banda prohibida [eV]	1.42	3.2 a 300K	0.56

Los pozos cuánticos se usan en la fabricación de diodos láser, transistores de alta movilidad de electrones, fotodetectores infrarrojos, entre otras aplicaciones. Cuando en la barrera de potencial se introducen impurezas donadoras, los electrones se desplazan a los niveles de menor energía del pozo cuántico formando un gas de electrones en dos dimensiones (2DEG). Este plasma cuasi bidimensional tiene propiedades interesantes a bajas temperaturas. Entre estas propiedades el efecto Hall cuántico, que consiste en la cuantización de la conductividad Hall simbolizada por la letra σ , en múltiplos enteros de un cuanto fundamental de conductividad e^2/h , donde e es la carga del electrón y h es la constante de Planck, es decir, la conductividad Hall está dada por la relación $\sigma = \nu e^2/h$ donde ν toma valores enteros ($\nu = 1, 2, 3, \dots$) y que se observa en campos magnéticos elevados. De manera análoga, las impurezas aceptoras en la barrera de un pozo cuántico (QW) pueden llevar a la formación de un gas de huecos y electrones.

En la práctica un pozo cuántico se puede obtener cuando se coloca una película de un semiconductor (por ejemplo, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) denominado pozo cuántico, entre dos semiconductores de ancho de banda de energía prohibida mayor (por ejemplo, GaN) denominado barreras, como se puede apreciar en la figura 2.5.

En aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos la aleación InGaN es usada en la región activa para la emisión de luz visible.

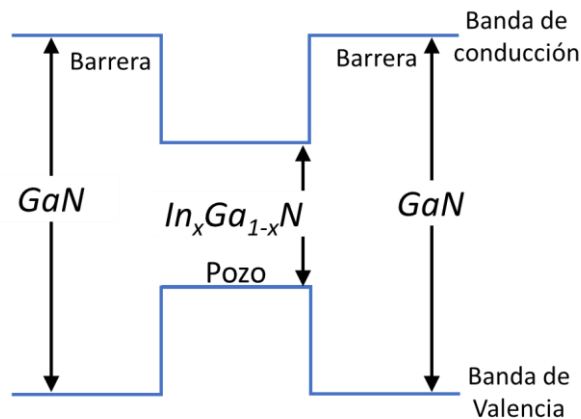


Figura 2.5. Estructura de bandas del pozo cuántico de GaN/ In_xGa_{1-x}N.

Sin embargo, debido al desacople de red entre el GaN y el InN (11%) y la diferencia de energía de enlace entre el GaN y el InN, se presentan fenómenos en InGaN que vuelven difícil el crecimiento de esta estructura con una buena calidad cristalina. Aleaciones con más de 30% de indio dan lugar al efecto Stark confinado que reduce la eficiencia de recombinación radiativa dificultando la emisión de luz de longitudes de onda mayores a 500 nm. En general, el crecimiento de capas de InGaN con suficiente calidad cristalina es mucho más difícil que el de GaN. La alta presión de vapor de nitrógeno sobre InN da como resultado una pequeña tasa de incorporación de indio (In) a las temperaturas que generalmente se usan para el crecimiento de GaN, los diagramas de fase calculados de InN/GaN [29]–[31] revelan que a temperaturas de crecimiento típicas de 600-800°C, existe una fuerte tendencia de las capas de InGaN a separarse en regiones de contenido variable de In. Por otro lado, las temperaturas más bajas, pueden conducir a una mala calidad del cristal, debido a la segregación de In en el frente de crecimiento. Por lo que, las dificultades de la incorporación de In en InGaN que reflejen fracciones molares razonables de In en las capas solo se pueden lograr a temperaturas de crecimiento menor a 650°C y con una relación de flujo de In/Ga suficientemente alto. Sin embargo, el frente de crecimiento rico en In no permite observar ninguna reconstrucción superficial mediante RHEED, lo que impide el control in situ del régimen de crecimiento. Por lo tanto, la epitaxia de haces moleculares (MBE) de las capas de c-InGaN con un contenido de In bien definido depende de la medición precisa del flujo de entrada y la temperatura del sustrato.

A pesar de ser más complicado sintetizar estas estructuras en fase cúbica, se han reportado trabajos en dicha fase. Taniyasu et al.[32] depositaron pozos cuánticos de c-InGaN sobre GaAs mediante MOVPE, los cuales emiten en la región violeta-azul. Chichibu et al. [33] obtuvieron emisiones en violeta, azul y verde con pozos cuánticos crecidos sobre 3C-SiC mediante MBE. Li et al.[34] mostraron emisiones en el verde realizando crecimientos también en sustratos de 3C-SiC mediante MBE. Stark et al. [35] crecieron por MOVPE (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*) pozos cuánticos de InGaN sobre silicio con surcos en

forma de V y obtuvieron emisiones en el verde. Se han estudiado distintas emisiones en heteroestructuras en fase cúbica, pero emisiones del azul al rojo aún no han sido reportadas.

En este trabajo de tesis se reporta el crecimiento y caracterización de pozos cuánticos de $In_xGa_{1-x}N$ con barreras de GaN , mediante la técnica de MBE. Tiene como objetivo principal, construir y estudiar una heteroestructura formada por tres pozos cuánticos de $InGaN$ y barreras de GaN en fase cúbica sobre un sustrato de $GaAs(100)$ desorientado por 10° .

Referencias

- [1] J. Y. Tsao, "Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy," in *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, Albuquerque, New Mexico, 1993, pp. 151–197.
- [2] E. H. C. Parker, *The technology and physics of molecular beam epitaxy*. London, England, 1985.
- [3] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, and L. Esaki, "Crystal orientation dependence of silicon doping in molecular beam epitaxial AlGaAs/GaAs heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 8, pp. 826–828, 1985, doi: 10.1063/1.95997.
- [4] T. Fukunaga, T. Takamori, and H. Nakashima, "Photoluminescence from AlGaAs-GaAs single quantum wells grown on variously oriented GaAs substrates by MBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 85–90, 1987, doi: 10.1016/0022-0248(87)90370-8.
- [5] P. N. Uppal, J. S. Ahearn, and D. P. Musser, "Molecular-beam-epitaxial growth of GaAs(331)," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 9, pp. 3766–3771, 1987, doi: 10.1063/1.339241.
- [6] L. Vina and W. I. Wang, "AlGaAs/GaAs(111) heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 1, pp. 36–37, 1986, doi: 10.1063/1.96753.
- [7] L. Däweritz and R. Hey, "Reconstruction and defect structure of vicinal GaAs(001) and Al_xGa_{1-x}As(001) surfaces during MBE growth," *Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 15–22, 1990, doi: 10.1016/0039-6028(90)90756-X.
- [8] S. Subbanna, H. Kroemer, and J. L. Merz, "Molecular-beam-epitaxial growth and selected properties of GaAs layers and GaAs/(Al,Ga)As superlattices with the (211) orientation," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 2, pp. 488–494, 1986, doi: 10.1063/1.336658.
- [9] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, "Crystal orientation dependence of silicon autocompensation in molecular beam epitaxial gallium arsenide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 10, pp. 947–949, 1982, doi: 10.1063/1.93345.
- [10] W. J. Strite, S. , Ruan, J., Li, Z., Salvador, A., Chen, H., Smith, David J., Choyke, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 4, p. 1924, 1991, doi: 10.1116/1.585381.
- [11] J. S. Song *et al.*, "High external emission efficiency in intentionally ordered GaInP/GaAs structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 5, 2009, doi: 10.1063/1.3077013.
- [12] M. D. Pashley, K. W. Haberern, and J. M. Gaines, "Scanning tunneling microscopy

- comparison of GaAs(001) vicinal surfaces grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 4, pp. 406–408, 1991, doi: 10.1063/1.104649.
- [13] S. A. Chalmers, "A reflection high-energy electron diffraction study of (100) GaAs vicinal surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 7, no. 6, p. 1357, 1989, doi: 10.1116/1.584538.
- [14] P. R. Pukite, G. S. Petrich, S. Batra, and P. I. Cohen, "The meandering of steps on GaAs(100)," *J. Cryst. Growth*, vol. 95, no. 1–4, pp. 269–272, 1989, doi: 10.1016/0022-0248(89)90399-0.
- [15] E. J. Heller, Z. Y. Zhang, and M. G. Lagally, "Step and kink energetics on GaAs(001)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 5, pp. 743–746, 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.743.
- [16] X. Tan, M. Weyland, Y. Chen, T. Williams, P. N. H. Nakashima, and L. Bourgeois, "Growth of faceted, monolayer-coated nanovoids in aluminium," *Acta Mater.*, vol. 206, p. 116594, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.116594.
- [17] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, "Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1509, no. 1995, p. 1509, 1995, doi: 10.1063/1.113671.
- [18] O. Zsebök, J. V. Thordson, J. R. Gunnarsson, Q. X. Zhao, L. Ilver, and T. G. Andersson, "The effect of the first GaN monolayer on the nitridation damage of molecular beam epitaxy grown GaN on GaAs(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 7, pp. 3662–3667, 2001, doi: 10.1063/1.1345516.
- [19] H. Okumura *et al.*, "Growth and characterization of cubic GaN," *J. Cryst. Growth*, vol. 178, no. 1–2, pp. 113–133, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(97)00084-5.
- [20] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, and K. H. Ploog, "Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on (001) GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 5, pp. 583–585, 1997, doi: 10.1063/1.118281.
- [21] H. Okumura, H. Hamaguchi, G. Feuillet, Y. Ishida, and S. Yoshida, "Arsenic surfactant effects and arsenic mediated molecular beam epitaxial growth for cubic GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 23, pp. 3056–3058, 1998, doi: 10.1063/1.121539.
- [22] O. Brandt, H. Yang, A. Trampert, M. Wassermeier, and K. H. Ploog, "Optimized growth conditions for the epitaxial nucleation of β -GaN on GaAs(001) by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 4, pp. 473–475, 1997, doi: 10.1063/1.119583.
- [23] I. Aksenov, Y. Nakada, and H. Okumura, "Cite this article as," 1999.
- [24] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino, "Substrate nitridation effects on GaN grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy using RF-radical nitrogen source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 688–693, 1994, doi: 10.1143/JJAP.33.688.

- [25] K. Hata, A. Kawazu, T. Okano, T. Ueda, and M. Akiyama, "Observation of step bunching on vicinal GaAs(100) studied by scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 12, pp. 1625–1627, 1993, doi: 10.1063/1.110716.
- [26] T. Kikuchi, A. S. Somintac, O. Ariyada, M. Wada, and T. Ohachi, "Role of excited nitrogen species in the growth of GaN by RF-MBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 292, no. 2, pp. 221–226, 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.04.019.
- [27] D. C. Radulescu, G. W. Wicks, W. J. Schaff, A. R. Calawa, and L. F. Eastman, "Influence of substrate misorientation on defect and impurity incorporation in GaAs/AlGaAs heterostructures grown by molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 10, pp. 5115–5120, 1988, doi: 10.1063/1.340412.
- [28] A. Nagayama *et al.*, "Substrate misorientation dependence of the hexagonal phase inclusion in cubic GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 176, no. 1, pp. 513–517, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<513::AID-PSSA513>3.0.CO;2-Y.
- [29] I. H. Ho and G. B. Stringfellow, "Solid phase immiscibility in GaInN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 18, pp. 2701–2703, 1996, doi: 10.1063/1.117683.
- [30] T. Saito, Y. Arakawa, and T. In, "Atomic structure and phase stability of In," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 3, pp. 1701–1706, 1999.
- [31] L. Teles, J. Furthmüller, L. Scolfaro, J. Leite, and F. Bechstedt, "First-principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained and alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 4, pp. 2475–2485, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.2475.
- [32] Y. Taniyasu *et al.*, "Cubic InGaN/GaN double-heterostructure light emitting diodes grown on GaAs (001) substrates by MOVPE," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 180, no. 1, pp. 241–246, 2000, doi: 10.1002/1521-396X(200007)180:1<241::AID-PSSA241>3.0.CO;2-A.
- [33] S. F. Chichibu *et al.*, "Influence of InN mole fraction on the recombination processes of localized excitons in strained cubic In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 4, pp. 2051–2054, 2003, doi: 10.1063/1.1535746.
- [34] S. F. Li *et al.*, "Strong room temperature 510 nm emission from cubic InGaN/GaN multiple quantum wells," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 831, no. November, pp. 423–428, 2005, doi: 10.1557/proc-831-e8.15.
- [35] C. J. M. Stark, T. Detchprohm, S. C. Lee, Y. B. Jiang, S. R. J. Brueck, and C. Wetzel, "Green cubic GaInN/GaN light-emitting diode on microstructured silicon (100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 23, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1063/1.4841555.

CAPÍTULO 3

Crecimiento de películas semiconductoras de GaN por MBE y su caracterización

3.1 Introducción

El crecimiento epitaxial de los Nitruros del grupo III (GaN, AlN e InGaN), descrito en el capítulo 2, lleva consigo un proceso de optimización, en función de las propiedades del material medidas mediante diversas técnicas de caracterización, tanto estructurales, como ópticas y eléctricas. En este capítulo se describen las técnicas utilizadas en la tesis, con especial énfasis en la información que cada una de ellas aporta en el caso particular de los Nitruros del grupo III.

3.2 Epitaxia por Haces Moleculares

Las técnicas de crecimiento de materiales cristalinos han sido parte fundamental para el avance tecnológico en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Dentro de las técnicas más importantes se encuentra la *Epitaxia de haces moleculares* (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*). Esta técnica de crecimiento utiliza un sistema de Ultra Alto Vacío (UHV) para producir estructuras epitaxiales de alta calidad con control de espesores a nivel de monocapa (ML). Desde su introducción en la década de 1970 como una herramienta para el crecimiento de películas semiconductoras de alta pureza, la epitaxia por haces moleculares ha evolucionado a una de las técnicas más utilizadas para producir capas epitaxiales de metales, aislantes y superconductores, tanto para investigación como a nivel de producción industrial. [1]

El término epitaxia procede del griego *epi-* sobre y *taxis*-orden y significa “crecimiento de un mineral sobre otro de manera uniforme” refiriéndose al depósito de una sobrecapa cristalina sobre un sustrato cristalino.

El principio subyacente al crecimiento de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés) es relativamente simple:

Consiste esencialmente en átomos o grupos de átomos, que se producen al calentar una fuente sólida. Los cuales migran en un entorno de Ultra Alto Vacío (UHV) e inciden en una superficie de sustrato calentado a una temperatura nominal, donde pueden difundirse y eventualmente incorporarse a la película en crecimiento. A pesar de la simplicidad conceptual, se requiere un gran esfuerzo tecnológico y de investigación para producir

sistemas que produzcan la calidad deseada en términos de pureza de material, homogeneidad y control de interfaz.

3.2.1 El sistema MBE

En la figura 3.1 se presenta una fotografía del sistema de Epitaxia de haces moleculares (MBE) Riber C21 del Departamento de Física del CINVESTAV. En esta, se pueden identificar algunos componentes básicos como:

El sistema de vacío que consiste en una cámara de crecimiento de acero inoxidable a UHV, donde los sustratos se desorben antes del crecimiento, conectada a una cámara de análisis y esta a su vez a una cámara de introducción para transferir hacia y desde ahí el sustrato o muestra crecida. Todos los componentes de las cámaras deben ser capaces de resistir temperaturas de horneado de hasta 200°C durante períodos prolongados los cuales son necesarios para minimizar la desorción de las paredes internas.

El sistema de bombeo debe poder reducir eficientemente la incorporación de impurezas residuales al mínimo. EL sistema de bombeo generalmente consiste en bombas de iones, con sublimación auxiliar de Ti y bombas criogénicas para el bombeo de especies de gas específicas. Las razones de crecimiento en Epitaxia de Haces Moleculares típicas para semiconductores de tipo III-V son del orden de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ($\sim 1\text{ML}/\text{s}$), obtenidas para presiones parciales del grupo III de 10^{-6} Torr. Con densidades atómicas en el cristal de aproximadamente 10^{22} cm^{-3} [1].

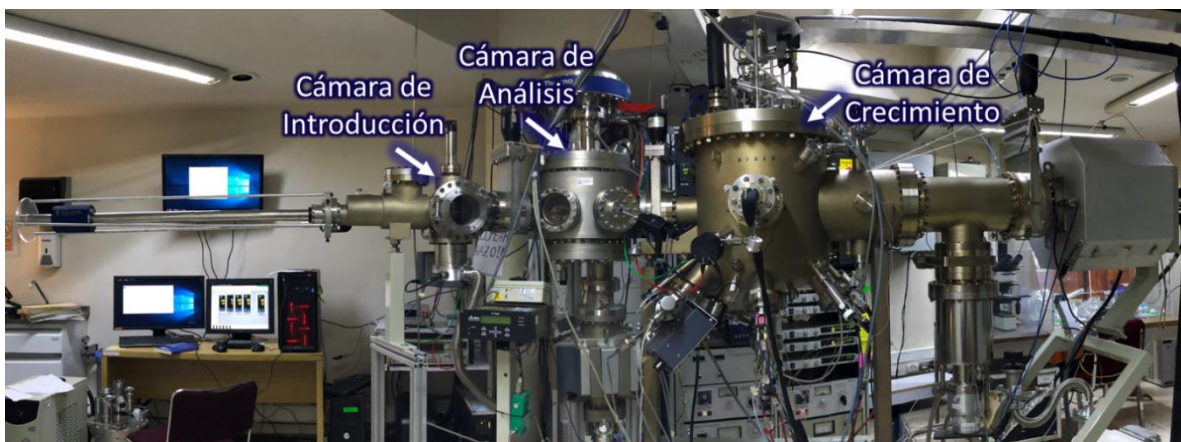


Figura 3.1. Sistema de Crecimiento de Epitaxia por Haces Moleculares.

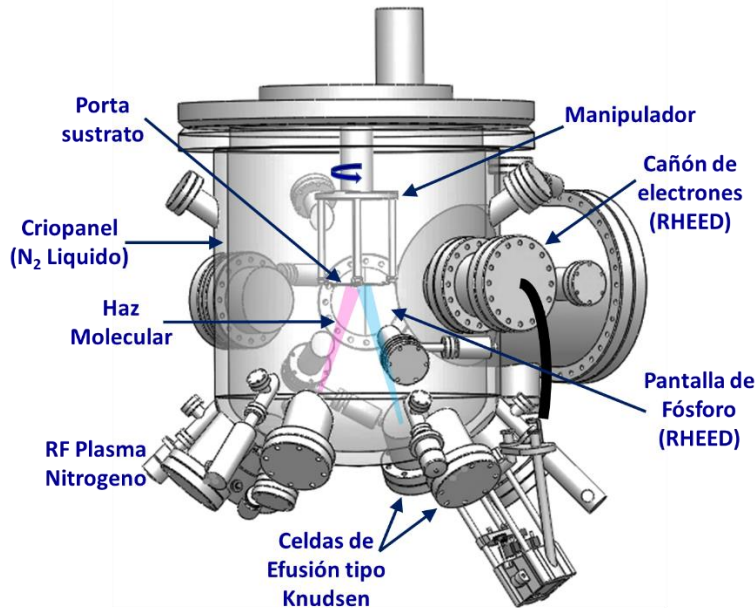


Figura 3.2. Esquema de la cámara de crecimiento de MBE.

El sistema cuenta con un criopanel para la circulación de N₂ líquido que rodea internamente tanto la pared de la cámara principal como los obturadores de las fuentes de elementos, figura 3.2. Estos evitan la reevaporación de material de otras partes que no sean las de las celdas de efusión calientes proporcionando, además, aislamiento térmico entre las diferentes celdas.

En el sistema de MBE, las celdas de efusión son los componentes clave, ya que deben proporcionar una excelente estabilidad térmica, uniformidad de flujo de los elementos atómicos que proveen y la pureza de estos. Además, son piezas fabricadas para soportar las temperaturas más altas (hasta 1400°C) durante los periodos más largos, por lo que es necesario tomar una cuidadosa elección de los elementos, materiales y geometría. Estas celdas se colocan en una brida fuente y se posicionan de manera que su geometría permita que el haz molecular producido quede centrado respecto al calentador del sustrato para optimizar la uniformidad del flujo. La geometría de la celda debe elegirse de manera que el flujo de material no se desplace apreciablemente a medida que se agota. En la figura 3.3 se muestra un dibujo esquemático de una celda de efusión tipo Knudsen, que asegura el equilibrio termodinámico entre la masa fundida y el vapor en la celda, algunas de las características principales son:

El crisol figura 3.3(1), generalmente fabricado de nitruro de boro pirolítico, puede tener forma cilíndrica o cónica con diferentes ángulos de disminución dependiendo del material a evaporar. Su tamaño es lo suficientemente grande para proporcionar el elemento por varios meses. El calentamiento es proporcionado por un filamento de Ta

(Tántalo) figura 3.3(2), mientras que múltiples láminas de Ta figura 3.3(3) proporcionan protección térmica a la celda.

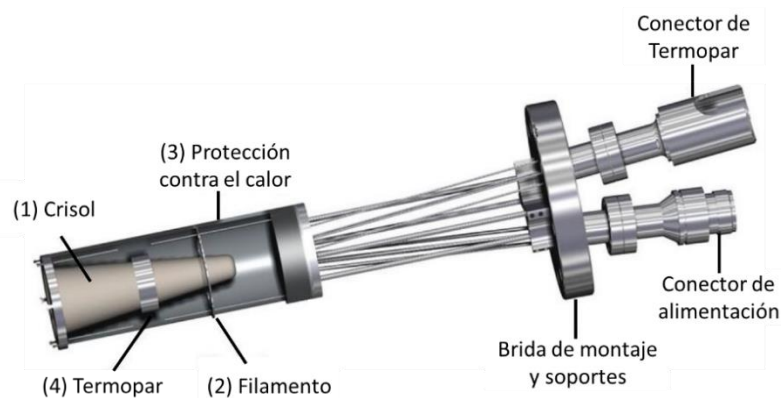


Figura 3.3. Esquema de una celda de efusión tipo Knudsen típica para MBE.

Un termopar figura 3.3(4), está ubicado en una posición apropiada para medir la temperatura del material, esta regulación de temperatura es proporcionada por un controlador PID (controlador proporcional, integral y derivativo) de alta precisión. Para activar el flujo este cuenta con un obturador mecánico o neumático, generalmente hecho de Ta o Mo, frente a la celda, este obturador puede estar controlado por un sistema automatizado operado mediante una computadora, lo cual proporciona ciclos de crecimiento reproducibles.

Por otra parte, el manipulador de sustrato es capaz de realizar una rotación azimutal continua alrededor de su eje para mejorar la uniformidad del crecimiento. El calentador detrás de la muestra está diseñado para maximizar la uniformidad de la temperatura, minimizar el consumo de energía y evitar la incorporación de impurezas en el "crecimiento". Frente al soporte del sustrato, se utiliza un medidor de ionización posicionado justo donde inciden los haces moleculares sobre el sustrato, que permite obtener una medición de presión molecular equivalente (BEP, de sus siglas en inglés *Beam Equivalent Pressure*), para la calibración de la intensidad del haz molecular.

Varias herramientas de análisis *in-situ* están disponibles en los sistemas de MBE. Una de las más importantes es la Difracción de Electrones de Alta Energía por reflexión (RHEED). Esta técnica emplea un haz de electrones de alta energía (hasta 20 KeV), dirigido a la superficie de la muestra con incidencia a ángulo rasante (1-5°), el haz que incide sobre la superficie de la capa sale dispersado coherentemente por los arreglos atómicos e interfiere sobre una pantalla de fósforo colocada simétricamente donde es mostrado el patrón de difracción generado.

La incidencia a haz rasante permite que el haz de electrones se disperse en las primeras capas atómicas, proporcionando un patrón de difracción sensible a la superficie del cristal (frente de crecimiento).

Un analizador de gas residual cuadrupolo (RGA, de sus siglas en inglés Residual Gas Analyzer) es un complemento esencial para los medidores de presión por ionización, ya que los espectros RGA proporcionan información de posibles fugas de vacío por gases o aire, dan una medida de la limpieza del sistema y detectan las impurezas que se originan, por ejemplo, durante un horneado insuficiente del sistema, de un bombeo ineficiente, o del calentamiento de las fuentes de los materiales.

La línea de N_2 y la fuente de plasma. El N_2 es una molécula muy poco reactiva. Para producir N atómico, a partir de N_2 , el sistema emplea una fuente de radiofrecuencia (rf) que consiste en una cavidad provista de un acoplamiento resonante L-C, donde se introduce N_2 ultrapuro (99.9999 %) y se le suministra potencia de radiofrecuencia por medio de una fuente de alimentación externa. La cantidad de N activo en el interior de la fuente de rf se controla mediante la emisión 746.8 nm, característica de la transición $3s^4P-3p^4S$ del N atómico, detectada por un fotodiodo. El uso de fuentes de rf para producir N activo en los reactores MBE dedicados al crecimiento de III-N fue propuesto por Hoke et al.,[2] a principios de los años noventa, quienes denominaron a esta técnica “epitaxia de haces moleculares asistida por plasma (PA-MBE)”. Como se muestra en la figura 3.4, el N_2 proveniente del tanque, antes de alcanzar la fuente de rf, pasa por un filtro de partículas, y posteriormente por un controlador de flujo (MFC) que fija y estabiliza el flujo de N_2 . A la salida del MFC un filtro/catalizador calefactado aumenta la pureza del N_2 .

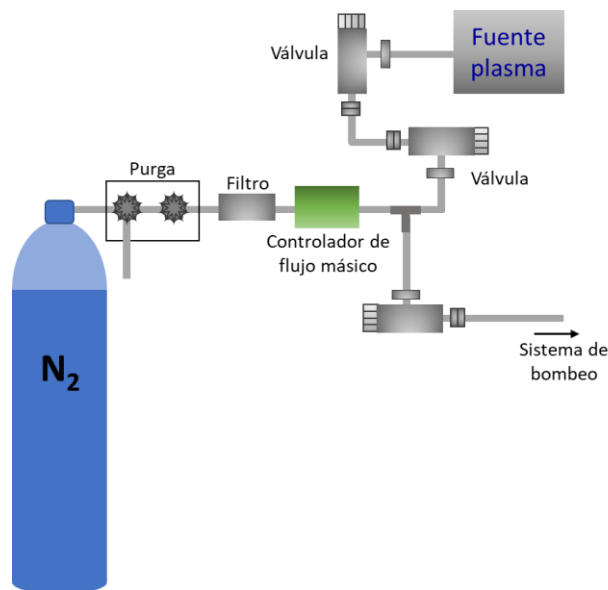


Figura 3.4. Esquema de la línea de N_2 empleado en los sistemas PA-MBE para el crecimiento de III-N.

3.2.2 Modos de crecimiento por MBE

A diferencia de otras técnicas de crecimiento epitaxial, como las epitaxias en fase líquida (LPE) y en fase vapor (CVD), el crecimiento por MBE se caracteriza por proceder lejos del equilibrio termodinámico, estando gobernado por la cinética de los procesos resultantes de la interacción entre los haces moleculares y la superficie del sustrato.

Dependiendo de las interacciones entre los átomos que formarán el cristal y de la interacción de éstos con el sustrato, se distinguen tres modos de crecimiento (figura 3.5). El modo capa a capa o Frank-van der Merwe, cuando la interacción entre átomos es menor que la de los átomos con el sustrato. Por esta razón, los átomos tienden a condensar sobre el sustrato formando monocapas [figura 3.6(a)]. Este modo es característico del crecimiento homoepitaxial de semiconductores.

El modo de crecimiento capa más islas o Stranski-Krastanov, es una situación intermedia. Tras formarse una primera monocapa, el material tiende a crecer formando islas 3D [figura 3.5(b)]. Esta transición suele emplearse para crecer, de manera auto ensamblada, puntos cuánticos (QD) en semiconductores.

Finalmente, el modo por islas o Volmer-Weber, cuando la interacción entre átomos es más fuerte que la de los átomos con el sustrato. Bajo estas condiciones, el material comienza a crecer formando islas tridimensionales (3D), cuya eventual coalescencia da lugar a la formación de la capa [figura 3.6(c)]. Este modo es característico del crecimiento heteroepitaxial de muchos metales y semiconductores

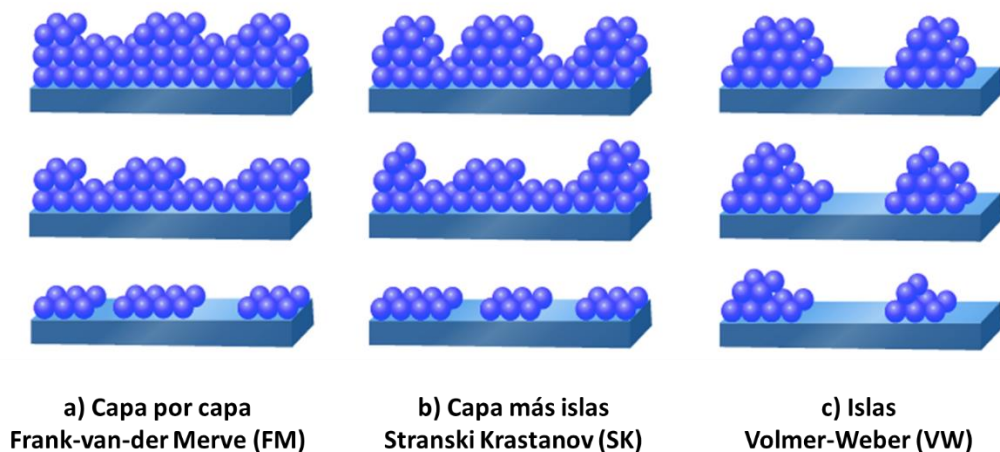


Figura 3.5 Modos de crecimiento por MBE

Los mecanismos de crecimiento que intervienen en la superficie del sustrato son fuertemente dependientes de la temperatura, velocidad de crecimiento y relajación de partículas del elemento del grupo III respecto a las del grupo V que inciden en la superficie del sustrato en la unidad de tiempo. Dichos mecanismos se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Adsorción de las partículas incidentes.
- Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- Incorporación de los átomos adsorbidos a la red cristalina del sustrato o de la capa anteriormente crecida.
- Desorción térmica de las especies no incorporadas a la red cristalina.

En la figura 3.6 se muestran algunos de estos procesos: la difusión molecular, la incorporación al cristal, la disociación y la desorción para un sustrato nominal o sin desorientación y para un sustrato vecinal o desorientado.

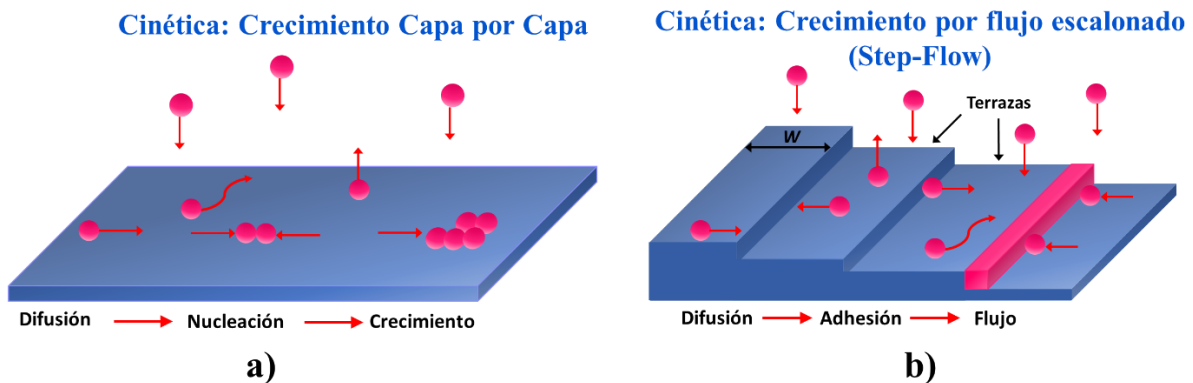


Figura 3.6 a) Cinética del crecimiento *Capa por Capa* en un sustrato nominal u orientado, b) Cinética del crecimiento por *flujo escalonado* en un sustrato desorientado o vecinal.

3.2.2.1 Crecimiento en superficies vecinales

Por definición, el crecimiento epitaxial es un proceso dinámico. Por lo que en el estudio de todo proceso de crecimiento se hace necesario una consideración de tipo cinético que complemente el punto de vista termodinámico. Mientras la termodinámica explica el comportamiento de todo sistema físico en equilibrio, la cinética del crecimiento se puede caracterizar mediante los siguientes parámetros:

El tiempo medio de residencia de un átomo adsorbido en la superficie del sustrato. Corresponde a la duración entre la etapa de adsorción y de desorción. Se representa por la relación $\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT)$ donde E_A representa la energía de adsorción.

El coeficiente de difusión de la especie adsorbida, la cual rige la movilidad del átomo en la superficie. Su dependencia con la temperatura es $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ donde E_D representa la energía de desorción.

La longitud de difusión, que está ligada a los anteriores parámetros por la relación: $\lambda_D = \sqrt{2D\tau}$

Sobre toda superficie, existen sitios de adsorción de naturaleza diferente para los átomos incidentes. Estos sitios se definen cinéticamente por su energía de adsorción para cada átomo incidente y la frecuencia de salto de dicho átomo a otro lugar vecino. Las diferencias cinéticas conducen a la incorporación de los átomos en sitios preferenciales. En el caso de GaAs(100) desorientado, se ha comprobado experimentalmente que estos lugares preferenciales son los bordes de los escalones que surgen como consecuencia de la desorientación del sustrato. [3]

La teoría del BCF (Burton, Cabrera y Frank)[4] proporciona la base conceptual (en gran medida también la base matemática) para describir el crecimiento epitaxial en superficies ligeramente desorientadas (2° - 3°) a altas temperaturas y / o flujos bajos. Estas condiciones de crecimiento ocurren generalmente en el crecimiento de MBE, donde los adatoms son lo suficientemente móviles, en comparación con su probabilidad de encuentro para incorporarse directamente en los bordes de los escalones. En este régimen, el crecimiento se produce mediante el avance de los escalones a lo largo de las terrazas (el llamado modo de "flujo escalonado") Figura 3.7. Este modo de crecimiento tiene lugar básicamente si la distancia media entre escalones es inferior a la longitud de difusión de los átomos sobre la superficie nominal, es decir, si $w \ll \lambda_D$, donde w es la distancia media entre escalones, la incorporación de las especies sobre sitios preferenciales se verá favorecida, conduciendo al crecimiento por avance de los escalones sin formación intermedia de islas, manteniendo la "planaridad" de la superficie inicial. Esta posibilidad ha sido muy estudiada en el caso de GaAs(100) y ha permitido precisar el papel de los parámetros de crecimiento: aumentar la temperatura de crecimiento y disminuir la velocidad de crecimiento favorecen tal mecanismo, pues así se aumentan las longitudes de difusión de las especies incidentes. [5] De este modo, una elección adecuada de estos dos parámetros permitirá garantizar el crecimiento por flujo escalonado.

Bajo estas consideraciones, el uso de sustratos vecinales o desorientados para el crecimiento de materiales nanoestructurados (pozos cuánticos, puntos cuánticos, nanocolumnas) supondría una mejora en la calidad cristalina de los crecimientos, si la distancia media entre escalones es inferior a la longitud de difusión de los átomos sobre la

superficie permitiendo la incorporación de las especies sobre los bordes de los escalones conduciendo al crecimiento por flujo escalonado. De esta forma, al tener una mayor densidad de estos sitios preferencias o bordes del escalón (centros de nucleación) la probabilidad de que ocurra este tipo crecimiento aumenta. En este sentido, se ha propuesto para el crecimiento de los materiales III-N, el uso de un sustrato altamente desorientado con anchos medios de las terrazas mucho menor a uno de baja desorientación, donde se tendrá una mayor densidad lineal de los escalones sobre la superficie por centímetro que favorecerá el crecimiento por corrimiento del escalón. Para el caso del sustrato de GaAs(100) desorientado 10° se tiene un ancho medio de la terraza (w) de aproximadamente 1.6 nm , que es mucho menor que la longitud de difusión del Ga de $1.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (a 580°C con flujo de As de 1.0 ML/s) [6], por lo que se espera que el crecimiento por flujo escalonado ocurra, mejorando las propiedades físicas del crecimiento en fase cúbica.

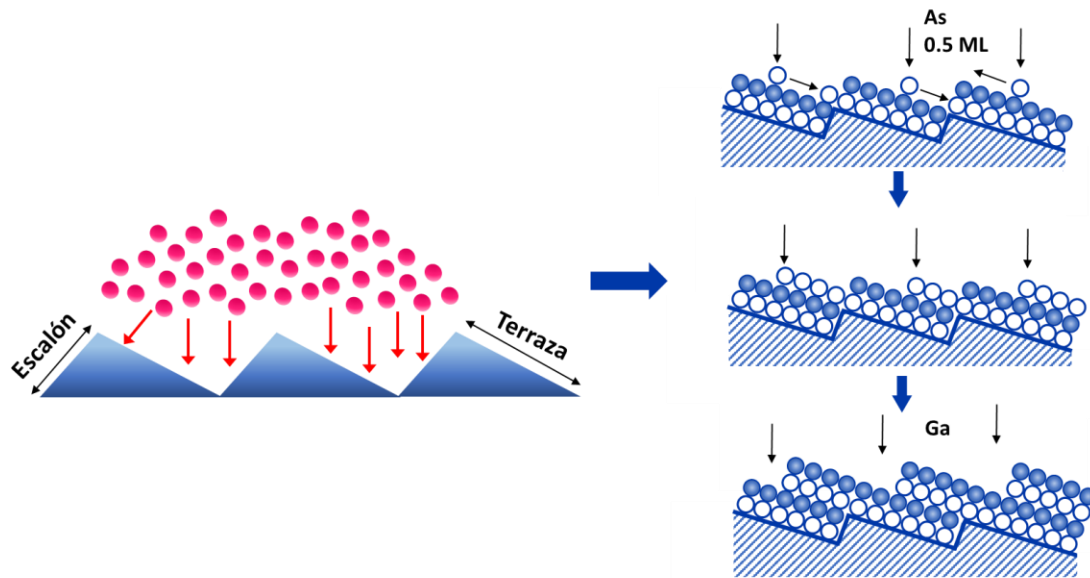


Figura 3.7 Crecimiento por flujo escalonado “Step-flow” en un sustrato desorientado.[7]

Además, se ha observado que bajo algunas condiciones de crecimiento en sustratos desorientados se pueden formar superescalones con alturas del escalón de aproximadamente 20 monocapas. Los cuales se producen al fusionarse varios escalones monoatómicos a medida que el crecimiento avanza, este fenómeno conocido como “agrupamiento de escalones o step bunching”[8], se describe esquemáticamente en la figura 3.8. En este proceso, los adátomos del grupo III que llegan a las terrazas podrían ser capturados por sitios en los escalones hacia arriba o hacia abajo figura 3.8 a). El efecto de *step bunching* ocurre cuando la tasa de incorporación de adátomos del grupo III por los sitios escalonados hacia abajo es más alta que la tasa de incorporación de los dirigidos hacia

arriba del escalón figura 3.8 b). [9] Este comportamiento de *step bunching* se ha investigado exhaustivamente para varios sistemas de materiales, incluidos GaAs/AlGaAs, InGaAs/GaAs e InGaAs/InP, tanto por MOVPE como por MBE en las tres superficies básicas de índice bajo: 001, 110 y 111. [8], [10]–[12] Se encontró que el ancho de la terraza de los escalones multiatómicos, con un valor promedio del orden de 100 nm, estaba determinado principalmente por los parámetros de crecimiento, especialmente el espesor, y menos dependiente del ángulo de desorientación del sustrato vecinal. [8], [9], [13]

La altura del escalón multiatómico, por otro lado, depende en gran medida del ángulo de desorientación y podría controlarse fácilmente en el rango de 10 nm. [75] Por lo tanto, los bordes de los escalones multiatómicos proporcionan una plantilla prometedora para el crecimiento de estructuras unidimensionales tales como alambres cuánticos (QWR) figura 3.8 c). Sin embargo, para los crecimientos realizados en este trabajo de investigación, este tipo de crecimiento no es deseable ya que generaría la formación de rugosidades o inhomogeneidades sobre la superficie crecida.

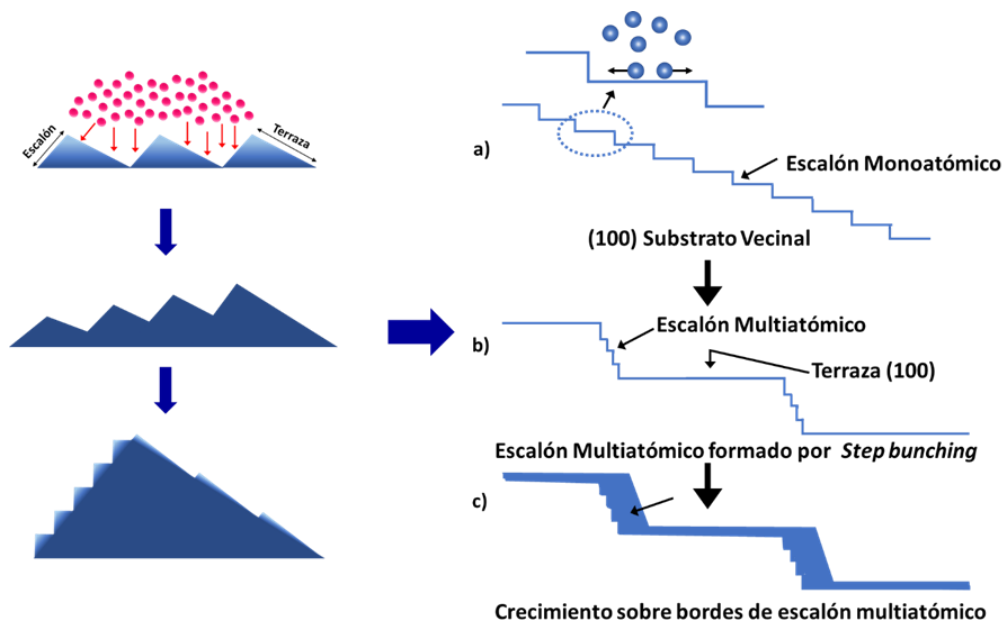


Figura 3.8. Ilustración esquemática de (a) y (b) los procesos de formación de escalones multiatómicos en un sustrato vecinal (100) y (c) posible aplicación como alambres cuánticos (QWR) formados en los bordes de escalones multiatómicos.

3.3 Técnicas de caracterización aplicadas a los Nitruros del grupo III

El crecimiento epitaxial de los Nitruros del grupo III (GaN, AlGaN y InGaN), descrito en los capítulos 4 y 5, lleva consigo un proceso de optimización, en función de las propiedades del material medidas a través de diversas técnicas de caracterización, tanto estructurales, como ópticas y eléctricas. Por lo que, en esta sección se describen las técnicas utilizadas para el estudio de los crecimientos de los nitruros del grupo III realizados en este trabajo de investigación.

3.3.1 Difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED)

Esta técnica constituye una de las herramientas más comunes y útiles dentro de los sistemas de crecimiento epitaxial MBE. En ella, un haz de electrones de alta energía (10-50 keV) incide rasantemente ($1-5^\circ$) sobre la superficie de la capa. Los electrones que son dispersados elásticamente forman un patrón de difracción, el cual es recogido en una pantalla fluorescente enfrentada a 180° del cañón de electrones (figura 3.9). Debido al bajo ángulo de incidencia, la profundidad de penetración de los electrones se ve reducida a las primeras monocapas, obteniéndose información sobre la morfología de la superficie del cristal (frente de crecimiento). Para el caso particular del crecimiento por MBE, la geometría del sistema de RHEED, con el haz de electrones perpendicular a los haces moleculares de las celdas de efusión, permite su utilización durante el crecimiento de la capa, constituyendo una técnica de caracterización *in-situ* en tiempo real de gran importancia. De esta forma, cambios en los patrones de difracción durante un crecimiento pueden ser identificados instantáneamente, lo que permite realizar posibles ajustes de los parámetros del crecimiento para corregir dicho cambio. De manera rutinaria, la técnica de RHEED se utiliza en los sistemas de MBE para varios fines como:

- Verificar la limpieza y desorción del óxido nativo presente en la superficie del sustrato antes de comenzar el crecimiento.
- Controlar las etapas iniciales del crecimiento.
- Observar cambios en la morfología superficial cuando se crecen heteroestructuras o cuando se modifican algunos de los parámetros del crecimiento (flujo de los elementos, temperatura de crecimiento) intencionalmente durante el crecimiento.
- Mantener un régimen de crecimiento bidimensional.

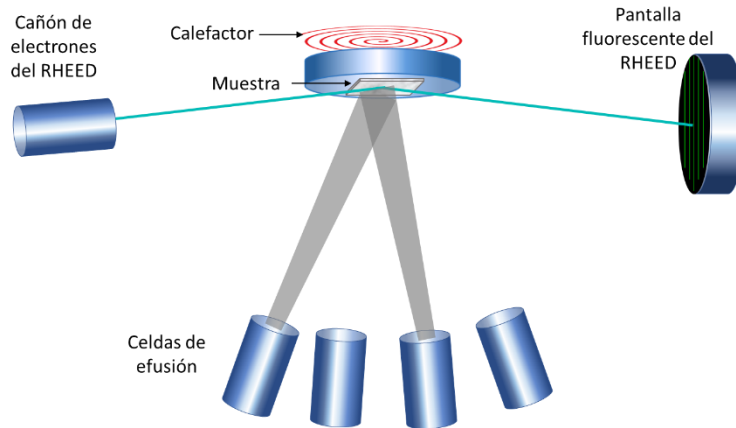


Figura 3.9 Esquema del sistema de RHEED dentro de un equipo de MBE.

Dado que la red recíproca de una estructura bidimensional consiste en una distribución periódica de líneas en la dirección normal al plano que la contiene, el diagrama de difracción de RHEED de una superficie perfecta y plana será una distribución de puntos de difracción bien definidos, dispuestos a lo largo de un semicírculo que resultan de la intersección de la esfera de Ewald con los segmentos de la red recíproca. En la práctica, ni la superficie del cristal ni la resolución instrumental son perfectas, obteniéndose un ensanchamiento de estos puntos de difracción que dan lugar a un diagrama de difracción de barras paralelas como se muestra en la figura 3.10.

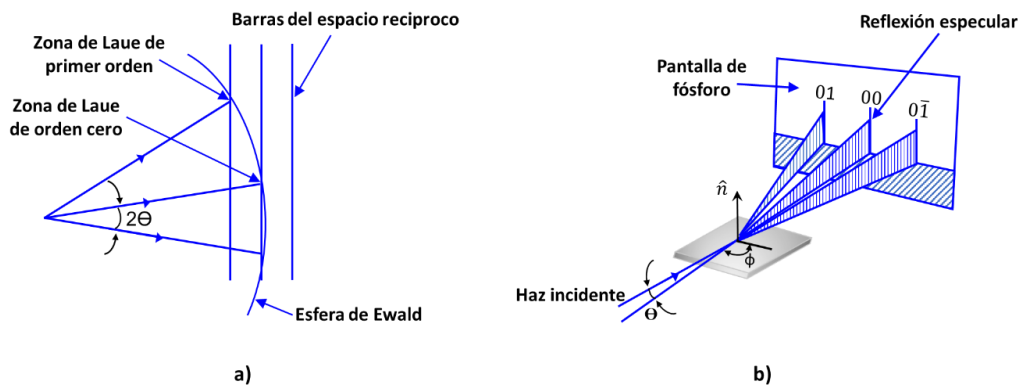


Figura. 3.10. a) Construcción de la esfera de Ewald para una red recíproca bidimensional (vista lateral). b) Geometría RHEED y formación de un patrón de difracción. [14]

La forma e intensidad de los patrones de difracción depende de la forma y distribución de los centros dispersores existentes en la superficie del cristal. De esta manera, los diagramas de RHEED aportan información cualitativa sobre la cristalinidad y topología de la capa crecida.

Si se tiene una superficie rugosa se produce entonces una difracción del haz de electrones en tres dimensiones, dando lugar a un patrón de difracción formado por puntos aislados (denominado normalmente *spotty*). Si la superficie es plana esta se considera como una estructura bidimensional y da lugar a un diagrama de difracción de barras finas (*streaky*). Así, la sensibilidad del RHEED a la rugosidad de la superficie permite determinar el modo de crecimiento.

En la figura 3.11, se muestra un patrón de difracción típico, tomado en dos azimuts perpendiculares de una superficie plana de GaAs (100) crecida epitaxialmente. Se puede notar que la intensidad de las líneas alrededor de la reflexión especular (punto más brillante) es periódica en ambos azimuts, con una periodicidad 2x (izquierda [110]) o 4x (derecha [010]). Esta modulación es causada por la reconstrucción de la superficie debido a la interrupción de la simetría del cristal, los átomos en las capas superiores se reorganizan de manera que minimizan su energía libre, asumiendo una periodicidad en el plano diferente a la del bulto. El tipo de reconstrucción depende críticamente del material, la orientación cristalográfica de la superficie y su terminación química (que a su vez es una función de la temperatura de la muestra y la composición de la fase gaseosa). El patrón de difracción de RHEED consiste, por lo tanto, en líneas principales con periodicidad de la red en bulto (debido a la penetración del haz en las primeras capas atómicas), intercaladas por líneas más débiles relacionadas con la superficie o capas superiores. Por lo tanto, RHEED puede proporcionar información fundamental sobre la geometría y química de la superficie, tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

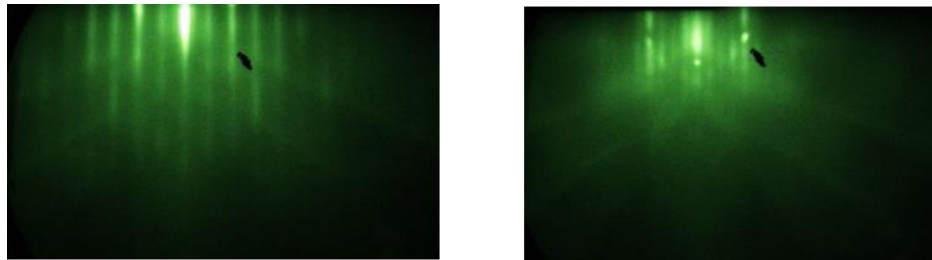


Figura 3.11. Patrones de difracción 2x (izquierda, dirección [110]) y 4x (derecha, [010]) de una superficie de GaAs (100).

En el caso de las superficies vecinales, conformadas por una serie de planos de bajo índice separados por escalones atómicos o multiatómicos. La técnica RHEED permite observar la superficie en epitaxia, en este caso conformada por escalones que pueden mejorar la cristalinidad del material al proporcionar una plantilla para el crecimiento que minimiza las fallas de apilamiento[15] y que también pueden proporcionar una pared contra la cual se puede crecer alambres cuánticos como vimos en la sección 3.2.2.1.[16]

Suponiendo que los escalones de la superficie vecinal son del tipo periódico con un sólo sentido de escalón (hacia arriba o hacia abajo) como se muestra en la figura 3.12, es posible caracterizar el tamaño de escalón. Donde la periodicidad lateral L y la altura del escalón h se deducen de la separación horizontal de las líneas en forma de barras y de la longitud de estas normales a la superficie. La altura del escalón h en la figura 3.11(a) permite una descripción unificada de la altura de las estructuras de superficie observadas en este trabajo.

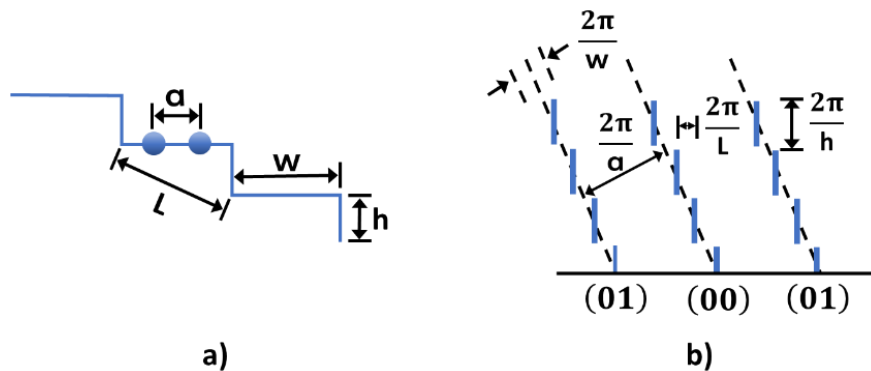


Figura 3.12. Estructura superficial periódica, (a) arreglo escalonado regular, (b) representación en el espacio recíproco.

3.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Esta técnica, basada en la fuerza de repulsión que se produce entre los átomos de la epicapa a estudiar y los de una punta de exploración al recorrer la superficie, aporta información sobre el perfil topográfico de la superficie de la muestra, con resoluciones de 1 \AA en la dirección z (normal a la superficie) y de $0.1 - 10 \text{ nm}$ en el plano $x-y$. De esta forma, se consigue medir como figura de mérito más importante: la rugosidad superficial, relacionándola con la calidad cristalina y las propiedades ópticas y eléctricas. Las medidas de AFM presentadas en esta tesis han sido realizadas con un microscopio *Veeco CP II* en modo contacto, del Departamento de Física. Además del microscopio, se empleó el software *WSxM* capaz de procesar la imagen y calcular valores promedios (*root mean square*, RMS) de la rugosidad de la capa. Dichos valores son los presentados en esta Tesis.

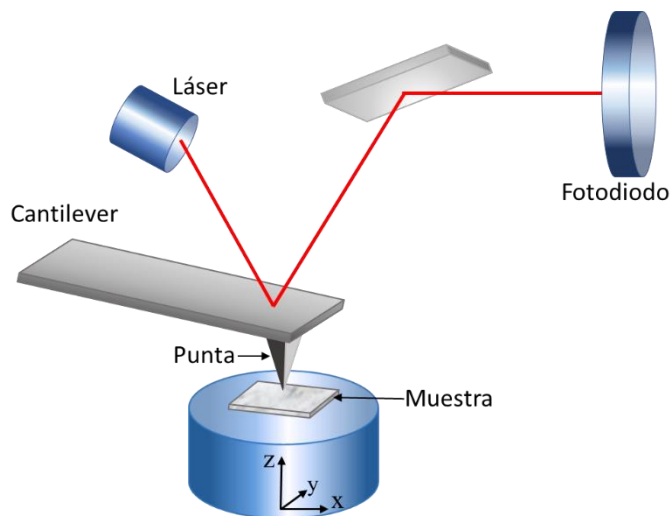


Figura 3.13 Esquema del sistema de AFM.

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica proporciona una valiosa información acerca de la calidad cristalina de las capas, y en particular de los tipos de defectos estructurales presentes en ellas. Las grandes diferencias en los parámetros de red y en los coeficientes de expansión térmica, existentes entre los sustratos empleados habitualmente y el GaN, generan una gran concentración de defectos estructurales que necesitan ser caracterizados.

Existen modalidades de microscopía de transmisión que permiten identificar los diferentes tipos de defectos.

Entre ellas, las más comunes son: la de visión planar (*plane view transmission electron Microscopy, PVTEM*), la de visión transversal (*cross-section transmission electron Microscopy, XTEM*) y la de alta resolución (*high resolution transmission electron Microscopy, HRTEM*). El PVTEM facilita el cálculo de la densidad de dislocaciones presente en una epicapa, mientras que el HRTEM aporta información sobre la calidad de las intercaras, defectos puntuales (vacantes, intersticiales). Con el XTEM se identifican los defectos extensos como son las dislocaciones, fallas de apilamiento, dominios invertidos y fronteras de grano.

Las medidas de TEM expuestas en esta Tesis han sido realizadas con un microscopio JEM-ARM200F del *Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica*.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) figura 3.14, está conformado por un cañón de electrones, que produce el haz de electrones, un sistema condensador, que enfoca el haz sobre el objeto, un sistema de generación de imágenes que consta de la lente del objetivo, la plataforma móvil de la muestra, las lentes intermedias y del proyector, que enfocan los electrones que pasan a través de la muestra para formar una imagen real muy amplia, y el sistema de registro de imágenes que convierte la imagen electrónica en una forma perceptible al ojo humano. El sistema de registro de imágenes generalmente consta de una pantalla fluorescente para ver y enfocar la imagen y una cámara digital para su registro permanente. Además, se requiere de un sistema de vacío, que consta de bombas y sus correspondientes manómetros, válvulas y fuentes de alimentación.

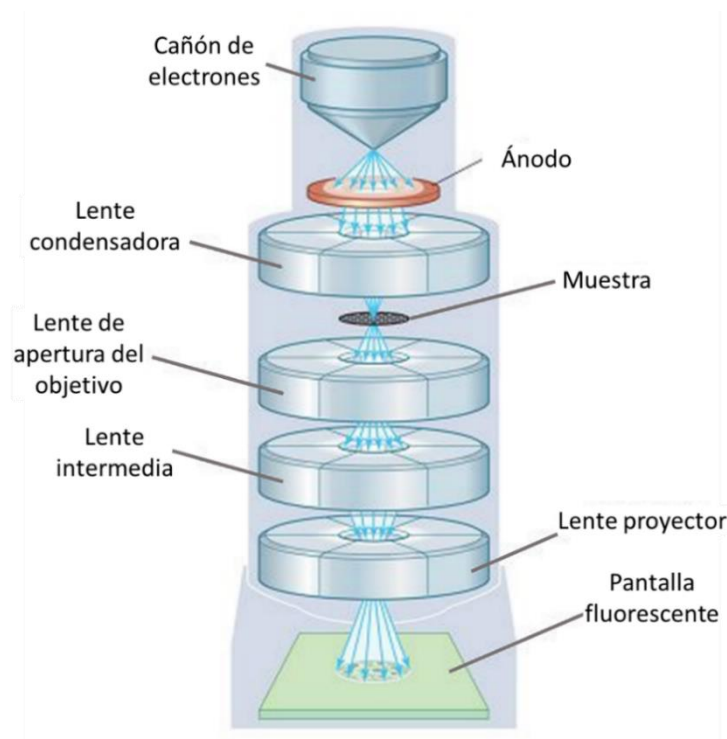


Figura 3.14 Esquema del sistema de TEM

3.3.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La necesidad de crecer sobre sustratos de GaAs generan un alto desajuste con los compuestos crecidos heteroepitaxialmente, tanto en el parámetro de red, como en los coeficientes de expansión térmica. Este hecho favorece la generación de un material con abundancia de defectos estructurales, afectando a su calidad cristalina. Para verificar dicha calidad, se ha empleado la técnica de Difracción de rayos-X (XRD).

Esta técnica permite medir, de un manera rápida y no destructiva, la periodicidad de planos de la red cristalina, y por lo tanto, el valor de la constante de red de la epicapa. Se puede obtener también información sobre variaciones en la orientación de los granos de un policristal y la composición química del material.

La técnica XRD consiste en explorar la estructura cristalina con una radiación de longitud de onda (λ) cercana al espaciamiento interatómico de la red cristalina, como se muestra en la figura 3.15. Los rayos X se generan bombardeando un metal (generalmente Cu) con electrones en un tubo al vacío.[17] Habitualmente se seleccionan rayos X monocromáticos, los cuales son dispersados por la nube de electrones que rodea a cada átomo del cristal, produciendo interferencia constructiva entre los rayos X dispersos cuando la diferencia de trayectoria AB ($n\lambda$) cumple con la ecuación 3.1 (Figura 3.15). Esta es la base de la ley de Bragg, la cual relaciona el espacio entre los “planos” de los átomos desde los que se produce la difracción (d) con el ángulo (θ) en el que el haz monocromático incidente debe explorar el plano para producir una interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia entre los planos difractantes (hkl) y θ el ángulo de incidencia de difracción de la radiación relativo a la normal de dichos planos, también llamado ángulo de Bragg.

Dicho ángulo de Bragg va siempre asociado con la familia de planos difractantes, denominándose reflexión (hkl).

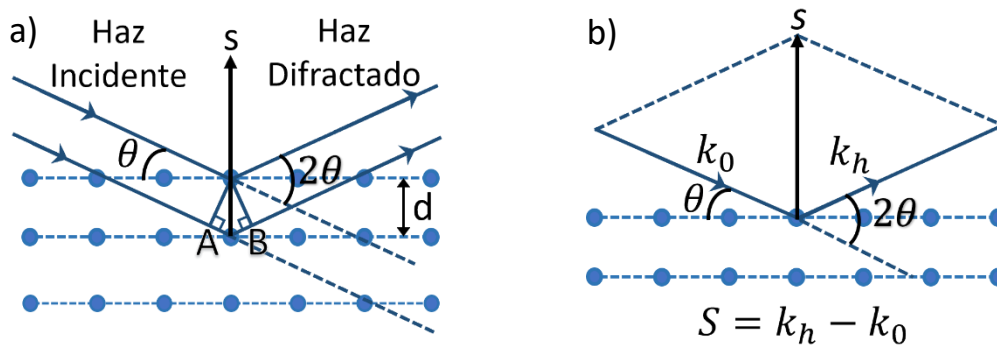


Figura 3.15. Esquema de difracción de rayos X; (a) ilustración de las condiciones requeridas para que ocurra la difracción de Bragg y (b) relación de los vectores incidente (k_0), difractado (k_n) y de dispersión (S) con respecto al cristal. Los planos de los átomos se indican mediante líneas punteadas; estas no son necesariamente paralelos a la superficie de la muestra.

Experimentalmente, se mide el ángulo 2θ . La estructura atómica actúa como una red de difracción, por lo que a medida que se mueve la muestra y / o el detector, se puede investigar una matriz 3D de máximos de difracción. Cada conjunto de planos cristalinos producirá un punto de difracción, estando las posiciones y formas de los puntos de difracción inversamente relacionadas con las distancias de los planos cristalinos y el tamaño de los cristallitos respectivamente. Los planos cristalinos están asociados con el espacio real y los puntos de difracción con el espacio recíproco; los últimos forman una red recíproca 3D.

La difracción también se puede ilustrar en el contexto de la red recíproca. Si los vectores de haz incidente (k_0) y difractado (k_h) forman ángulos apropiados con respecto a los planos del cristal, el vector de dispersión (S , igual a $k_h - k_0$) terminará en un punto de la red recíproca (figura 3.15 (b)). El vector de dispersión S es la "sonda" utilizada para investigar la red recíproca y su longitud se puede alterar cambiando el ángulo 2θ . La dirección u orientación de S se escanea cambiando ω , el ángulo en el que el haz incidente se encuentra con la superficie de la muestra.

Por lo tanto, puede ser útil pensar en la red recíproca como si estuviera "pegada" al cristal; si el cristal se mueve con respecto al haz incidente, también lo hace la red recíproca. Por lo tanto, podemos investigar diferentes áreas del espacio recíproco, en primer lugar, alterando la orientación del cristal y, en segundo lugar, cambiando la longitud de la sonda S cambiando los ángulos ω y 2θ .

A continuación, se describe un difractómetro elemental y las características que reúne la medición.

La figura 3.16 muestra un esquema de un difractómetro de rayos-X de alta resolución. Básicamente consta de los siguientes elementos:

- Un tubo de rayos X, que contiene en su interior un blanco de material metálico (normalmente cobre), que es bombardeado por un haz de electrones acelerados, generando la emisión de rayos X. El espectro emitido posee ciertas líneas de alta intensidad, características del material utilizado como blanco y de la tensión de aceleración. Para el caso del cobre, las líneas de emisión más intensas son el doblete $K_{\alpha_{1,2}}$, con una longitud de onda de 1.54056 \AA .
- Un condicionador del haz de rayos X, que elimina la divergencia angular, así como todos los componentes espectrales del haz, excepto la línea de emisión que interese (1.54056 \AA).
- Portamuestras, montado sobre un goniómetro que permiten alinear correctamente la muestra respecto al haz incidente, así como rotarla durante el proceso de medición.

- Detector, encargado de registrar la intensidad del haz difractado por la muestra. También posee un goniómetro que permite la alineación correcta y la posibilidad de girarlo durante la medida.

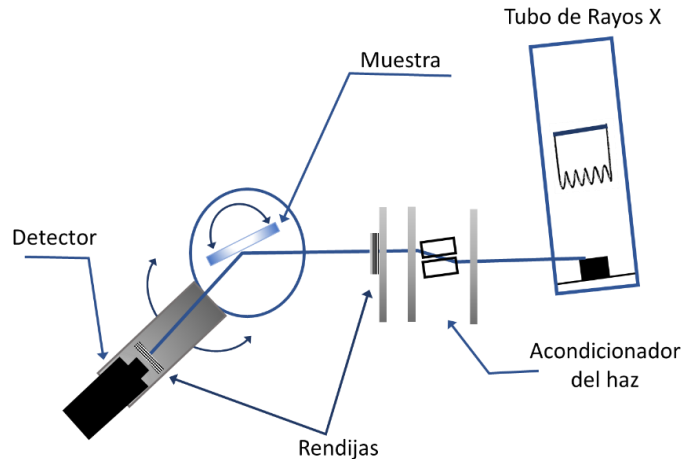


Figura 3.16 Esquema de un difractor de rayos-X de alta resolución.

Además de estos componentes, se pueden colocar distintas rendijas, con anchuras entre 0.5mm y 5 mm; tanto a la salida del acondicionador (para ajustar la sección del haz incidente al tamaño de la muestra), como a la entrada del detector (para disminuir el ruido o discernir entre distintas contribuciones de la medida).

Durante una medición, el ángulo de incidencia θ varía dentro de un determinado rango angular, y la intensidad difractada es registrada por el detector. La representación de esta medida, con el ángulo θ como abscisa y la intensidad difractada como ordenada, es lo que se denomina difractograma o perfil de difracción. Se definen dos tipos de configuraciones, dependiendo de si el detector permanece fijo (ω o *rocking curve*) ó si se mueve a la vez que la muestra ($\theta/2\theta$), y las cuales se describen a continuación.

- Medidas con el detector fijo (*rocking curve*). En este tipo de experimento, la muestra gira alrededor del ángulo de Bragg de la reflexión determinada, manteniendo el detector abierto (sin rendija) y fijo en la posición que da la máxima intensidad difractada. A este tipo de medida se le denomina tradicionalmente *rocking curve*. La información que se obtiene se puede entender mejor con la ayuda del esquema de la Figura 3.17, donde se representa una muestra de composición uniforme, pero que contiene dos regiones cristalinas (granos 1 y 2) ligeramente desorientados entre sí.

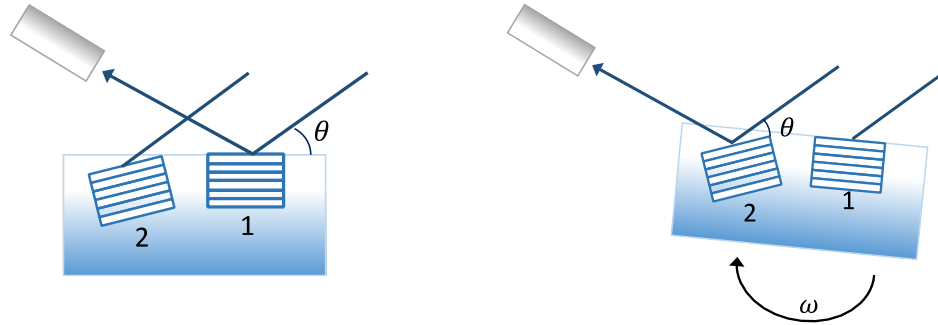


Figura 3.17 Medida con el detector fijo de una muestra con granos de igual composición desorientados entre sí.

Inicialmente, el sistema está alineado de forma que se cumple la condición de Bragg para el grano 1, registrándose una intensidad de haz difractado para un ángulo de incidencia igual a θ . Al girar la muestra de la forma indicada en el dibujo, dejará de existir el haz difractado hasta que el haz incidente vuelva a formar el ángulo de Bragg θ con el grano 2. De esta forma, las diferentes orientaciones que pueda contener la epicapa van formando el pico correspondiente al ángulo de Bragg cuya figura de mérito es el ancho a media altura (*Full Width at Half Maximum, FWHM*), de la gaussiana conformada por todas las reflexiones que aparecen alrededor del plano cristalino analizado. Mientras más ancho sea el pico, mayor desorientación existe. Esta configuración de medida es muy útil en materiales como el GaN, donde el grado de mosaicidad (desorientación de los microcristales) de la epicapa, determina la calidad cristalina. Si los vectores representantes de los planos difractantes son perpendiculares a la dirección de crecimiento de la epicapa se hablaba de reflexiones simétricas y si no, se denominan reflexiones asimétricas. La anchura de las reflexiones simétricas proporciona información sobre la inclinación (*tilt*) de los microcristales respecto a la dirección de crecimiento, mientras que las asimétricas indican el grado de giro (*twist*) de los microcristales en el plano de la capa. Por último, también se puede extraer información sobre el tipo de dislocación más abundante en la capa, ya que las dislocaciones ascendentes (*threading*), afectan levemente a la anchura de las reflexiones simétricas y fuertemente a las asimétricas.

- Medida con el detector móvil ($\theta/2\theta$). En esta configuración, tanto la muestra como el detector giran. Un desplazamiento angular de la muestra c va acompañado con un desplazamiento de $2(\Delta\theta)$ por el detector, de forma que siempre se mantenga el ángulo de Bragg. El dibujo de la Figura 3.18 representa una muestra formada por dos regiones con distinto parámetro de red (debido a la distinta composición ó un distinto nivel de strain). El haz incidente forma un ángulo θ_{B1} con los planos de la reflexión de la región 1, satisfaciendo la condición de Bragg y generando un haz difractado. Dicho haz será registrado por el detector si éste está situado en un

ángulo $2\theta_{B1}$ respecto al haz incidente, como muestra la Figura 3.18. Si ahora se rota la muestra una cantidad $\Delta\theta$, hasta que el haz incidente forme el ángulo de Bragg θ_{B2} con los planos de la reflexión de la región 2, habrá que desplazar el detector una cantidad $2(\Delta\theta)$ para que registre la intensidad de dicho haz difractado. Por medio de las reflexiones simétricas y asimétricas, mencionadas en el párrafo anterior, se pueden medir los parámetros de red a de la epicapa, permitiendo determinar el grado de deformación biaxial (tensil o compresiva) en un compuesto binario.

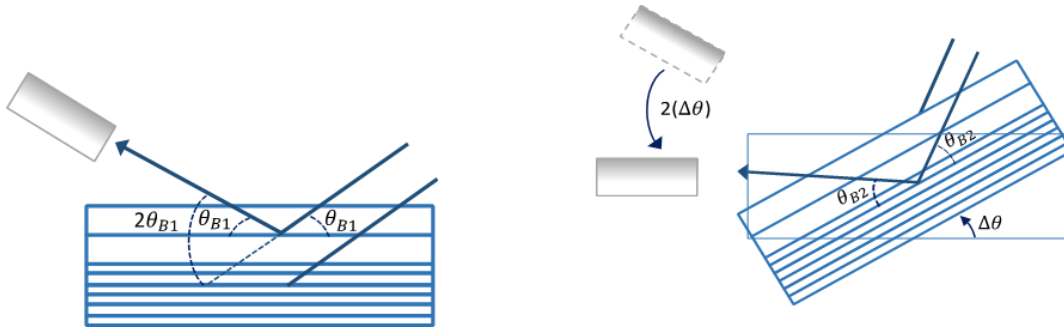


Figura 3.18 Medida con el detector móvil ($\theta/2\theta$) de una muestra con dos regiones con distintos parámetros de red.

El equipo utilizado para las mediciones de XRD en este trabajo se realizaron en un difractor modelo X'PERT PRO de la marca PANalytical del departamento de Ingeniería Eléctrica Sección de Electrónica del Estado Sólido del Cinvestav, el cual emplea un tubo de rayos-X con un ánodo de cobre ($Cu - k\alpha = 0.154 \text{ nm}$).

3.3.5 Fotoluminiscencia en Semiconductores (PL)

La fotoluminiscencia se refiere a la emisión de *radiación* que experimenta un material, resultado de la transición a un estado excitado por la irradiación con luz. La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización no destructiva, empleada para el análisis de propiedades extrínsecas e intrínsecas de semiconductores y de heteroestructuras cuánticas.

En esta técnica, el semiconductor es excitado con un haz de fotones monocromáticos (generalmente un láser) con suficiente energía para que sean absorbidos por el material, generándose pares electrón-hueco. Estos pares, después de termalizarse, terminan recombinándose, emitiendo otros fotones con energías relacionadas con el ancho de banda del material y con los niveles energéticos presentes en el *gap*. De esta manera, se obtiene información de la calidad óptica del material y de la presencia de defectos y contaminantes, que son los que generan dichos niveles energéticos dentro del *gap*.

En cristales de alta calidad cristalina y a baja temperatura, suele ocurrir que los electrones y huecos generados formen excitones libres E_{FX} (FX , del inglés *Free Exciton*). Las transiciones ópticas para los excitones tales como absorción y emisión se producen a partir de estados discretos por debajo de la banda prohibida (E_g). La recombinación del excitón libre da lugar a una emisión cuya posición energética viene dada por la expresión:

$$E_{FX} = E_g - E_b \quad (3.1)$$

Donde E_g , es la energía del gap o banda de energía prohibida y E_b , es la energía de ligadura o formación de dicho excitón libre. En consecuencia, la energía del fotón emitida en el caso de la recombinación de un excitón libre está dada por: [18]

$$h\nu = E_g - E_{FX} \quad (3.2)$$

Donde la energía de enlace del excitón E_{FX} . Es decir, la energía necesaria para ionizar el excitón o la energía necesaria para obtener el electrón y el hueco libres a partir del excitón, según el modelo del átomo de hidrógeno viene dada por:

$$E_{FX} = \frac{\mu e^4}{2(2h\varepsilon n)^2} \quad (3.3)$$

Donde μ es la masa reducida dada como $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, ε es la constante dieléctrica y n el número cuántico principal.

Una segunda opción, es que los excitones libres se localicen junto a alguna impureza, ya sea de carácter donante o aceptor, dando lugar a excitones ligados. La energía de localización del excitón ligado E_{BX} (BX , del inglés *Excitons Bound to neutral impurities*), los cuales están asociados con donadores DBX o aceptores ABX . Resultando en líneas de emisión a energías de unos pocos meV por debajo del estado fundamental del excitón libre E_{FX} . A bajas temperaturas los excitones enlazados o ligados son característicos en los espectros de emisión. La energía emitida por un fotón debido a la recombinación de un excitón ligado es [18]:

$$h\nu_{BX} = E_g - E_{FX} - E_{BX} \quad (3.4)$$

Donde E_{BX} corresponde a la energía requerida para disociar el excitón de la impureza superficial. Se relaciona con la energía de ionización del donante (E_D) o aceptor (E_A) al que éste ligado por medio de la regla empírica de Hayne[19], para donantes:

$$E_{BX} = (0.2)E_D \quad (3.5)$$

Y para aceptores la relación es:

$$E_{BX} = (0.1)E_A \quad (3.6)$$

Otra posibilidad es observar *transiciones entre las bandas y los niveles de impurezas o defectos*. En este caso se trata de la recombinación de un electrón libre de la banda de

conducción con un hueco ligado a un aceptor (e-A), o de un electrón ligado a un donante con un hueco libre de la banda de valencia (D-h). Tomando como ejemplo la recombinación e-A, la energía de transición viene dada por:

$$E_{e-A} = E_g - E_A + \frac{1}{2}k_B T \quad (3.7)$$

Donde el término $\frac{1}{2}k_B T$ representa la energía cinética del electrón (hueco) libre. A bajas temperaturas, E_g varía muy lentamente y domina el término de la energía cinética $\frac{1}{2}k_B T$, pudiéndose ajustar con una recta de esta pendiente, mientras que a alta temperatura tiene mayor importancia la variación del gap.

Por último, también se pueden observar transiciones entre electrones y huecos ligados a su correspondiente donante y aceptor (D-A) separados por una distancia r . El tipo de interacción es coulombiana entre el donante y el aceptor, por lo que la emisión de la transición D-A es función de la distancia r y está dada por:

$$E_{D-A} = E_g - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r_{D-A}} \quad (3.8)$$

Las mediciones de fotoluminiscencia de esta tesis han sido realizadas en colaboración con el Dr. Cristo Manuel Yee Rendón de la Universidad Autónoma de Sinaloa. Los espectros de PL se midieron a temperatura ambiente empleando un láser de He-Cd de longitud de onda de 325 nm, los espectros se obtuvieron empleando un espectrómetro doble Horiba/Spex 1404 de 0.85 m.

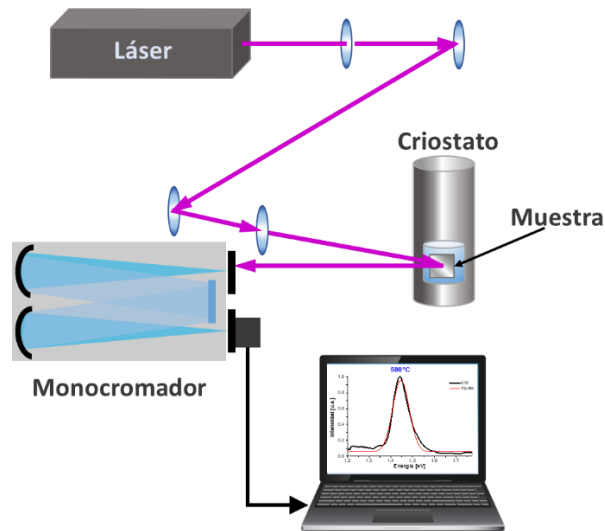


Figura 3.19 Esquema del montaje de la técnica de PL.

3.3.6 Fotorreflectancia (PR)

La espectroscopía de *Fotorreflectancia* (PR, del inglés Photoreflectance), es una técnica de modulación, donde el campo eléctrico se hace llegar a la muestra a través de un haz de luz, en la cual se generan pares electrón-hueco cambiando los campos eléctricos internos los cuales pueden ser interfaciales y superficiales. Entre las ventajas de esta técnica esta la posibilidad de una alta resolución espectral sin hacer uso de montajes complejos y el nulo daño a las muestras estudiadas.

En esta técnica se emplea como fuente de excitación la luz proveniente de un monocromador y como fuente de modulación la luz de un láser que es cortado mecánicamente por medio de un obturador o chopper.

Para realizar las mediciones a diferentes temperaturas, las muestras son colocadas dentro de un sistema de enfriamiento basado en un crióstato y un sistema de vacío de aproximadamente 10^{-6} torr. Por lo regular el sistema es capaz de reducir la temperatura desde los 300 K hasta 12 K.

La figura 3.20 muestra esquemáticamente el arreglo experimental. En este caso la fuente de luz proviene de una lámpara de filamento de tungsteno, gas halógeno y vidrio de cuarzo (QTH, lámparas halógenas de cuarzo-tungsteno). La luz proveniente de la lámpara entra a través de unas rendijas que pueden ir variando su apertura hacia el monocromador que consta de una rejilla de difracción que puede ser de 300, 600 y 1200 líneas por mm que funcionan como un prisma en el cual se puede seleccionar la longitud de onda que incidirá sobre la muestra. Mediante un arreglo de lentes se hace incidir la luz sobre la muestra. Por otra parte, la luz del láser es interrumpida mecánicamente por un obturador mecánico o “chopper” a una frecuencia fijada la cual incide sobre la muestra en el mismo sitio que la luz del monocromador. La luz reflejada por la muestra es enfocada en un fotodetector tipo PIN o fotoconductor que convierte la señal de luz en corriente o voltaje y que está conectado a un amplificador lock-in. El haz de modulación debe eliminarse a la entrada del detector, para ello se usa un filtro. La señal obtenida en el detector tiene dos componentes una que es proporcional a la reflectividad (R) debida a la luz del monocromador y puede monitorearse con el voltímetro y una que es proporcional al cambio en la reflectividad (ΔR) debido a la modulación que es detectada por el amplificador, el cual únicamente toma la señal modulada a la frecuencia de referencia dada a la luz láser. De esta forma el cociente de las intensidades registradas ($\Delta R/R$) se grafica ya sea en función de la longitud de onda o de la energía. La reflectancia modulada permite entonces obtener líneas espectrales más definidas y, por lo tanto, de mayor resolución energética en las mediciones ópticas del material. Además de modular la longitud de onda del haz incidente, también es posible modular una variedad de parámetros como la temperatura de la muestra, o aplicar un

esfuerzo o un campo magnético sobre este. En el caso de la *Fotorreflectancia* (FR) el estudio se realiza sobre una variación foto-inducida en el campo eléctrico interno de la muestra.

Las mediciones de fotorreflectancia de esta tesis han sido realizadas en colaboración con el Dr. Cristo Manuel Yee Rendón de la Universidad Autónoma de Sinaloa. Los espectros de PR se midieron a temperatura ambiente empleando un LED UV de 10 mW centrado a 285 nm, modulado por un sistema opto-mecánico (chopper) a una frecuencia de 527 Hz. La señal de PR es detectada por un fotodetector de Si Thorlabs PDA100 con un filtro long-pass a 325 nm. La señal DC es medida con un multímetro Agilent 34401 A mientras que la señal de AC con un amplificador Lock-In Stanford Research SR530.

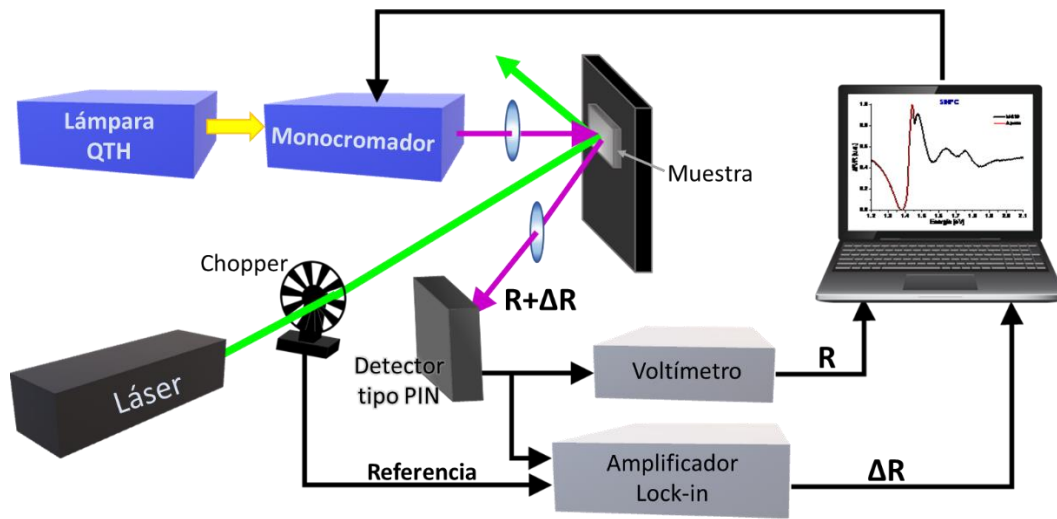


Figura 3.20. Montaje experimental de la técnica de Fotorreflectancia.

Con esta técnica se determinan los puntos críticos de la estructura de bandas electrónicas del material o los esfuerzos presentes en las interfaces.

El espectro obtenido puede expresarse teóricamente como un espectro de primera derivada de la función dieléctrica como en el caso de la modulación de longitud de onda, termomodulación o piezomodulación y como un espectro de tercera derivada de la función dieléctrica como en la modulación del campo eléctrico. Por esto la cantidad fundamental que describe la respuesta dieléctrica del material es la función dieléctrica dada como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.9)$$

Con ε_1 y ε_2 la parte real e imaginaria respectivamente.

La perturbación inducida por el campo eléctrico en una muestra produce cambios en la reflectividad (ΔR), de tal manera que es preciso conocer $\Delta R/R$ en términos de la función dieléctrica. Esta relación se obtiene derivando la expresión de Fresnel para la reflectancia. De tal forma que los cambios diferenciales en la reflectividad pueden relacionarse a una perturbación de la función dieléctrica compleja de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon_1 + \beta \Delta \varepsilon_2 \quad (3.10)$$

Donde R es la reflectividad, $\Delta \varepsilon_1$ y $\Delta \varepsilon_2$ son los cambios en la función dieléctrica compleja (ecuación (3.9), donde α y β son los coeficientes de Seraphin definidos como:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \quad (3.11)$$

La expresión (3.10) se reduce a:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon_1 + \beta \Delta \varepsilon_2 = \text{Re} [(\alpha - \beta i) \Delta \varepsilon] \quad (3.12)$$

Los coeficientes de Seraphin no son fáciles de calcular debido a que la reflectividad modulada se toma en la vecindad de los puntos críticos, es decir, los puntos donde ocurre una variación abrupta del coeficiente de absorción y por ende de la densidad de estados conjuntos, la cantidad $\alpha - \beta i$ puede aproximarse a una constante escrita en forma polar como $C e^{i\theta}$, de esta forma se tiene la expresión de la reflectividad modulada definida como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} [C e^{i\theta} \Delta \varepsilon] \quad (3.13)$$

Las señales de fotorreflectancia pueden ser clasificadas en dos categorías o regímenes de acuerdo con la magnitud del campo eléctrico. El primero es la condición para campos débiles o bajos. Aspnes mostró que en este caso el cambio en la función dieléctrica está relacionada con la tercera derivada de la función dieléctrica no perturbada y la señal de PR está en el límite de este campo cuando: [20]

$$\hbar \Omega < \frac{\Gamma}{3} \quad (3.14)$$

donde $\hbar \Omega$ es la energía electro-óptica característica asociada con el punto crítico y está relacionada al campo eléctrico interno F_{int} por la ecuación:

$$\hbar \Omega = \left(\frac{e^2 F_{int}^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{1/3} \quad (3.15)$$

donde μ es la masa reducida en la interbanda y Γ el parámetro de ensanchamiento fenomenológico debido a impurezas y defectos, es decir, a centros de dispersión asociado a el punto crítico de energía E_{cp} . Aspnes también derivó una regla rápida de manejar, si la señal de PR es tal que:

$$\frac{\Delta R}{R} < 10^{-4} \quad (3.16)$$

La señal está en el límite de campos débiles. En este límite, la forma de la línea de PR está dada por: [21]

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (\hbar\omega - E_{cp} + i\Gamma)^{-n}] \quad (3.17)$$

Donde $\hbar\omega$ es la energía del haz de prueba, C y θ son la amplitud y la fase respectivamente, las cuales varían lentamente con $\hbar\omega$ y n se refiere al tipo de punto crítico en cuestión; por ejemplo $n = 2, 2.5$ y 3 para un excitón, una transición banda-banda y una transición bidimensional banda-banda, respectivamente. Esta relación es frecuentemente usada para ajustar los datos de PR para muestras dopadas y sin dopar que cumplen la condición de campos débiles.

La segunda categoría o régimen es la condición de campos intensos, en el límite la señal de PR es proporcional al producto de las funciones de Airy y sus derivadas. Estos toman la forma asintótica: [22]

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \text{COS} \left\{ \frac{2}{3} \left[\frac{\hbar\omega - E_{cp}}{\hbar\Omega} \right]^{3/2} - \frac{\pi(d-1)}{4} \right\} \quad (3.18)$$

donde d es la dimensionalidad del punto crítico. En este caso los espectros de PR exhiben un comportamiento oscilatorio por encima de la transición fundamental conocido como oscilaciones *Franz Keldysh* (FKO, del inglés *Franz-Keldysh Oscillations*) como se observa en la figura 2. Despreciando el factor de amplitud, la posición de los picos en FKO están aproximadamente dados por [22]

$$(\hbar\omega)_j = \hbar\Omega(M_j) + E_g, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (3.19)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del haz de prueba que puede reescribirse como E_j , $\hbar\Omega$ dado por la ecuación (3.15) y M_j definido como:

$$M_j = \left[\frac{3\pi}{2} \left(j - \frac{1}{2} \right) \right]^{2/3} \quad (3.20)$$

De esta forma es posible calcular el factor $\hbar\Omega$ (ec. 3.15) y a partir de este, determinar la magnitud del campo eléctrico interno F_{int} , para ello se realiza una gráfica de E_j contra M_j determinados a partir de los valores extremos (máximos y mínimos en el espectro PR) comenzando con el primer extremo pronunciado después de la señal de PR en la banda prohibida. Realizando un ajuste lineal a estos valores, la pendiente de la recta obtenida corresponderá entonces al valor de $\hbar\Omega$.

donde el factor μ correspondiente a la masa de interbanda está determinado como:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h} \quad (3.21)$$

Con la masa efectiva $m_e^* = 0.067m_0$ y $m_h = 0.5m_0$ para el caso del GaAs, con $m_0 = 9.11 \times 10^{-31}kg$ la masa del electrón.[23] Con estos valores se obtiene que:

$$\mu = \frac{67}{1134}m_0 \quad (3.22)$$

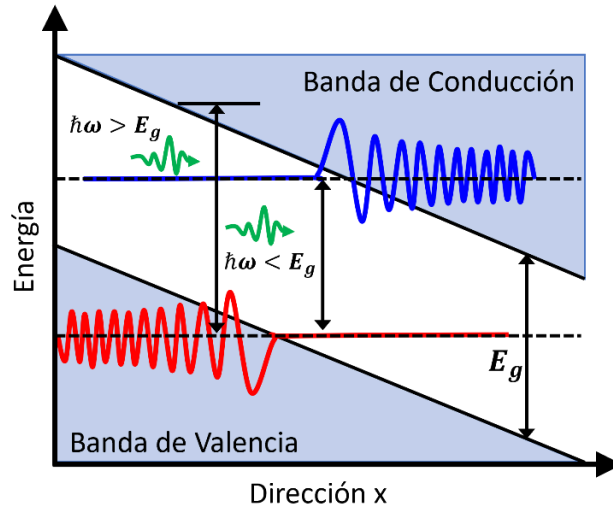


Figura 3.21. Ilustración esquemática del efecto Franz-Keldysh. Las funciones de onda de la banda de valencia (curva inferior roja) y conducción (curva superior azul) en un campo constante están dadas aproximadamente por la función Airy, que decae exponencialmente en la banda prohibida y oscila en las regiones permitidas.

Referencias

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, "Molecular beam epitaxy," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 10, no. PART 3, pp. 157–191, 1975, doi: 10.1016/0079-6786(75)90005-9.
- [2] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, and D. G. Weir, "Evaluation of a new plasma source for molecular beam epitaxial growth of InN and GaN films," *J. Cryst. Growth*, vol. 111, no. 1–4, pp. 1024–1028, 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)91125-T.
- [3] E. J. Heller, Z. Y. Zhang, and M. G. Lagally, "Step and kink energetics on GaAs(001)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 5, pp. 743–746, 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.743.
- [4] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, 1951, doi: 10.1098/rsta.1951.0006.
- [5] T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, and B. A. Joyce, "Misorientation dependence of epitaxial growth on vicinal GaAs(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6825–6833, 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.6825.
- [6] S. Bietti, C. Somaschini, L. Esposito, A. Fedorov, and S. Sanguinetti, "Gallium surface diffusion on GaAs (001) surfaces measured by crystallization dynamics of Ga droplets," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 11, 2014, doi: 10.1063/1.4895986.
- [7] H. Yamaguchi and Y. Horikoshi, "Step-flow growth on vicinal GaAs surfaces by migration-enhanced epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 8 A, pp. L1456–L1459, 1989, doi: 10.1143/JJAP.28.L1456.
- [8] T. Fukui and H. Saito, "Natural superstep formed on GaAs vicinal surface by metalorganic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 3, pp. L483–L485, 1990, doi: 10.1143/JJAP.29.L483.
- [9] K. O. K. O. and T. F. T. F. Jun-ya Ishizaki, "Simulation and observaton of the step bunching process grown on GaAs(001) vicinal surface by metalorganic vapor phase epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, p. 1280, 1996, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.1280>.
- [10] M. Takeuchi, K. Shiba, K. Sato, H. K. Huang, K. Anoue, and H. Nakashima, "Formation and characterization of GaAs quantum wires at giant step edges on vicinal (110) GaAs surfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 8, pp. 4411–4413, 1995, doi: 10.1143/JJAP.34.4411.
- [11] M. J. S. P. Brasil *et al.*, "InGaAs/InP quantum wells with thickness modulation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 7, pp. 857–859, 1994, doi: 10.1063/1.112182.
- [12] Y. Nakamura, S. Koshiha, and H. Sakaki, "Formation of multi-atomic steps and novel n-AlGaAs/GaAs heterojunctions on vicinal (1 1 1)B substrates by MBE and anisotropic transport of 2D electrons," *J. Cryst. Growth*, vol. 175–176, no. PART 2, pp. 1092–1096, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(96)00963-3.
- [13] J. Y. Ishizaki, S. Goto, M. Kishida, T. Fukui, and H. Hasegawa, "Mechanism of multiatomic step

formation during metalorganic chemical vapor deposition growth of GaAs on (001) vicinal surface studied by atomic force microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 721–726, 1994, doi: 10.1143/JJAP.33.721.

- [14] B. Bölger and P. K. Larsen, "Video system for quantitative measurements of RHEED patterns," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, no. 7, pp. 1363–1367, 1986, doi: 10.1063/1.1138601.
- [15] A. M. Dabiran, P. I. Cohen, J. E. Angelo, and W. W. Gerberich, "Reflection high energy electron diffraction measurements of molecular beam epitaxially grown GaAs and InGaAs on GaAs(111)," *Thin Solid Films*, vol. 231, no. 1–2, pp. 1–7, 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90700-Y.
- [16] J. Y. Ishizaki, K. Ohkuri, and T. Fukui, "Simulation and observation of the step bunching process grown on GaAs (001) vicinal surface by metalorganic vapor phase epitaxy," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 35, no. 2 SUPPL. B, pp. 1280–1284, 1996, doi: 10.1143/jjap.35.1280.
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, vol. 29, no. 12. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978.
- [18] V. Kirilyuk, *Optical characterization of gallium nitride*. Katholieke Universiteit Nijmegen, 2002.
- [19] J. R. Haynes, "Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon," *Phys. Rev. Lett*, vol. 4, no. 7, p. 361, 1960, doi: 10.1038/2071238d0.
- [20] D. E. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance," *Surf. Sci.*, vol. 37, no. C, pp. 418–442, 1973, doi: 10.1016/0039-6028(73)90337-3.
- [21] J. Misiewicz, G. Sęk, and P. Sitarek, "Photoreflectance spectroscopy applied to semiconductors and semiconductor heterostructures," *Opt. Appl.*, vol. 29, no. 3, pp. 319–363, 1999.
- [22] D. E. Aspnes, "The spectroscopy of Franz-Keldysh oscillations," vol. 10, no. 10, 1974.
- [23] J. H. Davies, "The Physics of Low- Dimensional Semiconductors: An Introduction. Cambridge University Press.pdf." 1998.

CAPÍTULO 4

Crecimiento homoepitaxial de GaAs sobre sustratos desorientados 10°

4.1 Introducción

Este capítulo está dedicado al estudio y caracterización de la homoepitaxia de GaAs sobre el sustrato desorientado de GaAs(100)-10° hacia (111)A dopado con Silicio ($n^+=1-2.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$). El objetivo consiste en encontrar y establecer las condiciones óptimas del crecimiento de GaAs para ser empleado como capa colchón en el crecimiento de GaN, creando una capa que asegure una superficie libre de defectos del sustrato que afecten las propiedades del c-GaN.

Se desea entonces, estudiar el crecimiento homoepitaxial sobre un sustrato de GaAs altamente desorientado, en particular el efecto de la temperatura y de la razón de crecimiento en la morfología de la superficie final a pequeña y gran escala, la cuál será estudiada por microscopia de fuerza atómica (AFM). Mientras que las propiedades ópticas de las películas crecidas serán estudiadas por fotoluminiscencia y fotorreflectancia. Para ello se realizó una serie de ocho crecimientos de GaAs sobre sustratos de GaAs(100) desorientados 10° hacia (111)A, los cuales fueron limpiados químicamente en una solución de $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ en proporción 3: 1: 1 y a una temperatura de 55°C por 10 segundos, posteriormente fueron enjuagados en un flujo de agua desionizada con resistividad de 18 $M\Omega$ y secados en un flujo de N gas. Realizada esta limpieza, se introdujo el sustrato en la cámara de crecimiento del sistema de MBE para realizar la desorción térmica de los óxidos nativos en un flujo de As_4 . Esta limpieza de la superficie es imprescindible para llevar a cabo crecimientos epitaxiales de buena calidad. Realizada la desorción se procede al crecimiento de GaAs con espesor nominal (d_N) de 200 nm. Variando la temperatura de crecimiento (T_{CREC}) de 580 a 618°C con razones de crecimiento (V_{CREC}) de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/h}$. La tabla 4.1 resume los parámetros empleados en esta serie de crecimientos de GaAs.

Tabla 4.1. Condiciones de los crecimientos homoepitaxiales en sustratos de GaAs (100) desorientados 10°.

Muestra	T _{CREC} [°C]	T _{As} [°C] P _{As} [x10 ⁻⁶ Torr]	T _{Ga} [°C] P _{Ga} [x10 ⁻⁷ Torr]	P _{As} /P _{Ga}	V _{CREC} [μm/h]	t _{CREC} d _N
M603	618	137 7.8	940 2.7	29	0.8	(GaAs 10°) 200nm
M606	590	137 7.8	940 2.7	29	0.8	(GaAs 10°) 200nm
M607	600	137 7.8	940 2.7	29	0.8	(GaAs 10°) 200nm
M608	580	137 7.8	940 2.7	29	0.8	(GaAs 10°) 200nm
M610	580	137 7.8	871 6.6	117	0.2	(GaAs 10°) 200nm
M611	618	137 7.8	872 6.6	117	0.2	(GaAs 10°) 200nm
M612	600	137 7.8	873 6.6	117	0.2	(GaAs 10°) 200nm
M613	590	137 7.8	874 6.6	117	0.2	(GaAs 10°) 200nm

4.2 Caracterización en tiempo real por RHEED

Una parte importante en el estudio y caracterización del crecimiento homoepitaxial de GaAs sobre el sustrato desorientado, es la caracterización de los escalones presentes en la superficie del sustrato. Para ello se empleó la técnica “in situ” de difracción de electrones de alta energía (RHEED) descrita en el capítulo 3. Esta tiene la ventaja de obtener imágenes directamente del espacio recíproco de las estructuras superficiales proyectadas sobre una pantalla de fosforó.

Suponiendo que los escalones de la superficie vecinal son del tipo periódico con un sólo sentido de escalón (hacia arriba y hacia abajo), es posible caracterizar el tamaño del escalón del sustrato de GaAs desorientado 10° hacia (111)A. La figura 4.1 a) muestra el patrón RHEED observado de la muestra M608 después de 2 min del crecimiento de GaAs intrínseco, aproximadamente 27 nm de espesor nominal.

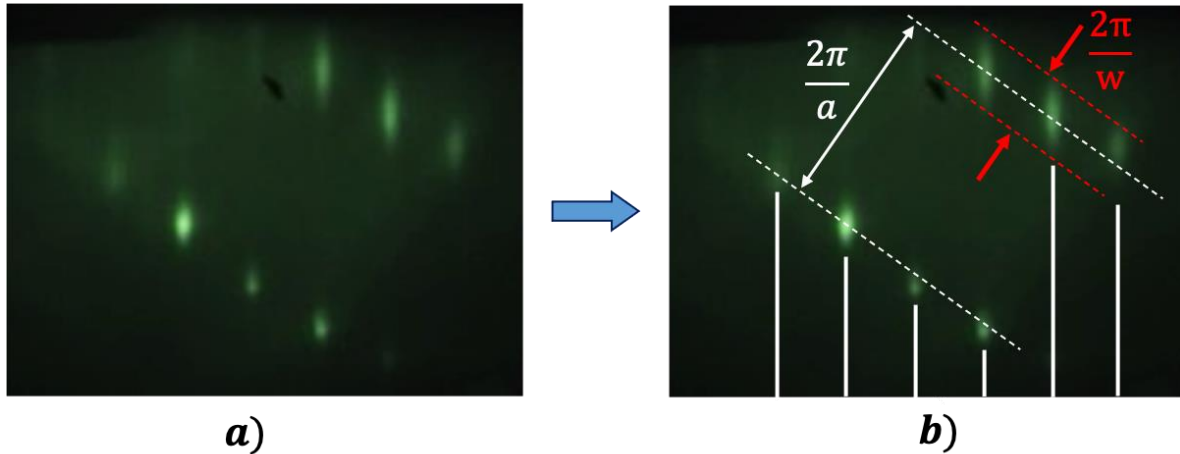


Figura 4.1 a) Patrón RHEED tomado después de 2 minutos del crecimiento de GaAs sobre el sustrato desorientado GaAs(100)-10°, b) Modelo asociado al patrón RHEED para la obtención del tamaño de la terraza.

El análisis de la difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED) observado, muestra directamente la existencia de escalones dispuestos periódicamente que evidencian la superficie del tipo vecinal o desorientada. Mediante el modelo descrito en la sección 3.3.1, es posible entonces encontrar el tamaño de la terraza w de altura h del sustrato desorientado de GaAs(100)-10° dando un valor de 18 Å, valor muy cercano al calculado teóricamente de 16 Å.

4.3 Homoepitaxia GaAs/ GaAs(100)-10°

4.3.1 Análisis por Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se examinó la morfología de la superficie final del crecimiento homoepitaxial de GaAs empleando un microscopio de fuerza atómica en el modo de contacto. Las áreas observadas o de barrido fueron de 20 x 20 μm², 10 x 10 μm², 5 x 5 μm², 2 x 2 μm² y 1 x 1 μm².

Las figuras 4.2 a 4.6 muestran las imágenes del AFM obtenidas a las diferentes áreas de barrido superficial. En la figura 4.2, la cual muestra una imagen AFM de 20 x 20 μm² de cada uno de los crecimientos homoepitaxiales, se puede observar que todas presentan una variedad de huecos y rugosidad. Para áreas de barrido menor a 20 x 20 μm² (figuras 4.3-4.6), las micrografías revelan la existencia de dos tipos de crecimientos. En la primera mitad de las muestras (M608, M606, M603 y M607) crecidas a una razón de 0.8 μm/h se observa

la formación de huecos y facetas sin orientación definida (figura 4.2), mientras que para las muestras crecidas a una razón de crecimiento menor de $0.2 \mu\text{m/h}$ (M610, M613, M612 y M611) se presenta una estructura en forma de crestas (ondulaciones) delgadas denominadas en la literatura como morfologías tipo zig-zag, resultado de la descomposición mayoritaria de los escalones. Yang et al.[1] justifican este tipo de morfologías en términos de mínimos de energía en los bordes del escalón.

Se observa que estas ondulaciones o estructuras en zing-zag presentan tamaños laterales bastante homogéneos como por ejemplo en la muestra M611 crecida a una temperatura de 618°C y a una razón de $0.2 \mu\text{m/h}$ mostrada en la figura 4.7 donde mediante un perfil de análisis se encuentra un ancho lateral de $3 \mu\text{m}$ y alturas de 30 nm aproximadamente. Este tipo de estructuras ya han sido observadas en crecimientos sobre sustratos desorientados [2]–[4] y se ha reportado un aumento en el tamaño lateral conforme aumenta la temperatura de crecimiento [2]; para muestras crecidas a temperaturas de 570°C sobre sustratos de GaAs(111)B desorientados 2° se han reportado anchos laterales de aproximadamente $0.6 \mu\text{m}$ y profundidades de hasta $10 \mu\text{m}$, valores en profundidad mucho mayores a los observados en nuestros crecimientos.[1]

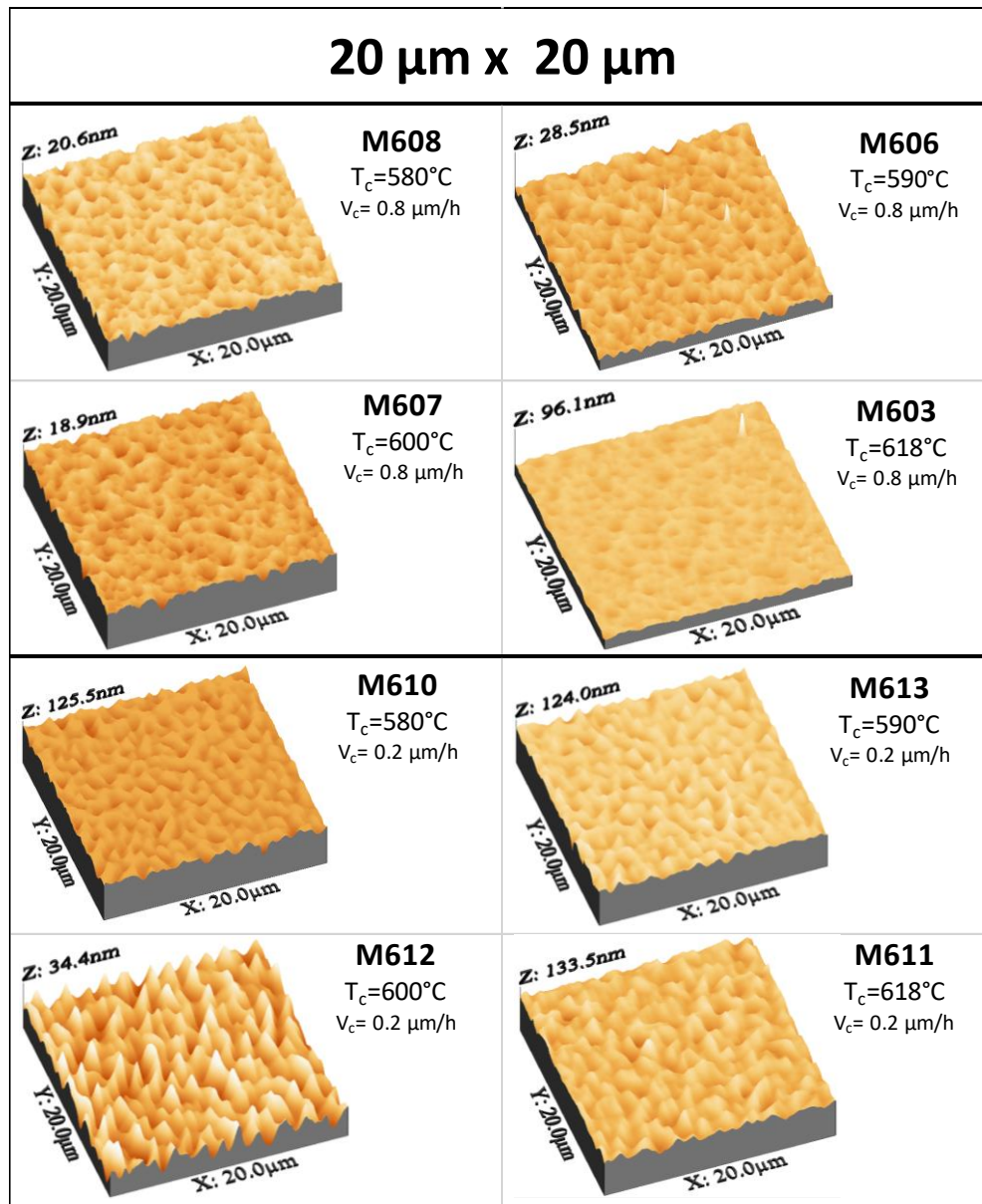


Figura 4.2 Imágenes AFM de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs a diferentes temperaturas a las velocidades de crecimiento de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$, para un área de barrido de 20 μm x 20 μm .

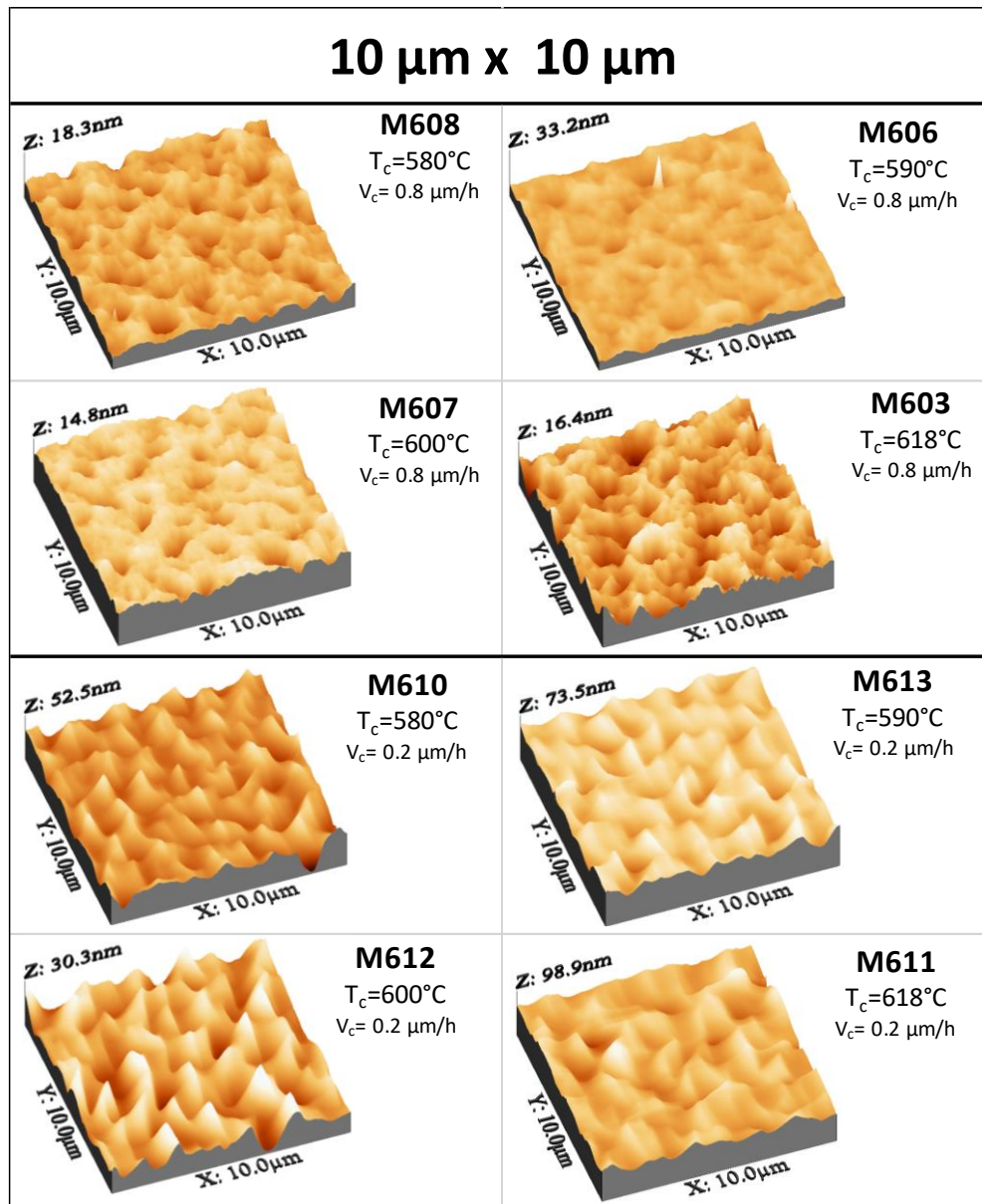


Figura 4.3 Imágenes AFM de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs a diferentes temperaturas a las velocidades de crecimiento de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$, para un área de barrido de 10 μm x 10 μm .

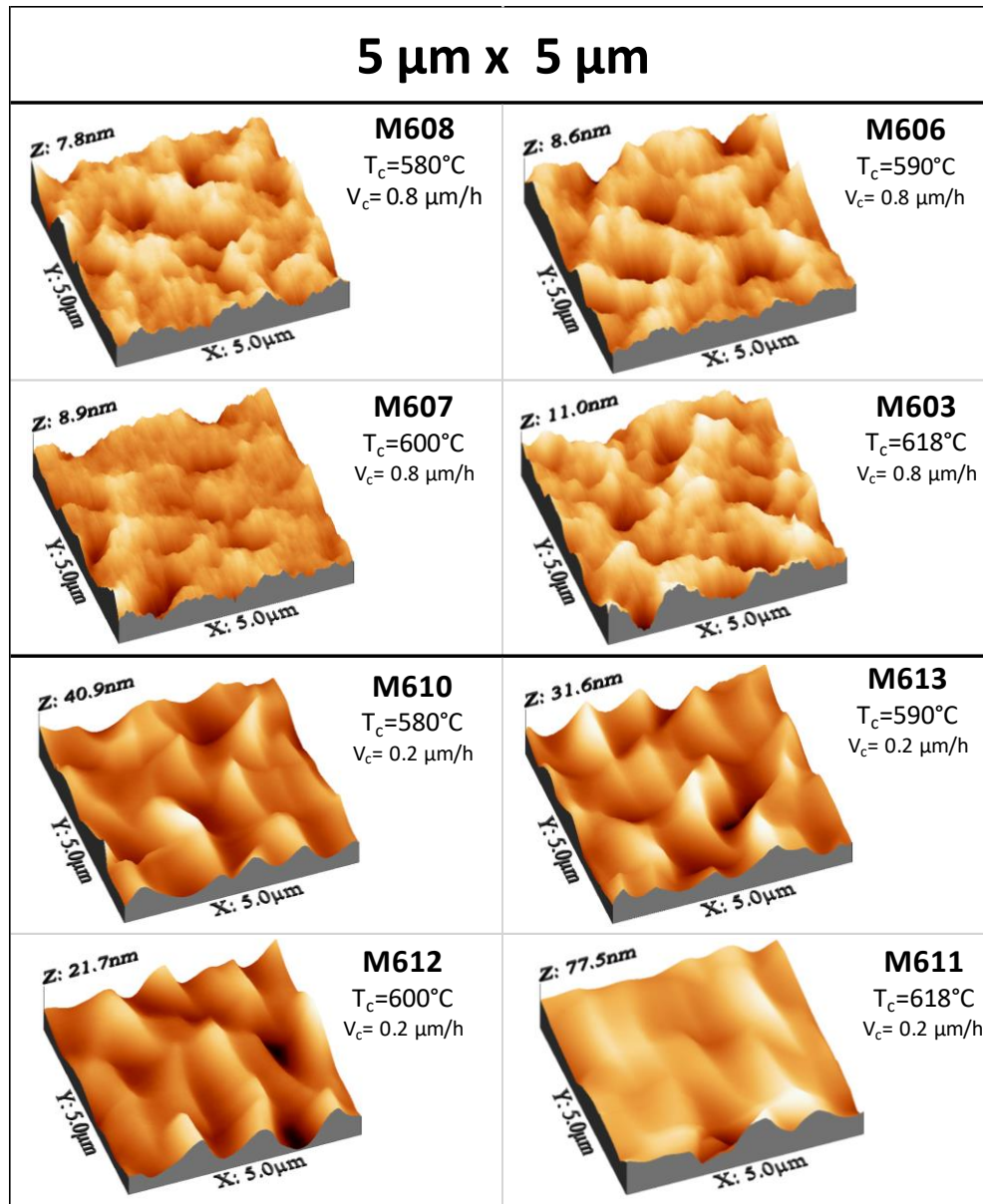


Figura 4.4 Imágenes AFM de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs a diferentes temperaturas a las velocidades de crecimiento de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$, para un área de barrido de 5 μm x 5 μm .

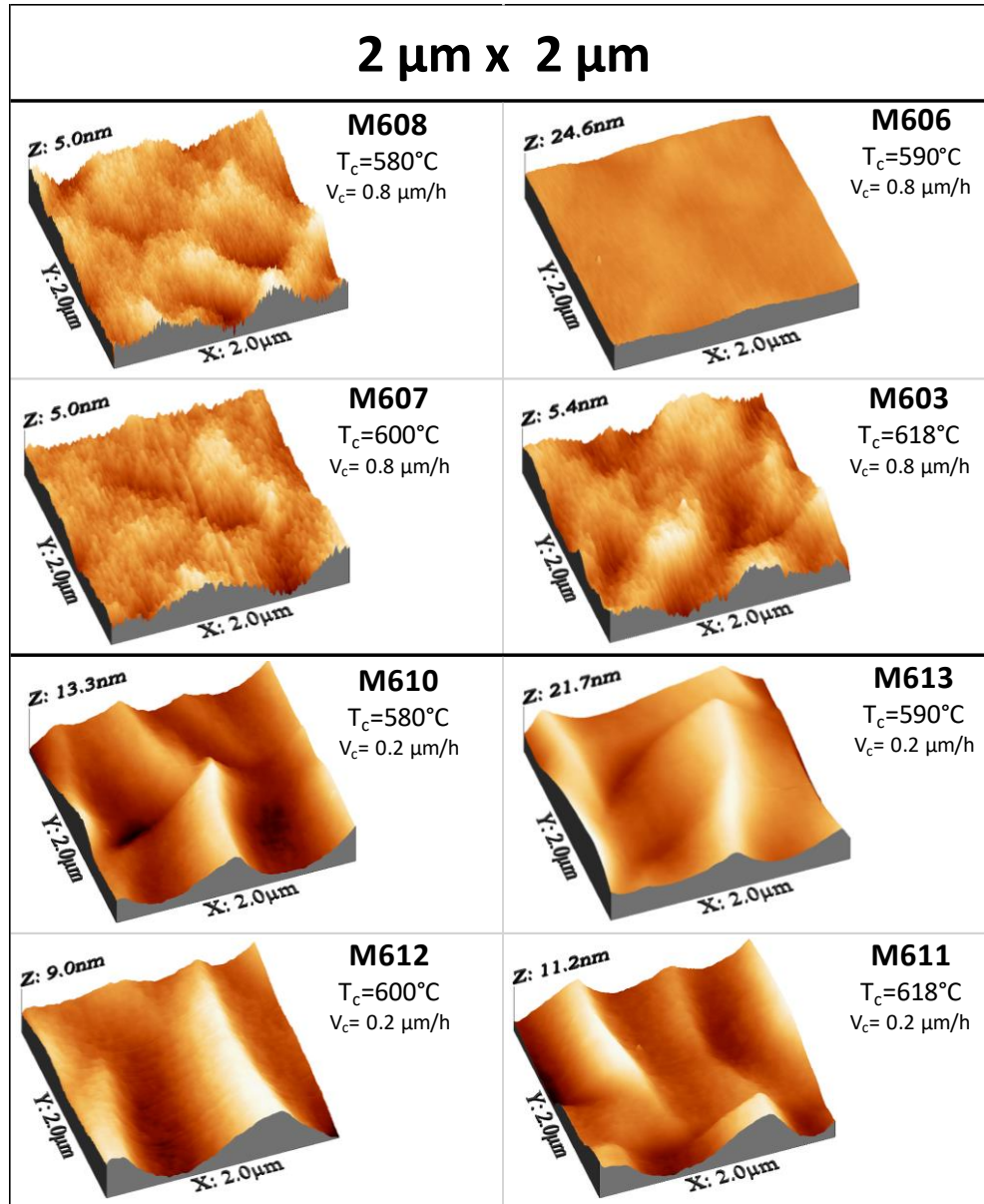


Figura 4.5 Imágenes AFM de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs a diferentes temperaturas a las velocidades de crecimiento de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$, para un área de barrido de 2 μm x 2 μm .

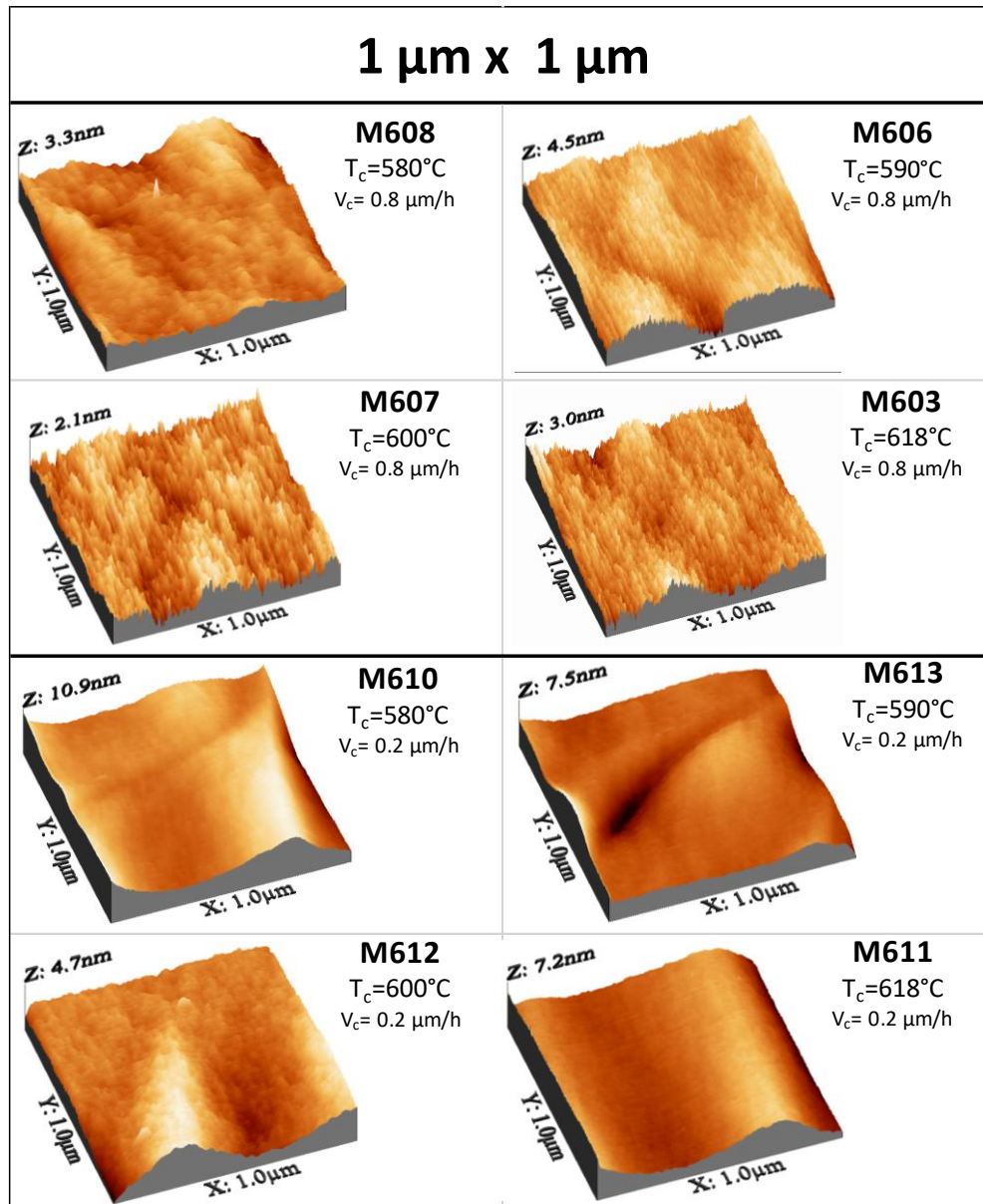


Figura 4.6 Imágenes AFM de los crecimientos homoepitaxiales de GaAs a diferentes temperaturas a las velocidades de crecimiento de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$, para un área de barrido de 1 μm x 1 μm .

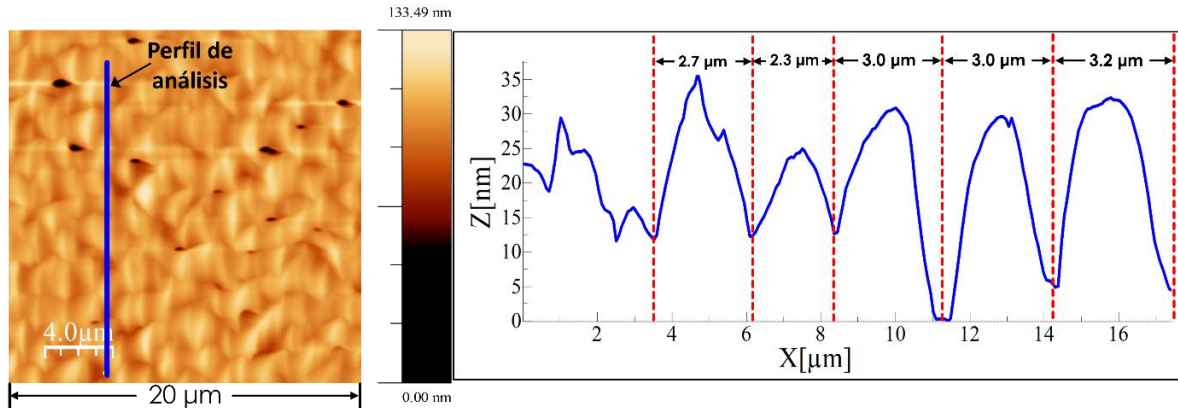


Figura 4.7 Imagen AFM de la muestra M611 con un perfil de análisis que muestra el ancho lateral de las ondulaciones o crestas.

En la tabla 4.2, se presenta un resumen de las rugosidades medias *rms* para las diferentes áreas de barrido por AFM. Al graficar estos valores (figura 4.8) se observa un incremento en las rugosidades medias *rms* conforme el área de barrido aumenta tanto para las muestras crecidas a una razón de $0.8\mu\text{m}/\text{h}$ como a la razón de $0.2\mu\text{m}/\text{h}$, esto se debe que a mayores dimensiones se tiene la presencia de mayor densidad numérica de huecos y de facetamiento en la superficie. Además, conforme aumenta la velocidad del crecimiento se observa una disminución de la rugosidad media (RMS), lo que contradice el estado del arte en homoepitaxia de GaAs utilizando sustratos nominales y/o vecinales distintos al nuestro, donde se indica la posibilidad de optimizar la homoepitaxia en superficies vecinales reduciendo la velocidad de crecimiento lo suficiente. [1], [5]–[7]

Sin embargo, es posible observar que las rugosidades más bajas se presentan para las muestras crecidas a una temperatura nominal de 600°C muestras M607 y M612 (figura 4.8), como sugiere la optimización en superficies vecinales encontrada por C. Guerret-Pecourt [5]. Se tiene entonces, que la muestra homoepitaxial con la mejor característica morfológica sobre el sustrato de GaAs(100)- 10° , es aquella crecida a una temperatura de 600°C y utilizando una velocidad de $0.8\mu\text{m}/\text{h}$ (muestra M607). De estos resultados se puede inferir la importancia de establecer condiciones óptimas de crecimiento para cada tipo de superficie desorientada de GaAs, nominales o vecinales, las cuales en este caso, han resultado diferentes a las que se saben óptimas para superficies desorientadas de GaAs de otro tipo.

Tabla 4.2- Rugosidades de las muestras homoepitaxiales obtenidas por AFM para diferentes áreas de barridos.

Muestra	T_{crec} [°C]	Rugosidad (1 μm x 1 μm) [nm]	Rugosidad (2 μm x 2 μm) [nm]	Rugosidad (5 μm x 5 μm) [nm]	Rugosidad (10 μm x 10 μm) [nm]	Rugosidad (20 μm x 20 μm) [nm]
Razón de crecimiento de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$						
608	580	0.32	0.61	1.03	1.34	1.43
606	590	0.47	0.71	1.23	1.49	1.47
607	600	0.27	0.60	0.98	1.13	1.21
603	618	0.32	0.60	1.64	2.05	2.31
Razón de crecimiento de 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$						
610	580	1.57	2.49	5.67	4.62	6.65
613	590	0.80	3.69	5.00	5.86	6.19
612	600	0.67	1.88	3.24	4.33	4.43
611	618	1.03	2.09	7.03	7.97	7.82

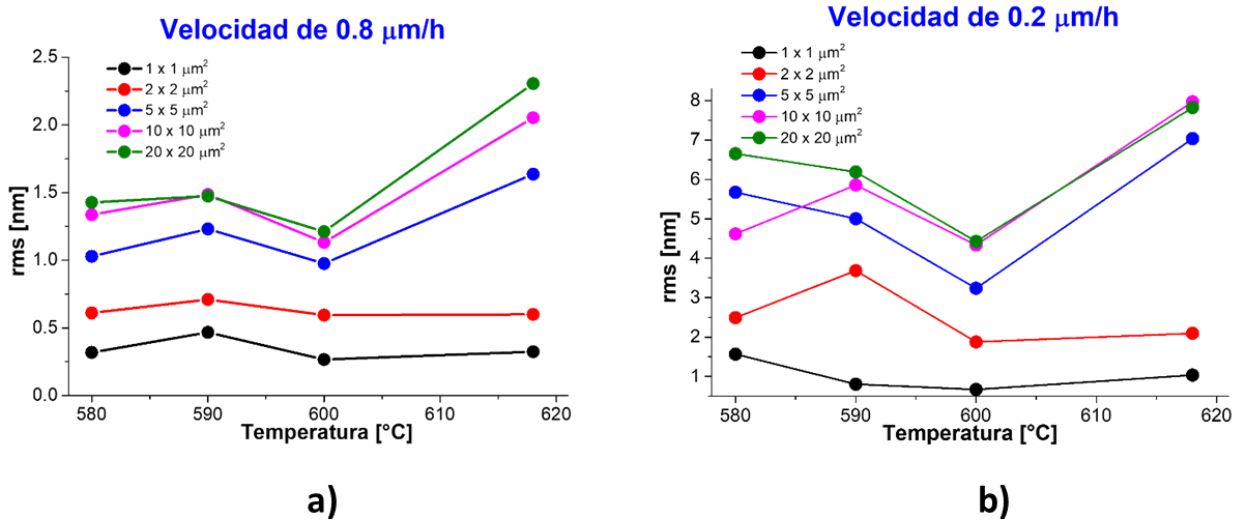


Figura 4.8 Gráficas de las rugosidades para diferentes áreas de barrido por AFM. a) Muestras crecidas a una razón de crecimiento de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$, b) Muestras crecidas a una razón de crecimiento de 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Se observa que para todos los crecimientos de GaAs estudiados a diferentes áreas de barrido, la rugosidad media rms aumenta para la razón de crecimiento de 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ como se corrobora en la Figura 4.9.

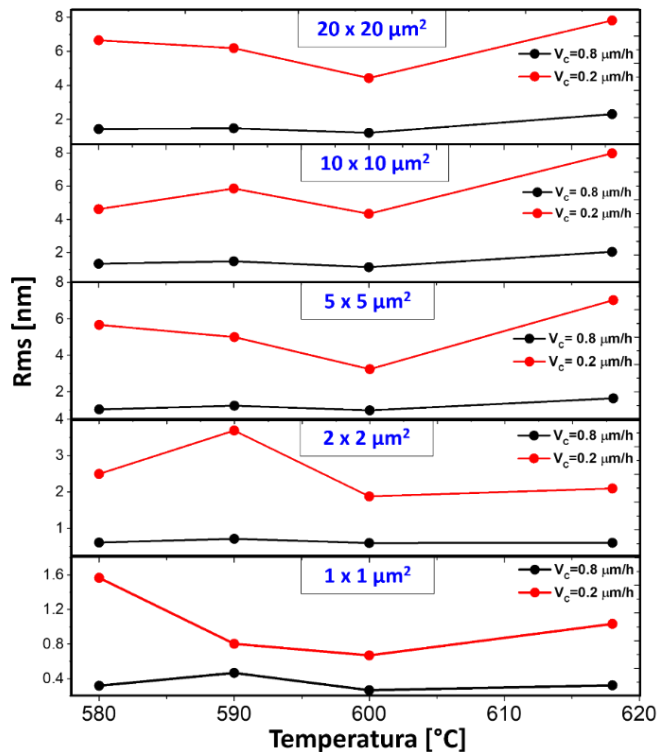


Figura 4.9 Gráficas de la rugosidad media en función de la temperatura de crecimiento de GaAs para las diferentes áreas de barrido por AFM.

Los resultados sugieren que, en las condiciones experimentales aquí descritas se producen dos tipos diferentes de inestabilidades morfológicas durante el crecimiento en superficies vecinales o desorientadas de GaAs (100). Es probable que estas inestabilidades estén asociadas con diferentes regímenes cinéticos, siendo la temperatura de 600°C una temperatura de transición. Aunque el mayor cambio se produce al bajar la razón de crecimiento a 0.2 μm/h ya que la relación de flujo As_4/Ga aumenta a más de 100 produciendo un agrupamiento de escalones o *step bunching*, fenómeno por el cual los escalones de una superficie vecinal pierden su distribución ideal agrupándose formando terrazas de longitud irregular y escalones de más de 1 monocapa (ML) de altura, lo cual no se desea pues induce una anisotropía en las propiedades de las capas[8], mientras que a una razón de 0.8 μm/h se ve beneficiado el flujo escalonado y la ausencia de *step bunching* obteniendo superficies más planas. Contrario a lo que muchos autores argumentan sobre la longitud de difusión de los átomos sobre las terrazas de las superficies donde se necesita una baja velocidad y altos flujos de arsénico para la optimización de la homoepitaxia en la superficie vecinal puesto que el parámetro de longitud de difusión es mayor cuando menor es la velocidad de crecimiento y menor el flujo de arsénico utilizado, en nuestro caso se ha encontrado que la menor rugosidad se obtiene para velocidades altas como 0.8 μm/h y mayores flujos de arsénico. Por lo que se debe tener en cuenta que la difusión en superficies vecinales contempla la dependencia de más parámetros que influyen en la difusión como el tipo de especies atómicas o moleculares presentes, la disposición de los átomos que

componen la superficie y las características físico-químicas, enlaces disponibles y los campos de deformación locales intrínsecos de los bordes de los escalones. En resumen, es probable que los fenómenos cinéticos de crecimiento en los bordes de terraza de los escalones de estas superficies de GaAs(100)-10° jueguen un papel primordial por lo que no hay un punto de comparación con el resto de trabajos que se encuentran en la literatura (con diferentes superficies de GaAs, desorientaciones y espesores de los crecimientos), por lo que los parámetros de optimización de la homoepitaxia en sustratos de GaAs(100)-10° presentados en este trabajo, deben tenerse en cuenta para la realización de un modelo completo de crecimiento de compuestos III-V sobre estas superficies vecinales.

Continuando con el estudio de los crecimientos homoepitaxiales sobre el sustrato desorientado. Se realizó la caracterización óptica de estos, para ello se emplearon las técnicas de Fotoluminiscencia (PL) y Fotorreflectancia (PR), con una configuración estándar a temperatura ambiente, las cuales utilizan como fuente moduladora la línea de 635 nm de un láser, que tiene una profundidad de penetración de aproximadamente 270 nm en GaAs.[9]

4.3.2 Análisis por Fotoluminiscencia (PL)

En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los espectros de PL a temperatura ambiente de las muestras crecidas junto con el ajuste realizado a la señal en color rojo. Aunque el ajuste gaussiano no es el mejor, tiene como propósito determinar a la transición principal y el ancho a la mitad del máximo de intensidad (FWHM) de cada uno de los espectros. La tabla 4.3 muestra las posiciones de los picos y los valores obtenidos FWHM de los ajustes gaussianos de cada señal.

Velocidad 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$

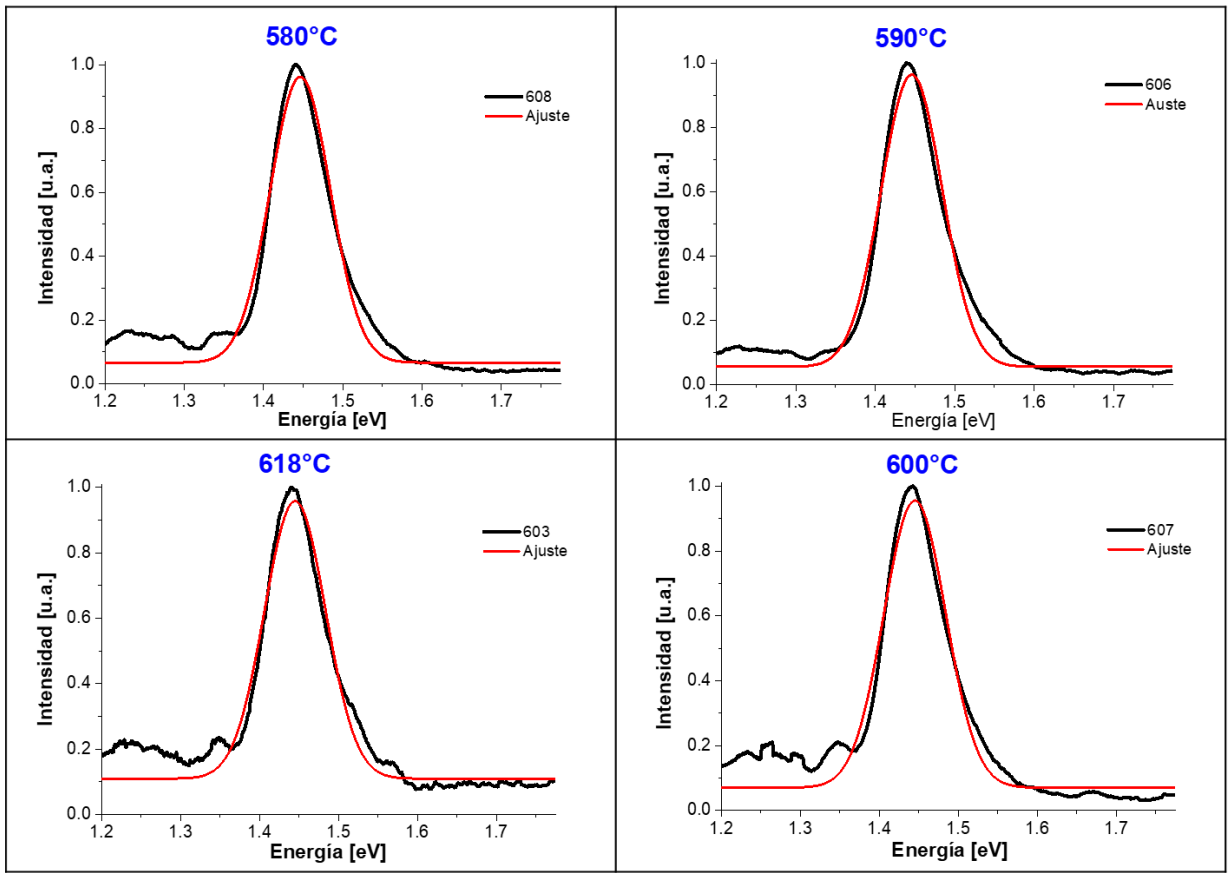


Figura 4.10 Espectro de Fotoluminiscencia a distintas temperaturas de las muestras homoepitaxiales de GaAs crecidas a la razón de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Velocidad 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$

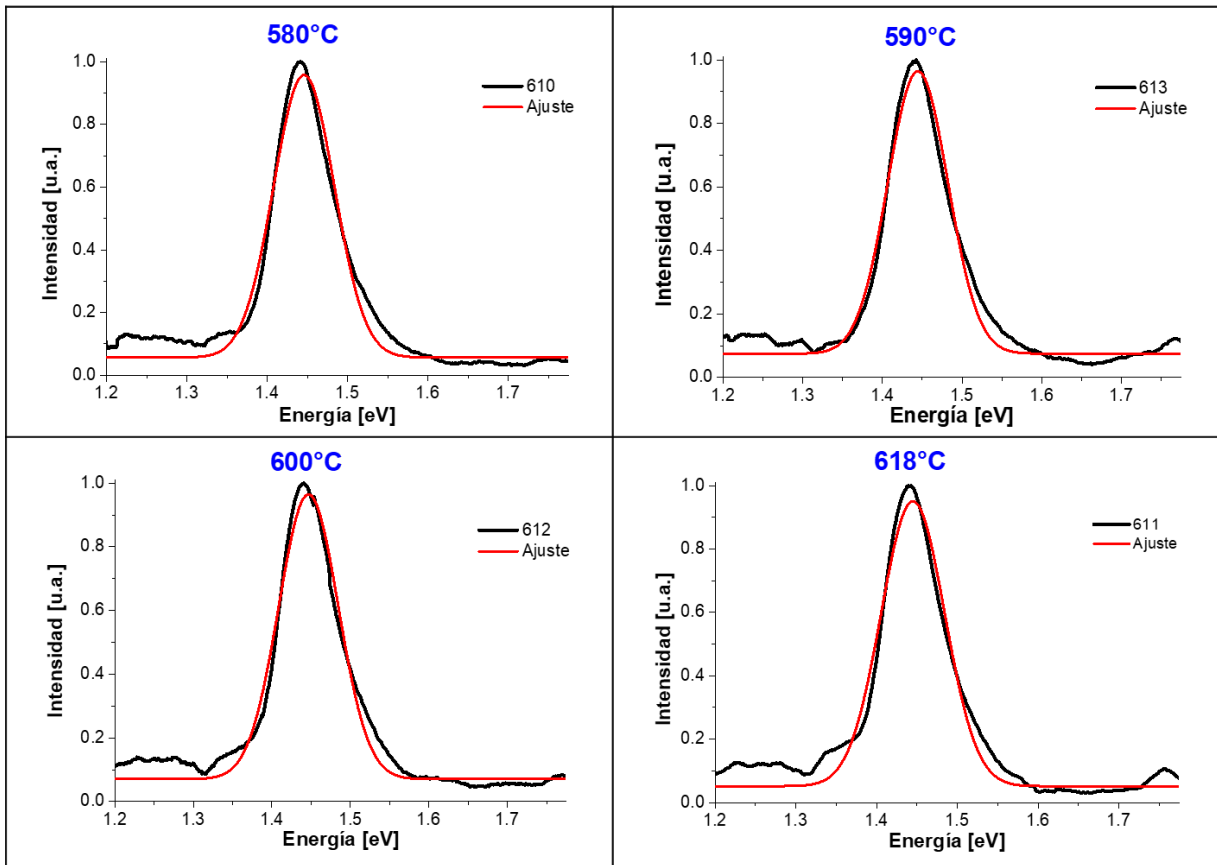


Figura 4.11 Espectro de Fotoluminiscencia a distintas temperaturas de las muestras homoepitaxiales de GaAs crecidas a la razón de 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Tabla 4.3.-Características de los espectros de Fotoluminiscencia de las muestras homoepitaxiales de GaAs.

T_c [°C]	Razón de crecimiento [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Muestra	E [eV]	FWHM [eV]	R^2
580	0.8	608	1.440	0.089	0.953
	0.2	610	1.441	0.089	0.967
590	0.8	606	1.440	0.091	0.973
	0.2	613	1.442	0.089	0.957
600	0.8	607	1.442	0.092	0.938
	0.2	612	1.440	0.089	0.969
618	0.8	603	1.440	0.091	0.942
	0.2	611	1.440	0.093	0.963

Con el fin de mostrar una comparación de la posición de los picos de emisión respecto a la temperatura de crecimiento, se presenta la figura 4.12. Donde se observa que, en ambas razones de crecimiento el pico de emisión se encuentra centrado alrededor de 1.44 eV, con valores del FWHM de aproximadamente 0.09 eV, el cual coincide con el valor reportado por Seredin, et al., [10] de 0.092 eV medido a baja temperatura para una desorientación de 10° en un sustrato de GaAs(100). Para un análisis más detallado de PL se requiere de mediciones a bajas temperaturas lo cual será discutido en un trabajo futuro.

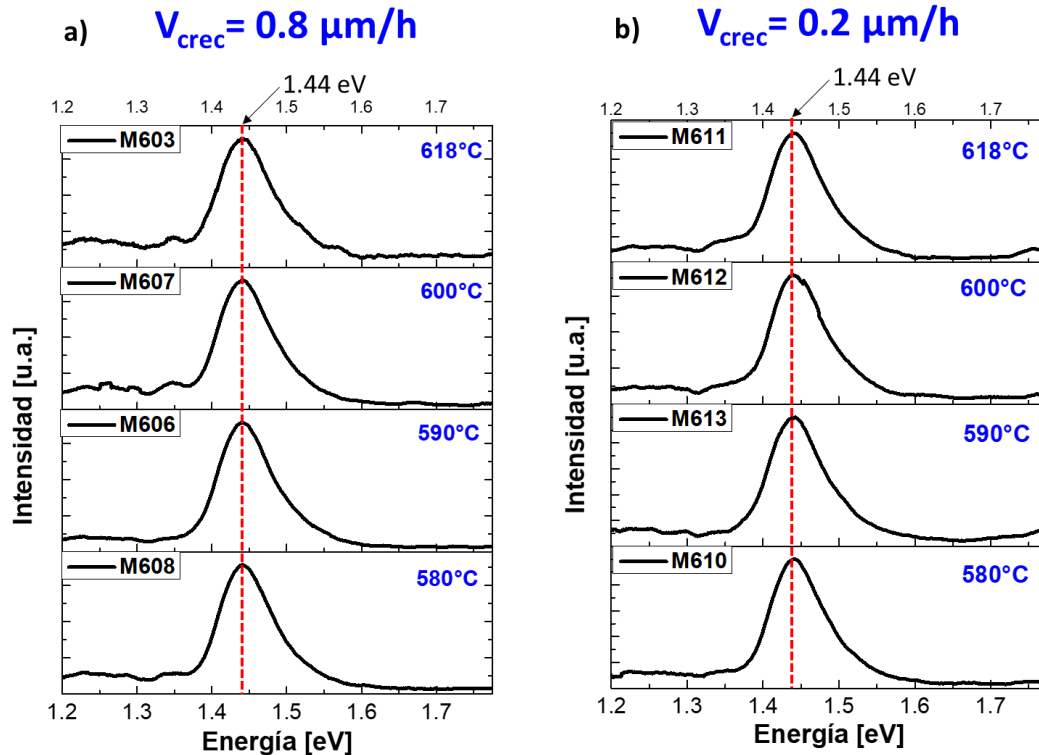


Figura 4.12 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras homoepitaxiales de GaAs. a) Espectros de las muestras crecidas a la razón de $0.8 \mu\text{m/h}$ y b) Espectros de las muestras crecidas a la razón de $0.2 \mu\text{m/h}$.

4.3.3 Análisis por Fotorreflectancia (PR)

En la figura 4.13 y 4.14 se muestran los espectros de fotorreflectancia (PR) obtenidos a temperatura ambiente de los crecimientos de GaAs sobre sustratos de GaAs(100)- 10° . La figura 4.13 está conformada por las muestras M608, M606, M603 y M607, crecidas a la velocidad de $0.8 \mu\text{m/h}$. Mientras que los espectros de las muestras M610, M613, M612 y M611 crecidas a la velocidad de $0.2 \mu\text{m/h}$ se muestran en la figura 4.14. En ambas velocidades se varió la temperatura de crecimiento de 580 hasta 618°C .

Se puede observar en los espectros de PR, que todas las muestras presentan oscilaciones en energías por encima de la energía de la banda prohibida del GaAs ($E_g=1.42$

eV a temperatura ambiente) lo que sugiere la existencia de campos eléctricos internos. Por lo que para el análisis de cada una de las señales PR se tomaron dos regiones de energía, una correspondiente a la contribución del régimen de campo bajo o de la tercera derivada y otro al régimen de campo intenso a las que denominaremos región 1 y región 2 respectivamente:

Región 1) Energías menores a 1.424 eV, valor que corresponde a la banda de energía prohibida (gap) del GaAs ($E < E_g$).

Región 2) Energías mayores al gap del GaAs ($E > E_g$).

Para la región 1) $E < E_g$, correspondiente a energías menores a 1.424 eV, todos los espectros fueron ajustados usando el software Origin de OriginLABs, para ello se reescribió la ecuación 3.17 del capítulo anterior con el fin de facilitar el ajuste, quedando de la forma:

$$\frac{\Delta R}{R} = C \frac{\cos\left(\theta - \frac{5\alpha}{2}\right)}{(\xi^2 + \Gamma^2)^{5/4}}$$

Donde

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Gamma^2}}\right) \quad \text{y} \quad \xi = \hbar\omega - E_g = E_j - E_g$$

Donde Γ es el parámetro de ensanchamiento fenomenológico debido a impurezas y defectos, es decir, a centros de dispersión asociado a el punto crítico de energía E_{cp} . En la tabla 4.4 se muestran los valores de E_g encontrados a partir de los ajustes realizados (figura 4.13 y 4.14) a cada uno de los espectros.

Velocidad 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$

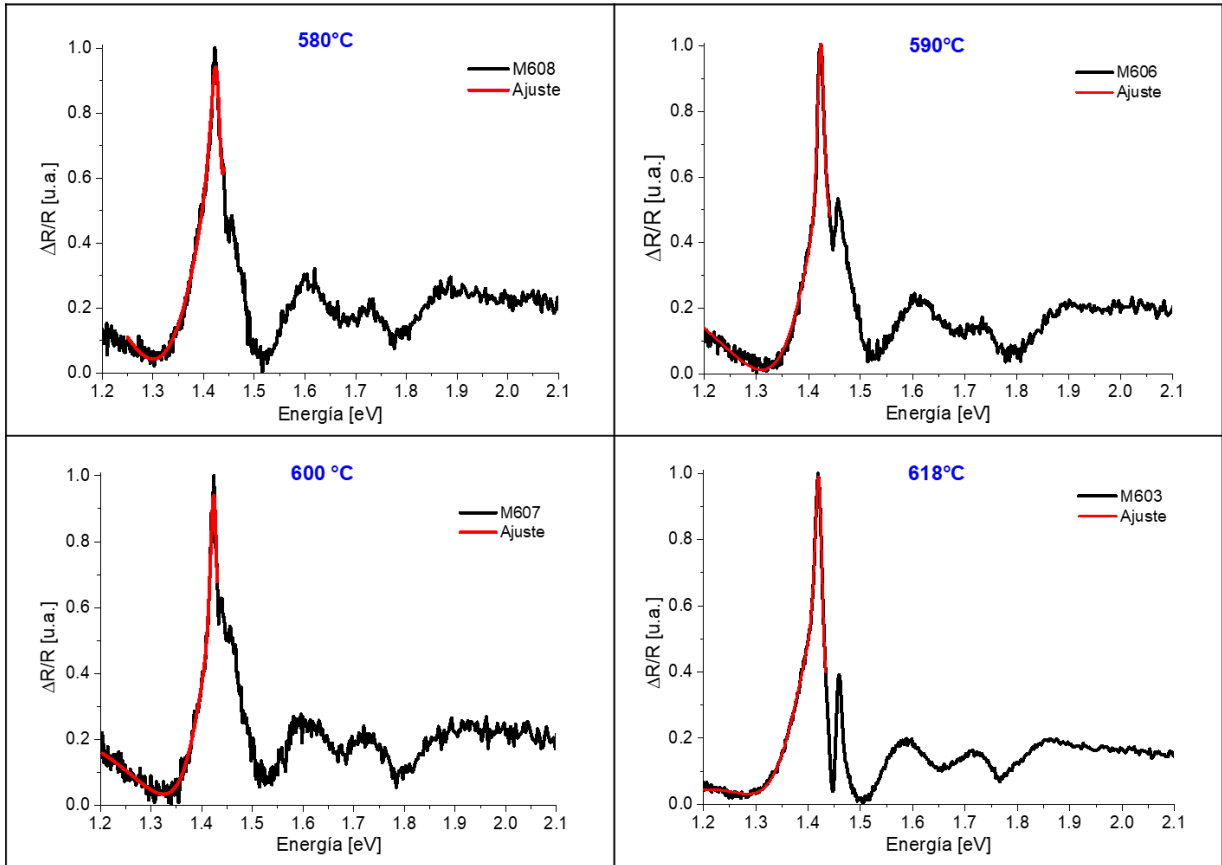


Figura 4.13 Espectros de fotorreflectancia a temperatura ambiente de las muestras crecidas a diferentes temperaturas a una razón de crecimiento de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$. La línea en rojo corresponde al ajuste empleado para energías menores al gap de GaAs (Región 1).

Velocidad 0.2 $\mu\text{m/h}$

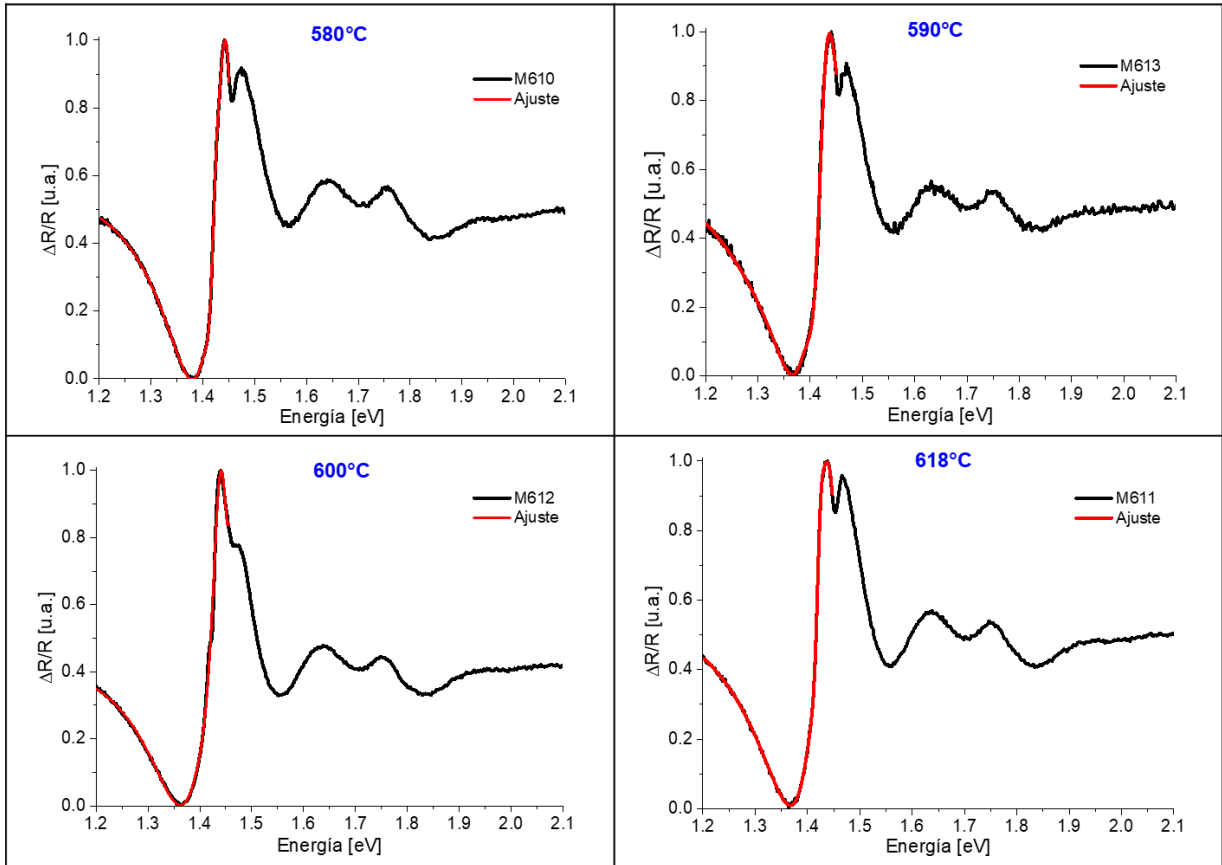


Figura 4.14 Espectros de fotorreflectancia a temperatura ambiente de las muestras crecidas a diferentes temperaturas a una razón de crecimiento de 0.2 $\mu\text{m/h}$. La línea en rojo corresponde al ajuste empleado (Región 1).

Tabla 4.4. Resumen de parámetros correspondientes al ajuste en el régimen de campo bajo $E < E_g$.

T_c [°C]	Razón de crecimiento [$\mu\text{m/hr}$]	Muestra	E_g [eV]	Γ [eV]	R^2
580	0.8	608	1.429	0.246	0.992
	0.2	610	1.441	0.033	0.997
590	0.8	606	1.425	0.015	0.979
	0.2	613	1.416	0.045	0.997
600	0.8	607	1.425	0.016	0.984
	0.2	612	1.431	0.059	0.997
618	0.8	603	1.423	0.016	0.999
	0.2	611	1.420	0.016	1.000

El valor promedio de E_g asociada a la transición de bulto en el GaAs se encuentra alrededor de 1.424 eV, siendo de 1.425 eV en el caso de la razón de crecimiento de 0.8

$\mu\text{m/h}$ y de 1.427 eV para la razón de 0.2 $\mu\text{m/h}$. Podemos observar que el ancho de las líneas Γ es en general más angosto para las muestras crecidas a una razón de 0.8 $\mu\text{m/h}$. Puesto que Γ es el parámetro de ensanchamiento fenomenológico y es debido a impurezas y defectos, es decir a centros de dispersión, podríamos suponer que crecer a esta velocidad conlleva crecimientos con mayor calidad cristalina.

Para la región 2) $E > E_g$, correspondiente a energías mayores a 1.424 eV, se observan oscilaciones en la señal que decaen exponencialmente, cual lo atribuimos al efecto Franz-Keldysh (FK) (Figura 4.14), consideramos entonces que la estructura está en un régimen de campo alto.

Para el análisis emplearemos la teoría desarrollada en la sección 3.3.6. De acuerdo con la ecuación 3.19, graficamos la energía de los extremos E_j en función de M_j .

$$(\hbar\omega)_j = \hbar\Omega(M_j) + E_g, \quad j = 1,2,3, \dots \quad (3.19)$$

Las figuras 4.15 y 4.16 muestran los extremos en energía E_j en función de M_j para las muestras crecidas a 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/h}$ respectivamente. En la tabla 4.5 se presentan los resultados de los ajustes lineales del modelo FK a las intensidades de campo eléctrico obtenidos.

Velocidad 0.8 $\mu\text{m/h}$

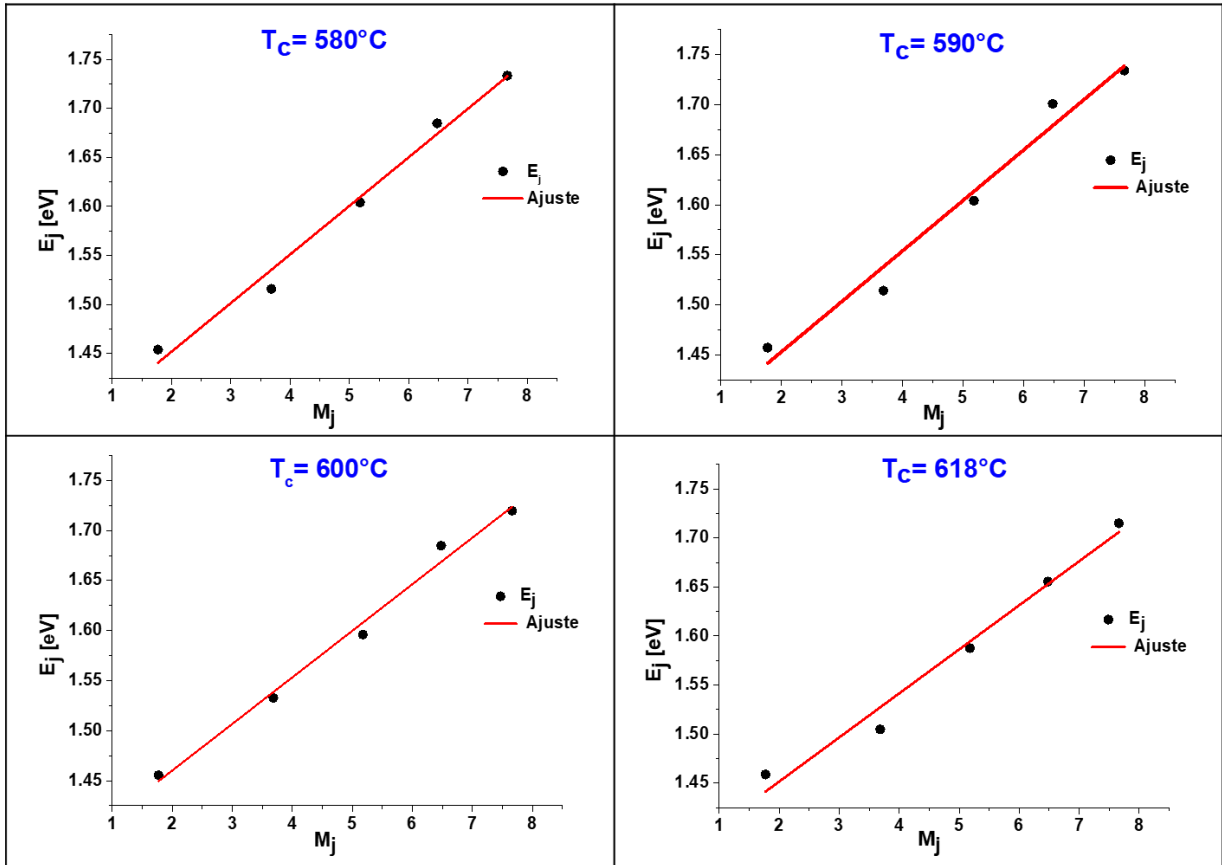


Figura 4.15 Ajustes lineales de E_j vs M_j de acuerdo con la ecuación 3.19, para las oscilaciones de Franz-Keldysh (FKO) correspondientes a los crecimientos realizados a la velocidad de 0.8 m/h a diferentes temperaturas. La línea en rojo corresponde al ajuste lineal empleado.

Velocidad 0.2 $\mu\text{m/h}$

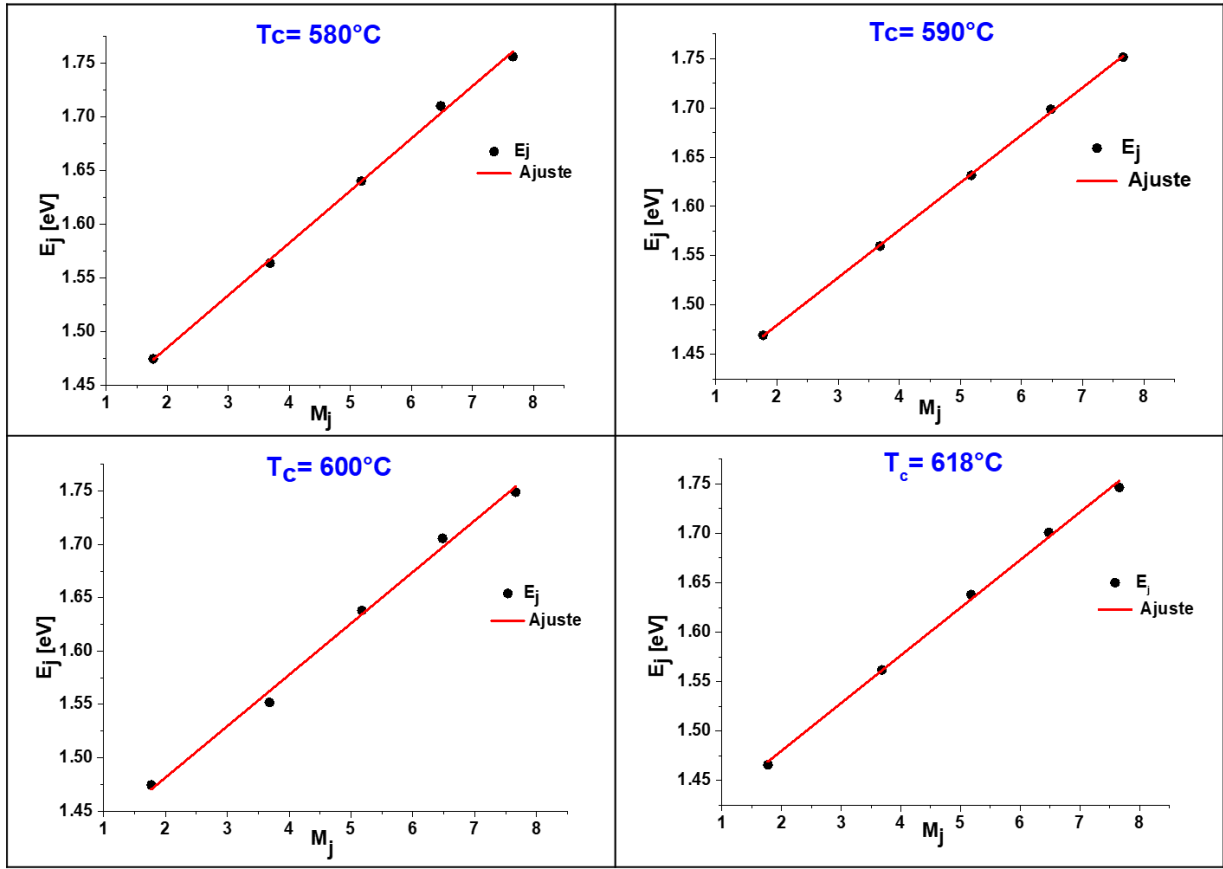


Figura 4.16 Ajustes lineales de E_j vs M_j de acuerdo con la ecuación 3.19, para las oscilaciones de Franz-Keldysh (FKO) correspondientes a los crecimientos realizados a la velocidad de 0.2 $\mu\text{m/h}$ a diferentes temperaturas. La línea en rojo corresponde al ajuste lineal empleado.

Tabla 4.5.- Resumen de parámetros del análisis de Franz-Keldysh para las muestras crecidas a las razones de 0.8 y 0.2 $\mu\text{m/hr}$.

T_c [°C]	Razón de crecimiento [$\mu\text{m/hr}$]	Muestra	E_g [eV]	$\hbar\Omega$ [eV]	F_{in} $\times 10^5$ [V/cm]
580	0.8	608	1.353	0.050	2.74
	0.2	610	1.387	0.049	2.68
590	0.8	606	1.352	0.050	2.82
	0.2	613	1.383	0.048	2.64
600	0.8	607	1.367	0.047	2.5
	0.2	612	1.385	0.048	2.63
618	0.8	603	1.362	0.045	2.37
	0.2	611	1.384	0.048	2.64

El valor de campo eléctrico interno (F_{int}) más bajo de 2.37×10^5 V/cm se obtuvo para muestra M603 crecida a una temperatura de 618°C . Mientras que el valor más alto de campo eléctrico de 2.82×10^5 V/cm se obtuvo para la muestra M606 crecida a una temperatura de 590° , ambas muestras crecidas a una razón de $0.8 \mu\text{m/h}$ (Figura 4.17). Aunque los valores son muy cercanos entre sí, una posible explicación de esta diferencia podría ser la generación de un campo de esfuerzos elásticos en la capa de GaAs crecida, debido al aumento en la rugosidad superficial para la temperatura de 590°C .

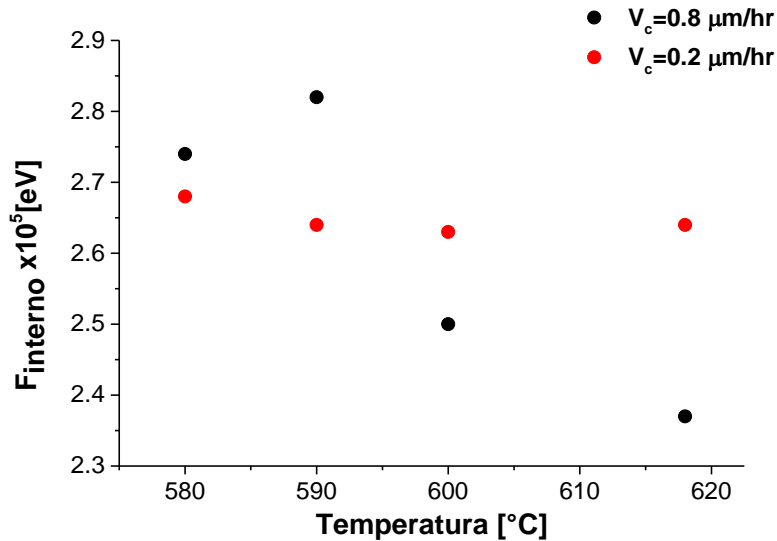


Figura 4.17 Energías de campo eléctrico F_{int} como función de la temperatura de crecimiento.

En resumen, en este capítulo se encontró que los parámetros para la obtención de una superficie suave (rugosidad $rms = 0.27 \text{ nm}$) de GaAs crecida sobre sustratos de GaAs(100)- 10° , se tendrá a la temperatura de 600°C y a una razón de crecimiento de $0.8 \mu\text{m/h}$, como es el caso de la muestra M607. De acuerdo con los resultados obtenidos de PL y PR, con los equipos utilizados, no se observó una variación significativa en las propiedades ópticas. Por lo cual, se requiere el uso de equipos con capacidad para bajar la temperatura de medición para un estudio más detallado.

Es importante recalcar que los parámetros de optimización encontrados para el crecimiento homoepitaxial sobre este sustrato de GaAs(100)- 10° difieren a lo reportado en otros trabajos de investigación por lo que este estudio contribuye al modelo del crecimiento de compuestos III-V sobre estas superficies vecinales.

Referencias

- [1] L. J. Schowalter, K. Yang, T. Thundat, and B. .Orr, "Atomic step organization in homoepitaxial growth on GaAs(111)B substrates," *Scanning Microsc.*, vol. 8, no. 4, pp. 889–896, 1994, doi: 10.1116/1.587805.
- [2] P. Tejedor, F. E. Allegretti, P. Šmilauer, and B. A. Joyce, "Temperature-dependent unstable homoepitaxy on vicinal GaAs(110) surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 407, no. 1–3, pp. 82–89, 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00149-6.
- [3] P. Tejedor, C. Roberts, and B. A. Joyce, "Surface-morphology evolution during unstable homoepitaxial growth of gaas(110)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 2341–2345, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.2341.
- [4] Y. Oda and T. Fukui, "Natural formation of multiatomic steps on patterned vicinal substrates by MOVPE and application to GaAs QWR structures," *J. Cryst. Growth*, vol. 195, no. 1–4, pp. 6–12, 1998, doi: 10.1016/S0022-0248(98)00647-2.
- [5] C. Guerret-Piecourt, "Temperature effect on surface flatness of molecular beam epitaxy homoepitaxial layers grown on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 16, no. 1, p. 204, 1998, doi: 10.1116/1.589780.
- [6] X. Marcadet, J. Olivier, and J. Nagle, "Stability of the step distribution and MBE growth mechanisms on vicinal GaAs (111) substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 699–703, 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00438-8.
- [7] K. Yang, "Molecular-beam epitaxy on exact and vicinal GaAs(111) substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 11, no. 3, p. 779, 1993, doi: 10.1116/1.586787.
- [8] Y. Nakamura, S. Koshiha, and H. Sakaki, "Large conductance anisotropy in a novel two-dimensional electron system grown on vicinal (111)B GaAs with multiatomic steps," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 26, pp. 4093–4095, 1996, doi: 10.1063/1.117829.
- [9] E. by E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York, 1985.
- [10] P. V. Seredin *et al.*, "Influence of Substrate Misorientation on the Composition and the Structural and Photoluminescence Properties of Epitaxial Layers Grown on GaAs(100)," *Semiconductors*, vol. 52, no. 1, pp. 112–117, 2018, doi: 10.1134/S1063782618010207.

CAPÍTULO 5

Crecimiento de GaN y pozos cuánticos de GaN/InGaN sobre sustratos GaAs (100)-10°

En este capítulo, se realiza un estudio del crecimiento heteroepitaxial de c-GaN sobre el sustrato desorientado de GaAs(100)-10°. Se analiza el efecto de la temperatura de crecimiento sobre la calidad cristalina obtenida mediante las microscopías de AFM y TEM. Se evalúa la calidad cristalina de las muestras mediante la difracción de rayos X para determinar la fase de la estructura cristalina de GaN/GaAs(100)-10° y se estudian las propiedades ópticas de las películas mediante la técnica de fotoluminiscencia y fotorreflectancia.

5.1 Esquemas para el crecimiento de c-GaN

Una vez realizado el estudio de los crecimientos homoepitaxiales en sustratos desorientados. La siguiente etapa de este trabajo consistió en crecer la capa de GaN en fase cúbica, por ello que se realizaron dos crecimientos de GaN de espesor nominal de 166 nm sobre el sustrato de GaAs(100) -10°, en los cuales se varió la temperatura de crecimiento con una diferencia de 10°C, muestras denominadas como M593 y M594. La figura 5.1 muestra el esquema resumido de las condiciones de ambos crecimientos en los cuales se creció una capa buffer de GaAs de 200 nm de espesor nominal a una razón de crecimiento de 0.8 µm/hr.

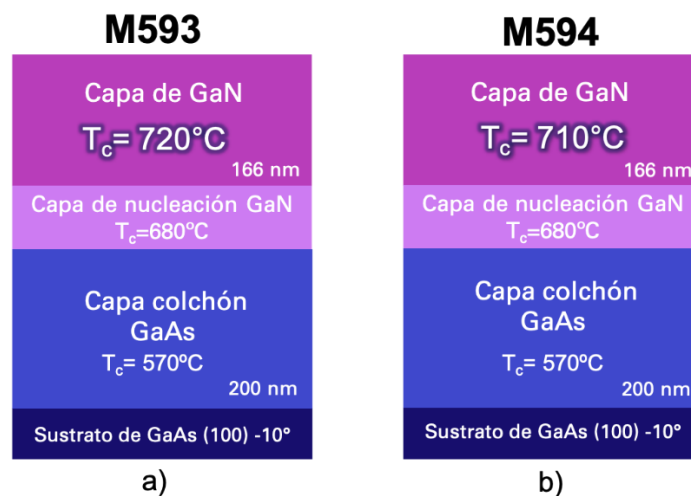


Figura 5.1 Esquema de crecimiento de las muestras M593 y M594.

El primer paso para llevar a cabo el crecimiento de GaN, consiste en la desorción térmica de los óxidos nativos del sustrato desorientado de GaAs a la temperatura de 600°C. Esta limpieza atómica de la superficie es imprescindible para llevar a cabo crecimientos epitaxiales de buena calidad cristalina. Realizada esta limpieza, se crece una capa homoepitaxial de GaAs de 200 nm de espesor, empleando una presión de haz equivalente de Ga (BEP_{Ga}) de 2.5×10^{-7} Torr y una presión de As (BEP_{As}) de 7.1×10^{-6} Torr, a una razón de crecimiento de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ con lo que se ve beneficiado el crecimiento por corrimiento del escalón como se corroboró en el capítulo 4. Esta capa asegura una superficie libre de defectos del sustrato que afecten las propiedades del c-GaN.

Seguido de la capa homoepitaxial se crece una capa de nucleación de c-GaN a una temperatura de 680 °C, durante un tiempo (τ_{NL}) de 18 segundos y con una presión de As_4 constante por un tiempo (τ_{As_4}). La presión de As_4 empleada BEP_{As} fue de 7.1×10^{-6} Torr, la presión de Ga de BEP_{Ga} de 2.2×10^{-7} Torr y el flujo de N suministrado por la fuente RF operó en las condiciones de 0.25 sccm y una potencia de 150 W. Una ventaja de emplear As_4 durante esta etapa es que forma continuamente una plantilla cúbica, la cual restringe epitaxialmente al GaN para sintetizar en la estructura metaestable cúbica, disminuyendo la incorporación de la componente hexagonal.

De esta forma la nucleación de c-GaN inicia con tres elementos suministrados simultáneamente N, Ga y As sobre la superficie de crecimiento de GaAs a 680 °C. Los átomos adsorbidos de As se enlazan fácilmente con los átomos de Ga, formando una terraza cúbica de GaAs, replicando así la estructura subyacente del sustrato. Se propicia entonces un intercambio aniónico entre los átomos adsorbidos de N y los átomos de As de la terraza cúbica. Este intercambio es posible ya que la energía de enlace de Ga-N ($96.8 \text{ kcalmol}^{-1}$) es mayor comparada con la energía de enlace de Ga-As (47 kcalmol^{-1}) [1], [2], por lo que el compuesto GaN es más favorable energéticamente en la superficie.

Finalmente, sobre la capa de nucleación se creció la heteroestructura de c-GaN con una presión Ga de BEP_{Ga} de 2.2×10^{-7} Torr con una temperatura de crecimiento T_c de 720°C para la muestra denominada M593 y 710 °C para la M594.

En el mecanismo de formación de GaN, los átomos adsorbidos de N reemplazan los átomos de As de la red y enlazan con los átomos de Ga formando GaN. Por su parte, los átomos de As se mueven a los sitios de átomos adsorbidos vecinos, combinándose con otros átomos de As para formar dímeros antes de salir de la superficie de crecimiento.

En la segunda etapa de este trabajo, se realizaron nuevamente dos crecimientos de GaN de espesor nominal de 166 nm sobre el sustrato de GaAs(100) desorientado 10° . Con el fin de suavizar la superficie, esta vez se creció una superred como capa colchón conformada por diez capas alternas de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs$ de 10 nm de espesor cada una. Empleando una presión de haz equivalente de Ga (BEP_{Ga}) de 1.16×10^{-7} Torr, una presión de As (BEP_{As}) de 3.23×10^{-6} Torr y una presión de Al (BEP_{Al}) de 4.27×10^{-8} Torr. Finalizando con

una capa de GaAs 100 nm de espesor. Seguido de la capa de GaAs se creció la capa de GaN a una temperatura de crecimiento (T_c) de 740 °C para la muestra denominada M637 y de 730 °C para la denominada M638. La presión de Ga empleada de BEP_{Ga} de 1.95×10^{-7} Torr y el flujo de N suministrado por la fuente RF operó en las condiciones de 0.25 sccm y una potencia de 150 W. La figura 5.2 muestra el esquema resumido de las condiciones de ambos crecimientos (muestras M637 y M638).

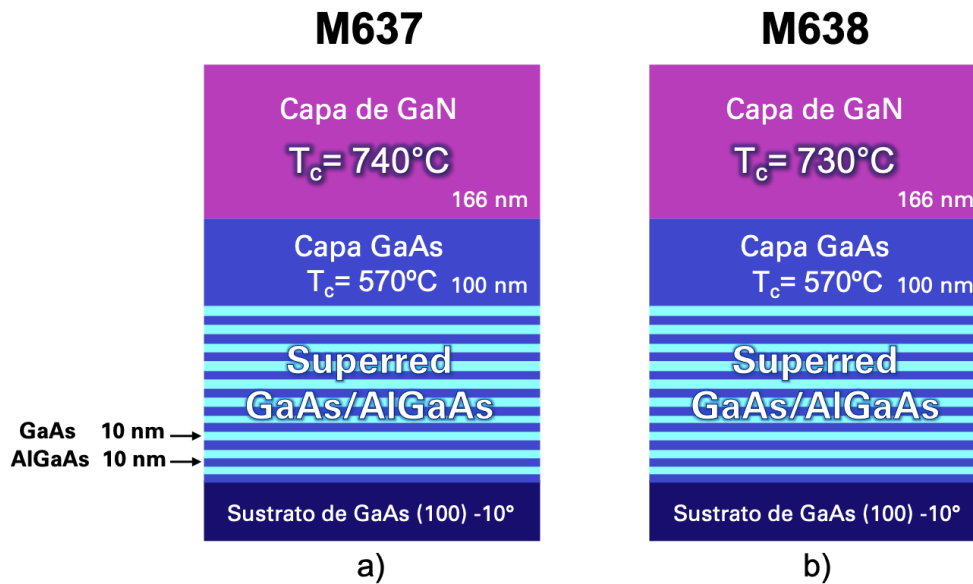


Figura 5. 2 Esquema de crecimiento de las muestras M637 y M638.

Las superredes de GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ han sido utilizadas como capas de amortiguación para suavizar la interfaz, atenuando las dislocaciones y bloqueando impurezas que se propagan a través de las epicapas desde el sustrato

5.1.2 El efecto de la temperatura de crecimiento T_c sobre la morfología superficial de c-GaN

La caracterización morfológica de la superficie de las muestras de c-GaN fue realizada por AFM. En la figura 5.3 se presenta las micrografías de AFM de las muestras a diferentes áreas de barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

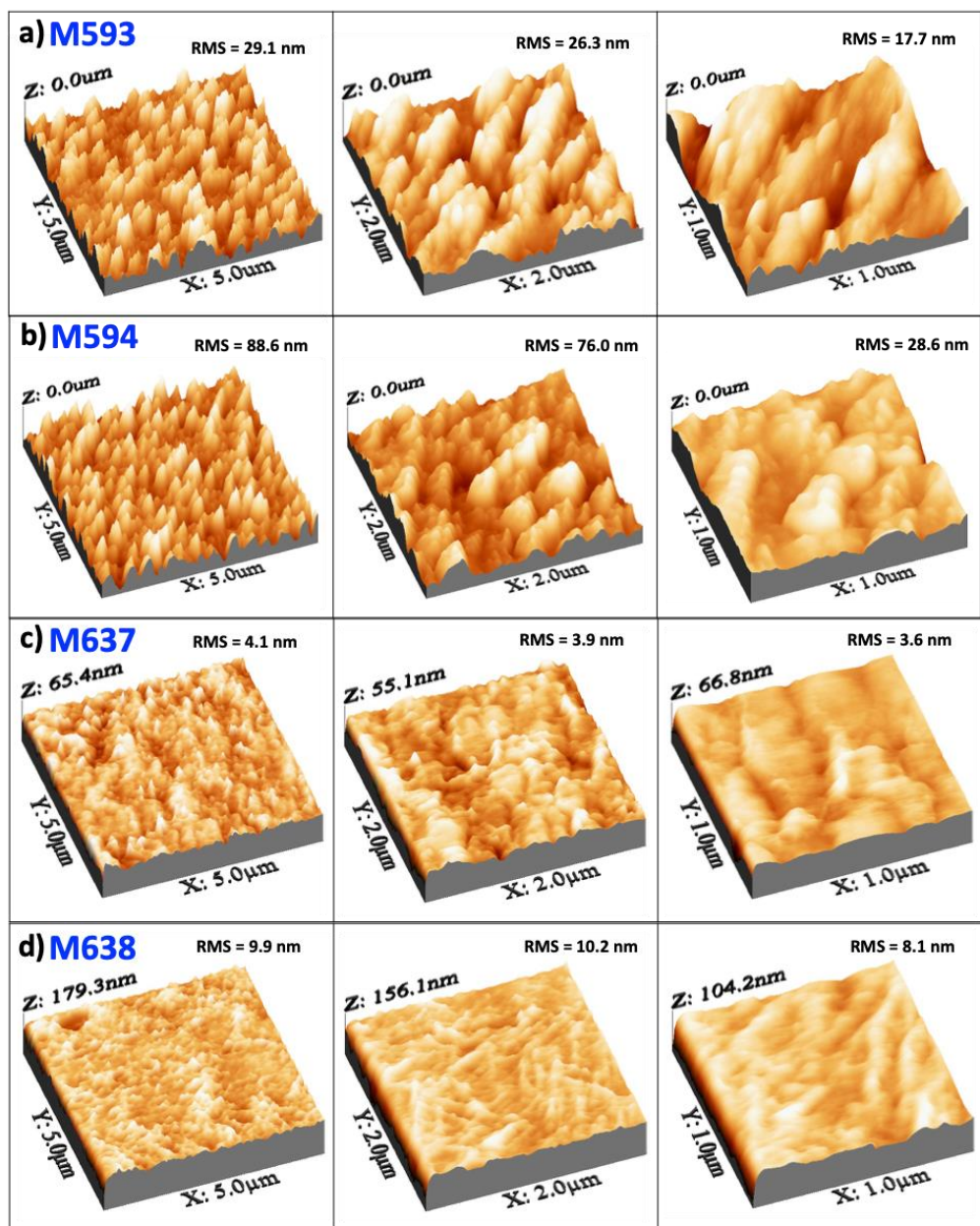


Figura 5.3 Imágenes AFM de los crecimientos de c-GaN a diferentes áreas de barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. a) Muestra M593 crecida a la temperatura $T_c=720^\circ\text{C}$, b) Muestra M594 crecida a la temperatura $T_c=710^\circ\text{C}$, c) Muestra M637 crecida a la temperatura de $T_c=740^\circ\text{C}$ y d) Muestra M638 crecida a la temperatura de $T_c=730^\circ\text{C}$.

En todas las muestras se observa la morfología típica de las películas de GaN en fase cúbica. Donde la superficie presenta la formación de rugosidad y nanofacetamiento, siendo esta rugosidad media (rms) mayor en la muestra M594 alrededor de 28.6 nm (área de barrido de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$), crecida a la menor temperatura de $T_c=710^\circ\text{C}$, mientras que la superficie más suave se tiene en la muestra M637 con un rms de alrededor de 3.6 nm, la cual se creció a la mayor temperatura de $T_c=740^\circ\text{C}$. Este valor de rugosidad rms, es similar al reportado

por Amimer et al., para una película de GaN cúbico de 1.8 μm crecida en sustrato de Ga(001) desorientado 2° donde se tiene un rms de alrededor de 3.5 nm.[3]

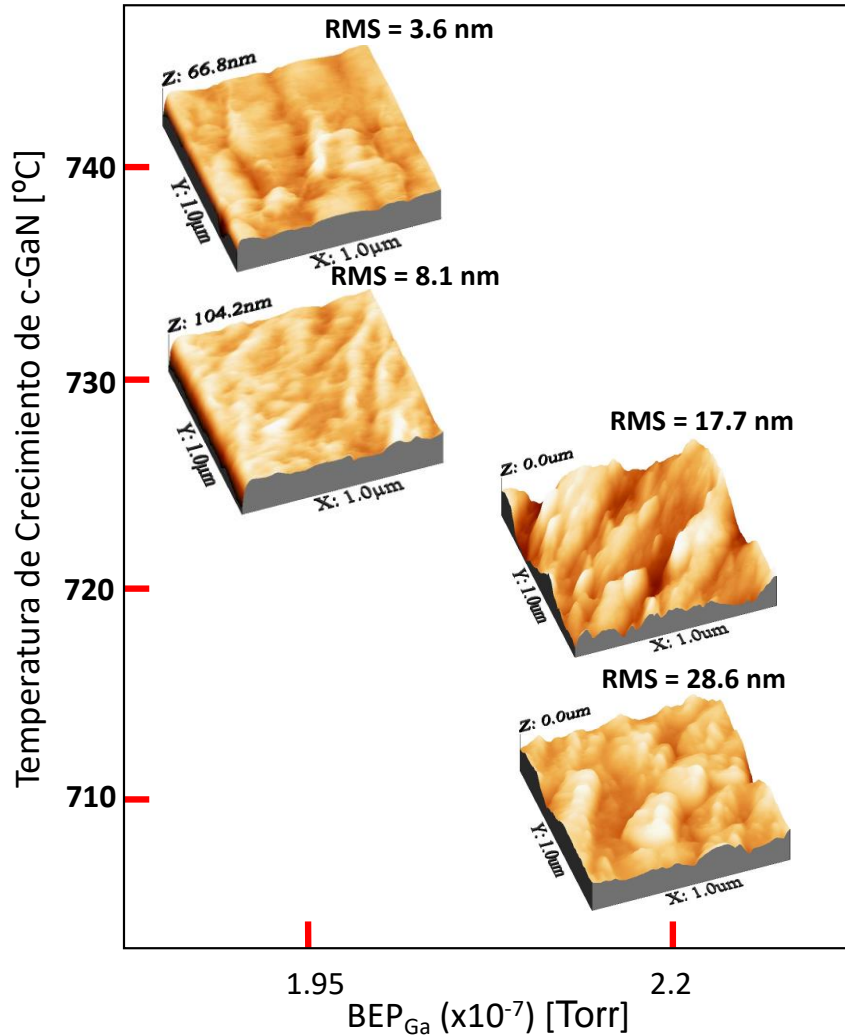


Figura 5.4 Diagrama que muestra la variación de la morfología superficial en función de las condiciones de crecimiento de c-GaN, temperatura de crecimiento T_c y BEP_{Ga} .

Se observa además, que al mantener el flujo de Ga(BEP_{Ga}) constante y variar el parámetro de temperatura de crecimiento (T_c) figura 5.4, se encuentran diferencias en la morfología superficial debido a que la cinética de crecimiento se ve modificada por la energía térmica de los átomos en la superficie. Así, para la menor temperatura $T_c = 710^\circ\text{C}$ que corresponde a la muestra M594, se aprecia la superficie más irregular con la formación de algunos cúmulos debido a la menor movilidad que tienen los átomos de Ga a esta temperatura de crecimiento. Para el flujo de Ga más bajo e igual 1.95×10^{-7} Torr (muestras M637 y M638) se obtienen las superficies con menor rugosidad media rms, en el caso de la muestra M637 crecida a la mayor temperatura de crecimiento $T_c = 740^\circ\text{C}$ se tiene la menor

rugosidad media rms de 3.6 nm, el efecto de incrementar la temperatura (T_c) promueve un aumento en la difusión de los átomos adsorbidos, lo cual fomenta el crecimiento de una superficie plana. Sin embargo, es importante considerar que un incremento mucho mayor en la temperatura T_c produciría la desorción de Ga y por lo tanto se tendría una mayor presencia de N, lo que generaría una superficie no sólo rugosa sino inhomogénea.

Es importante notar el efecto de crecer una superred como capa buffer en las muestras M637 y M638 donde se han obtenido las rugosidades *rms* más bajas. Se ha demostrado que en general las superredes de GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ pueden emplearse como capas de amortiguación para suavizar la interfaz, atenuando las dislocaciones y bloqueando impurezas que se propagan a través de las epicapas desde el sustrato.[4], [5]

De estos resultados encontramos que la mejor condición para el crecimiento con la menor rugosidad de 3.6 nm, son: $T_c=740^\circ C$ y una $BEP_{Ga}=1.95 \times 10^{-7}$ Torr.

5.1.2 Estudio a nivel atómico del GaN

Para continuar con el estudio de la capa de c-GaN crecida sobre los sustratos de GaAs(100)- 10° , se realizó un análisis a escala atómica por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en sección transversal y difracción de electrones de área selecta (SAD).

La figura 5.5 muestra las micrografías de TEM a baja resolución de las muestras crecidas. En estas es posible distinguir la interfaz del sustrato desorientado de GaAs y la capa de GaN, esta última en la parte superior. Se observan además, la presencia de fosas o huecos a lo largo de esta interfaz por debajo del crecimiento de GaN. Un estudio de la formación de dichos huecos se realiza en la siguiente sección 5.3.

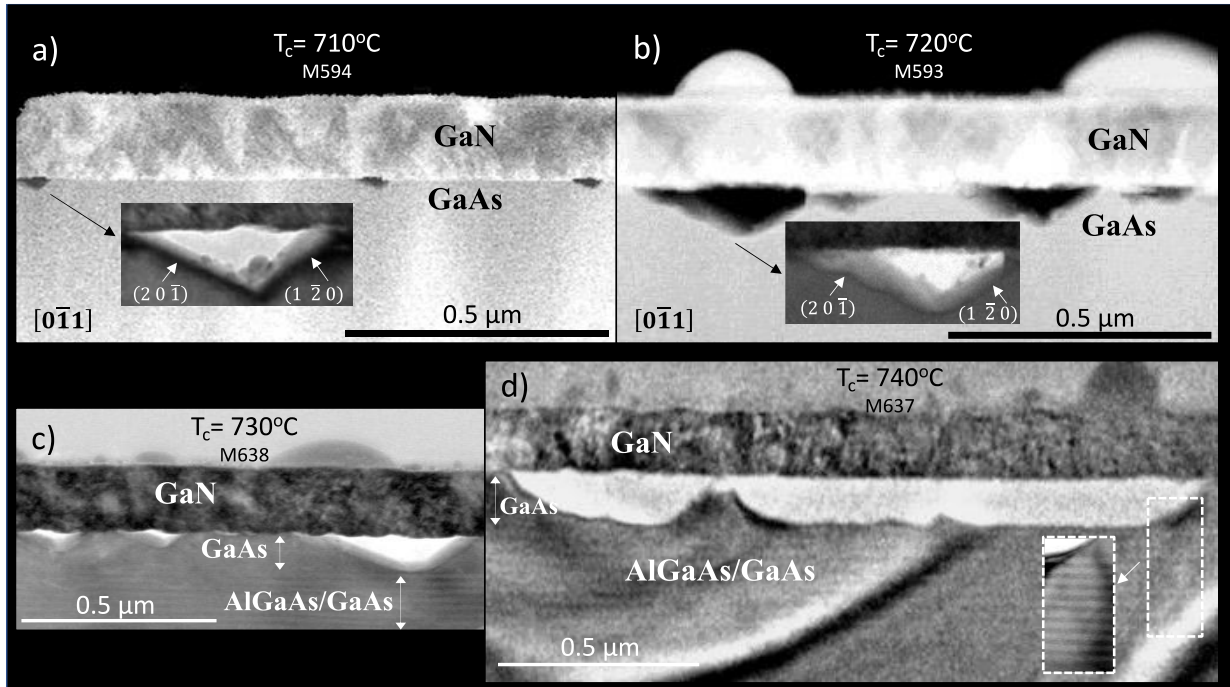


Figura 5.5. Imagen TEM de la sección transversal de los crecimientos de GaN cúbico. a) Muestra 594 crecida a una temperatura de crecimiento $T_c=710^\circ\text{C}$, b) Muestra 593 crecida a una temperatura de crecimiento $T_c=720^\circ\text{C}$, c) Muestra M638 crecida a una temperatura de crecimiento $T_c=730^\circ\text{C}$ y d) Muestra M637 crecida a una temperatura de crecimiento $T_c=740^\circ\text{C}$.

En la figura 5.6 se muestra una imagen de TEM de alta resolución (HR-TEM) del crecimiento M594. La imagen de la derecha muestra las FFTs de c-GaN y GaAs a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$. En estos patrones se evidencia la coherencia de la intensidad y de la disposición de los puntos de difracción de las dos estructuras.

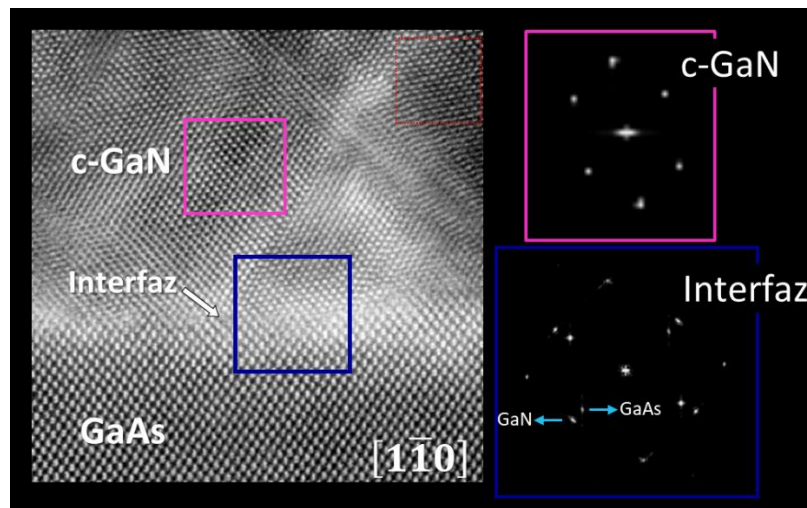


Figura 5.6. Imagen HR-TEM de la epicapa de c-GaN crecida sobre GaAs(100)- 10° de la muestra M594 ($T_c=710^\circ\text{C}$) y las FFT's de las correspondientes regiones de c-GaN señalados en la imagen.

En esta micrografía de HR-TEM (figura 5.6), es posible observar los defectos planares característicos de c-GaN, como fallas de apilamiento vistas como planos inclinados respecto a la superficie del sustrato asociadas a la tensión local por el alto desacople reticular entre c-GaN ($a_0=4.503 \text{ \AA}$) y GaAs ($a_0=5.653 \text{ \AA}$) alrededor del 20%. Estos efectos típicos del nitruro de galio cúbico se han observado en otras desorientaciones del sustrato de GaAs(100)-2°[6], 4°[7] y en sustratos de β -SiC.[8] Además, se observa que no hay presencia de fase hexagonal desde la interfaz. Hasta ahora desconocemos si el empleo de la super red de AlGaAs/GaAs en la capa colchón disminuye la formación de fallas de apilamiento por lo que en un trabajo futuro se estudiará la muestra M638 en HR-TEM, ya que hasta ahora es la muestra que no presenta fase hexagonal según el estudio de XRD que se presenta en la siguiente sección.

5.1.3 Efecto de la temperatura de crecimiento T_c sobre la estructura cristalina de c-GaN

Se realizó un análisis de rayos X para determinar la estructura cristalina y la calidad de las películas de GaN crecidas a diferentes temperaturas T_c . La figura 5.7 presenta los difractogramas de rayos X de las muestras.

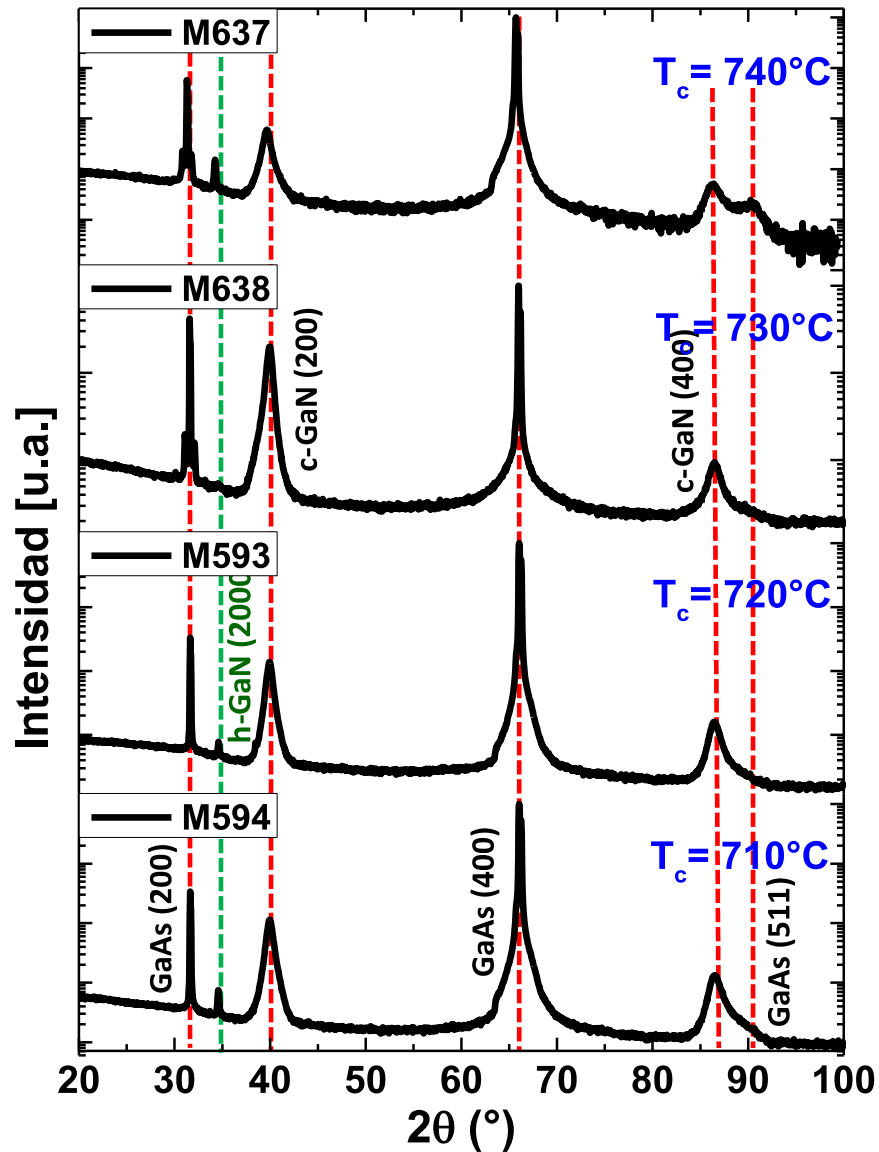


Figura 5.7 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de c-GaN sobre sustratos de GaAs (100)-10°, variando la temperatura de crecimiento T_c .

En los patrones de difracción de rayos X se observa la fase cúbica del nitruro de galio mediante los picos de difracción asociados a los planos (200) y (400) del tipo zinc-blenda de GaN ubicados en $2\theta = 40.0^\circ$ y $2\theta = 86.3^\circ$, así como los picos correspondientes a los planos (200) y (400) de GaAs. Para la muestra M638 crecida a la temperatura de crecimiento $T_c=730^\circ\text{C}$ no se observa la presencia del pico ubicado en $2\theta = 34.56^\circ$. Este pico se asocia al plano (2000) del GaN en fase hexagonal ó al plano (111) del c-GaN. Estos resultados nos indican que la temperatura de crecimiento de 730°C propicia el crecimiento de la fase metaestable (cúbica) de GaN de mejor calidad.

En la figura 5.8 se muestra el ancho medio a la mitad del pico de difracción (FWHM) de las curvas sobre ω para muestras de c-GaN en función de la temperatura de crecimiento T_c . Se observa que el valor mínimo de FWHM de 112 min se tiene para la muestra M638 crecida a la temperatura de $T_c=730$ °C, y un valor máximo de 181 min para la muestra M637 crecida a la temperatura de $T_c=740$ °C. Por lo que, la mejor calidad cristalina en esta serie de crecimientos se tiene a la temperatura de crecimiento de 730 °C, lo cual es congruente con la información obtenida en el difractograma de la figura 5.7 a esta temperatura, en la que se aprecia la ausencia de la fase hexagonal de GaN.

Entre los valores reportados del FWHM por otros grupos se tienen 101 min para una película de GaN cúbico de 400 nm crecida en un sustrato de GaAs desorientado 4° [7], un valor de 30 min para una película de GaN cúbico de 1.8 μm crecida sobre un sustrato de GaAs desorientado 2° [3], d e 43 min en una película de GaN cúbico de aproximadamente 1 μm crecida en MgO. [9] con el mejor resultado reportado de 10 min para una película de GaN hexagonal crecida en zafiro (0001). [10] Es probable que el valor obtenido mayor a los reportados se deba al gran desacople de la red entre el GaN y GaAs y a que se tiene un espesor de la película mucho menor.

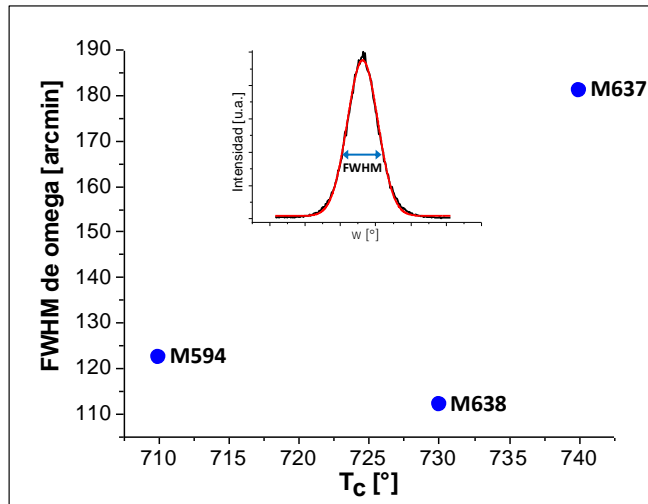


Figura 5.8 FWHM de las curvas sobre ω para la difracción del plano (200) de c-GaN, variando la temperatura de crecimiento T_c .

En resumen, empleando la temperatura de crecimiento de 730 °C con un flujo de Ga $\text{BEP}_{\text{Ga}}=1.95 \times 10^{-7}$ Torr se tiene el crecimiento con la mejor calidad cristalina en esta serie de muestras de c-GaN.

5.1.4 Caracterización óptica de c-GaN

La caracterización óptica de las muestras bajo estudio se llevó a cabo por las técnicas de Fotoluminiscencia y por Fotorreflectancia descritas en el capítulo 3. Ambas técnicas fueron realizadas a temperatura ambiente.

5.1.4.1 Efecto de la temperatura de crecimiento en la señal de Fotoluminiscencia

En la figura 5.9 se muestran los espectros de fotoluminiscencia obtenidos a temperatura ambiente empleando un láser de He-Cd de longitud de onda de 325 nm de las muestras de c-GaN crecidas (M593, M594 M637 y M638) a diferentes temperaturas T_c . Se observa que para los diferentes flujos de Galio empleados ($BEP_{Ga} = 1.95 \times 10^{-7}$ Torr y $BEP_{Ga} = 2.2 \times 10^{-7}$ Torr), las muestras crecidas a las temperaturas más altas presentan un pico de emisión alrededor de 3.2 eV (muestras M593 y M637), señal debida a las transiciones cercanas al ancho de la banda prohibida del GaN cúbico, lo cual indica la calidad cristalina de las muestras en esta fase.

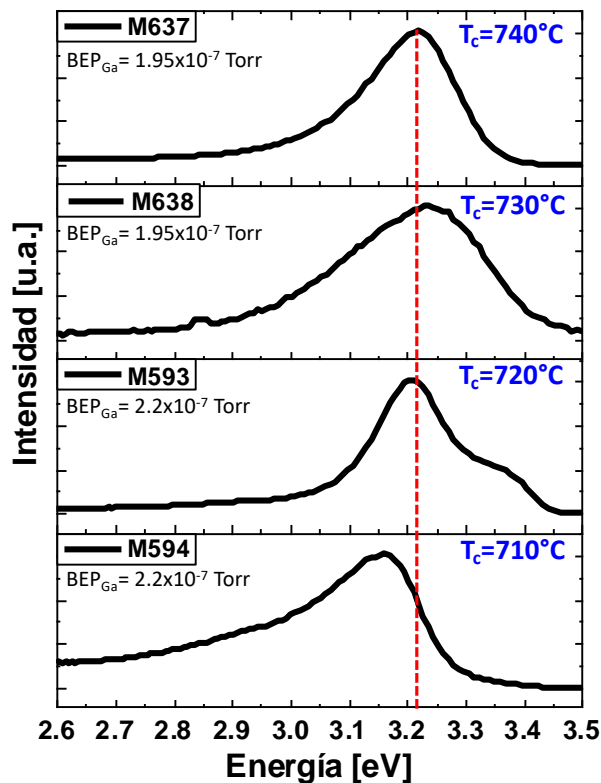


Figura 5.9 Espectros de fotoluminiscencia medidos a temperatura ambiente (300K) para las muestras de c-GaN crecidas a diferentes temperaturas de crecimiento T_c .

En la figura 5.10 a) y b), se presentan los espectros de las muestras M637, M638, crecidas bajo un flujo de galio de BEP_{Ga} igual a 1.95×10^{-7} Torr, donde se observan picos de emisión más definidos en comparación con las muestras M593 y M594 crecidas bajo un BEP_{Ga} igual a 2.3×10^{-7} Torr (figura 5.10 c y d), las cuales requieren una convolución de dos curvas gaussianas. Para la muestra M637 (figura 5.10 a)) crecida a la temperatura $T_c=740^\circ C$, se observa el pico de emisión más definido centrado alrededor de 3.22 eV con un valor del FWHM de 190 meV, mayor al reportado por As et al., para una película de c-GaN de 800 nm de espesor sobre un sustrato nominal de GaAs(100) con un FWHM de 117 meV y al de Georgakilas et al.,[6] quien reporta un valor de FWHM de 58 meV para una película de GaN cúbico de $1.8 \mu m$ de espesor crecido sobre un sustrato de GaAs(100) desorientado 2° . Sin embargo, es importante notar que las películas reportadas en este trabajo son mucho más delgadas que las reportadas en la literatura, por lo que es posible que esta medición sea susceptible a la alta densidad de defectos generados desde la interfaz produciendo un valor mucho mayor del FWHM.

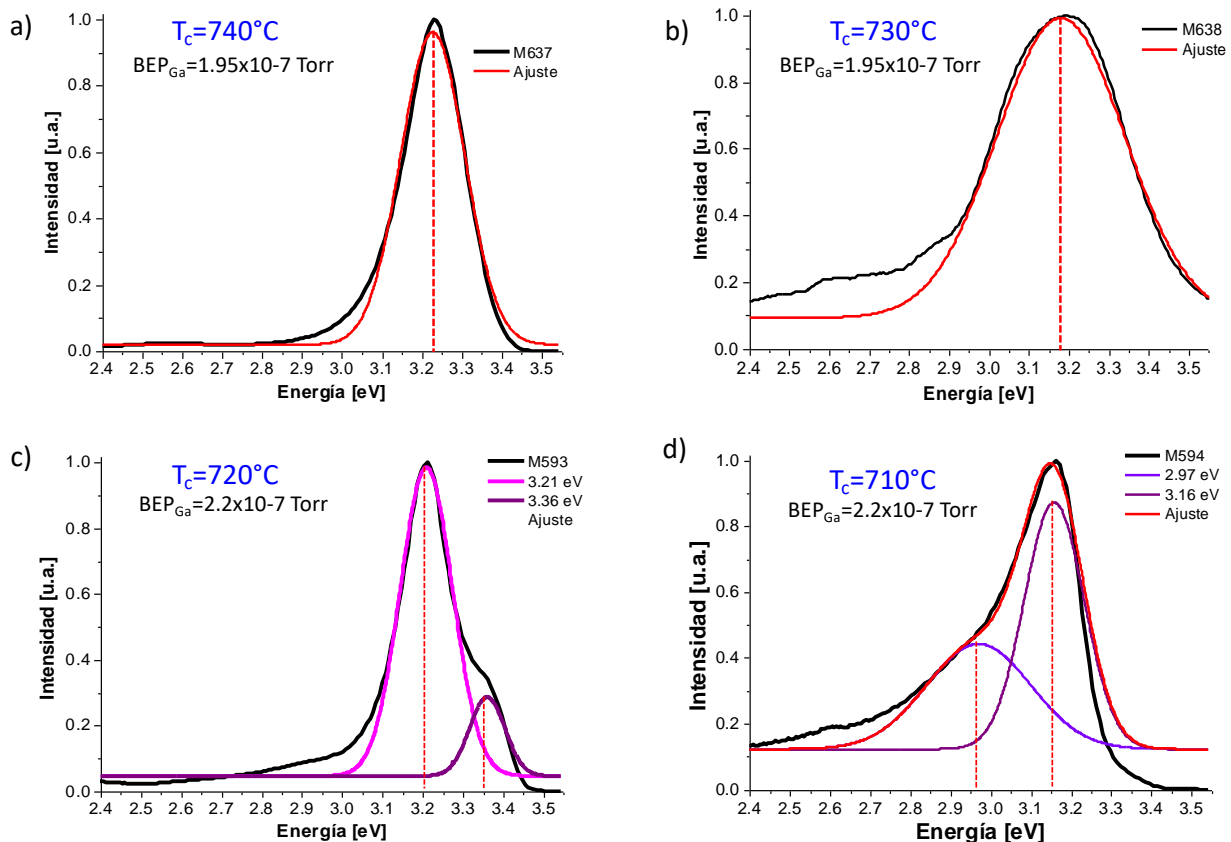


Figura 5.10 Espectros de fotoluminiscencia para las muestras de c-GaN. a) M637, b) M638, c) M593 y d) M594.

5.1.4.2 Efecto de la temperatura de crecimiento en la señal de Fotorreflectancia

Los espectros de fotorreflectancia se obtuvieron a la temperatura ambiente 300K empleando un haz a 285 nm. La figura 5.11 muestra los espectros de fotorreflectancia obtenidos en muestras M637 y M638 las cuales mostraron líneas de emisión en fotoluminiscencia más definidas como se vio anteriormente.

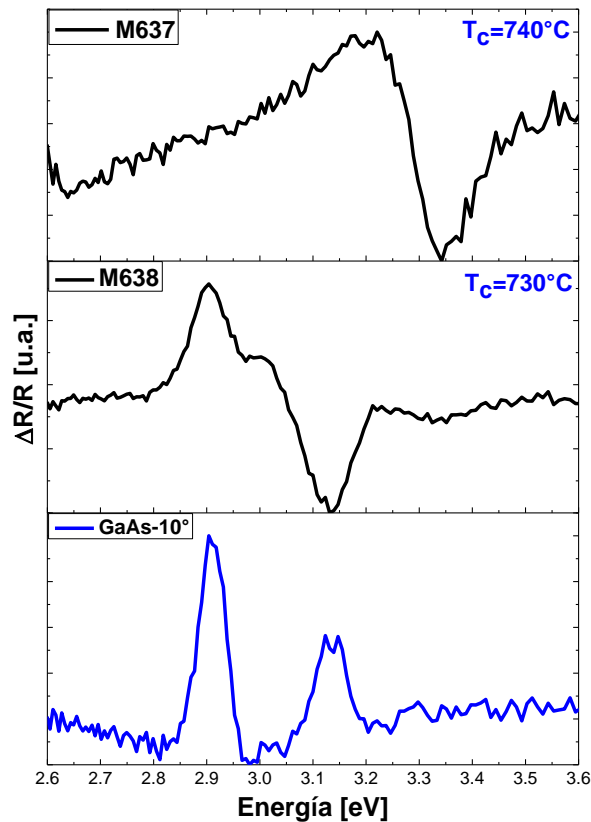


Figura 5.11 Espectros de fotorreflectancia a temperatura ambiente de las muestras crecidas a diferentes temperaturas. La línea en rojo corresponde al ajuste empleado para energías menores al gap de GaN (Región 1).

Se puede observar en los espectros de PR, que ambas muestras presentan estructura en energías por debajo de la energía de la banda prohibida del GaN ($E_g=3.24$ eV a temperatura ambiente). Por lo que, el análisis de cada una de las señales PR se realizará en la región de energía correspondiente a la contribución de régimen de campo bajo o de la tercera derivada descrita en la sección 3.7 como región 1.

Para la región 1) $E < E_g$, correspondiente a energías menores a 3.24 eV, los espectros de los crecimientos M637 y M638 fueron ajustados usando el paquete de Origin, para ello se reescribió la ecuación 3.17 con el fin de facilitar el ajuste, quedando de la forma:

$$\frac{\Delta R}{R} = C \frac{\cos\left(\theta - \frac{5\alpha}{2}\right)}{(\xi^2 + \Gamma^2)^{5/4}} \quad (5.1)$$

Donde

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Gamma^2}}\right) \quad \text{y} \quad \xi = \hbar\omega - E_g = E_j - E_g$$

En la tabla 5.1 se muestran los valores de E_g encontrados a partir de los ajustes realizados a cada uno de los espectros (figura 5.10). Las líneas en rojo muestran el ajuste realizado empleando la ecuación (5.1). Solo se utilizó la transición de banda a banda en cada caso.

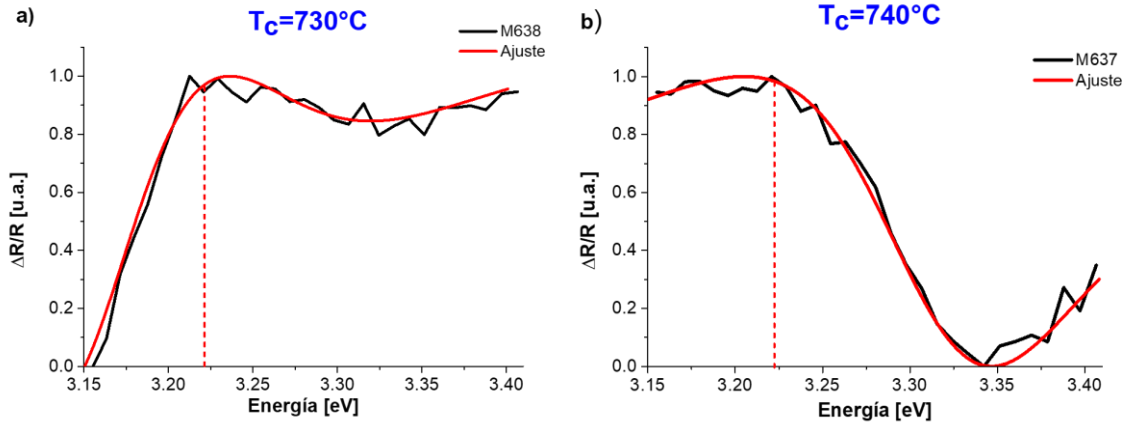


Figura 5.12 Espectros de Fotorreflectancia a temperatura ambiente. A) Muestra M638 crecida a una temperatura $T_c=730^\circ\text{C}$, b) Muestra M637 crecida a una temperatura de $T_c=740^\circ\text{C}$.

Tabla 5.1. Resumen de parámetros correspondientes al ajuste en el régimen de campo bajo $E < E_g$

T_c [$^\circ\text{C}$]	Muestra	E_g [eV]	Γ [eV]	R^2
730	M638	3.235	0.192	0.989
740	M637	3.213	0.343	0.95

Los valores de E_g obtenidos en la tabla 1, concuerdan entre sí y también con los reportados para capas de c-GaN crecidas en sustratos de GaAs [11], MgO y SiC/Si [12], [13] Sin embargo, el parámetro de ensanchamiento Γ obtenidos difieren en ambas muestras,

por lo que podríamos considerar que es un parámetro dependiente de la temperatura de crecimiento. En este caso, se han obtenido valores mayores a los reportados que van de 10 meV a la temperatura de medición de 5K hasta 20 meV a 300K.[12] Esto podría deberse a una deformación residual debido al alto desacople de red de alrededor del 20% para el caso de GaAs(100), produciendo una degeneración de las bandas de valencia de c-GaN. No obstante, para un estudio más detallado, se requiere realizar estas a mediciones a diferentes temperaturas.

En los espectros se observan, además, oscilaciones o transiciones provenientes del sustrato de GaAs como se muestra en la figura 5.13 para el caso del crecimiento M638. En la figura se muestra como el espectro del sustrato de GaAs desorientado tiene dos transiciones en esta región espectral: 2.91 y 3.13 eV, que corresponden a los puntos críticos E_1 y $E_1+\Delta_1$ del GaAs, respectivamente.

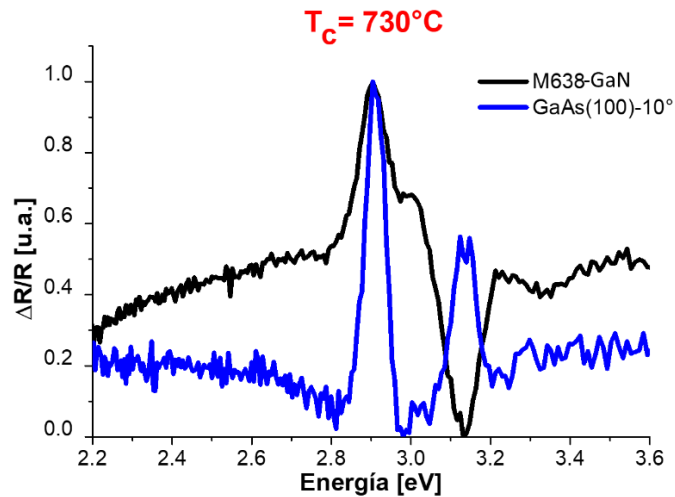


Figura 5.13 Espectros de Fotorreflectancia del GaN y de un sustrato GaAs (100) desorientado.

Mediante el cálculo de la longitud de penetración del haz modulador en GaN, es posible corroborar el efecto observado. La figura 5.14 muestra una gráfica del coeficiente de absorción óptica en función de la energía para el caso de β -GaN con estructura zinc-blenda [8].

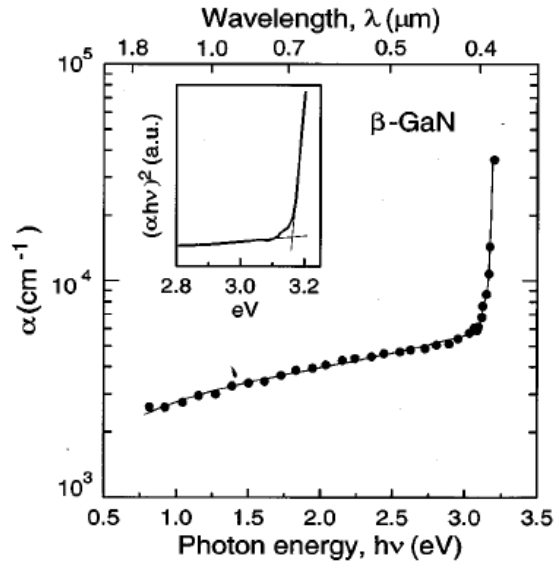


Figura 5.14 Coeficiente de absorción de β -GaN (zinc-blenda), en función de la energía fotónica $h\nu$, calculado a partir del espectro de transmisión óptica del β -GaN epitaxial. En el recuadro se muestra la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. [14]

Sabiendo que el haz modulador láser tiene una longitud de onda de 325 nm, que corresponde a una energía de,

$$E(\text{eV}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{325 \text{ nm}} = 3.82 \text{ eV}$$

la extrapolación lineal del coeficiente de absorción en esta energía resulta en,

$$\alpha(3.82 \text{ eV}) = 52743 [\text{cm}^{-1}]$$

Por lo tanto, la profundidad de penetración del haz o la profundidad de absorción la cual está dada por el inverso del coeficiente de absorción,

$$\frac{1}{\alpha} = \text{cm} = 1.896 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1.896 \times 10^{-7} \text{ m} = 189.6 \text{ nm} \sim 190 \text{ nm}$$

Que es ligeramente superior al espesor nominal de 166 nm del crecimiento de c-GaN, con lo que es posible observar interacciones con el sustrato de GaAs.

Podemos concluir que, la calidad cristalina de esta serie de crecimientos evaluada por AFM, XRD y TEM el crecimiento de GaN se obtuvo en fase cúbica. Donde la muestra M638 crecida a la temperatura de 730 °C presentó las mejores características morfológicas y ópticas de c-GaN.

5.2 Aplicación al Lift-off de la película de GaN

Como describimos anteriormente se realizó el crecimiento y caracterización de c-GaN mediante la técnica de MBE con dos tipos de estructuras diferentes para la capa buffer, en un caso usando homoepitaxia de GaAs y en otro empleando una superred de AlGaAs/GaAs.

Se observó, durante el clivado de una de las muestras de las muestras de c-GaN denominada como M637 (crecida a la temperatura $T_c=730$ y espesor nominal de 166 nm), el desprendimiento parcial de la capa de c-GaN, formando un enrollamiento de la película como se observa en la figura 5.15. Es importante señalar que este fenómeno no se había observado en las muestras crecidas con anterioridad en nuestro grupo de investigación.

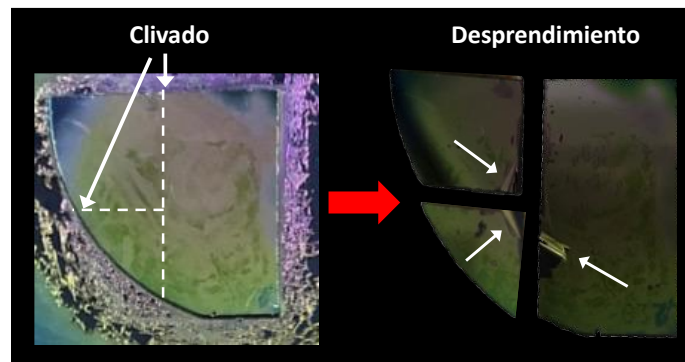


Figura 5.15 Desprendimiento de la película de c-GaN crecida sobre GaAs(100) desorientado 10° de la muestra M637 crecida a una temperatura de $T_c=640^\circ\text{C}$.

Este hecho generó un estudio de la estructura que llevó a proponer una técnica para el desprendimiento de una película semiconductor de GaN crecida por epitaxia de haces moleculares, la cual originó la publicación del artículo titulado *“Control of the formation of self-assembled nano-voids at the GaN/GaAs interface”*. [15]

El proceso de separación y despegado de capas semiconductoras de materiales III-V de los sustratos de arseniuro de galio, ha despertado un gran interés por la amplia gama de aplicaciones que no son posibles con otros sustratos epitaxiales convencionales. Son varias las técnicas y desafíos que se presentan para lograr dicha separación, que van desde la eliminación lateral selectiva de las capas denominadas como “capas sacrificio” las cuales crecen debajo de las capas activas (película a desprender) con propiedades químicas diferentes, mediante grabado fotoelectroquímicos, electroquímico, grabado selectivo de materiales de mascarilla, así como procesos de despegue epitaxial asistido por tensión

superficial, empleando implantación de iones o el crecimiento excesivo de nanorods. [16]–[21]

Entre los inconvenientes que estas técnicas presentan son la alta rugosidad de la superficie final, así como la presencia de residuos de reacción que quedan en el sustrato que en ocasiones alteran la composición inicial, el manejo y protección especial que se requiere durante el empleo de los químicos, al ser estos ácidos altamente corrosivos y letales.

Por ello la importancia de realizar un estudio de la capa de GaN desprendida, que básicamente fue sometida a un proceso de recocido térmico inherente al crecimiento epitaxial.

Como se comentó anteriormente, el crecimiento de las películas de GaN se controló in situ mediante el uso de RHEED (Reflection high-energy electron diffraction). Donde fue posible comprobar que el desprendimiento no ocurrió durante el crecimiento, ya que el patrón RHEED observado al final de este es definido y semilineal, lo que muestra que la superficie es plana, de haber un posible desprendimiento del sustrato la trayectoria de los electrones sería obstaculizada y no se observaría un patrón en la pantalla fosforescente. La figura 5.16 muestra el patrón RHEED al final del crecimiento de c-GaN de la muestra M637.

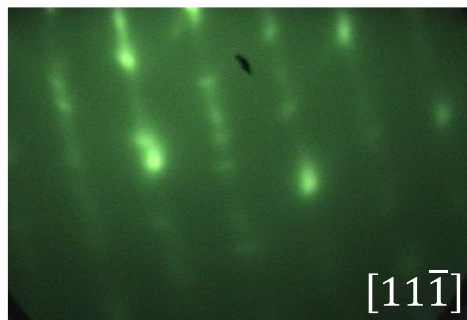


Figura 5.16 Patrón RHEED del crecimiento final del GaN de la muestra M637.

Como se mencionó en el estudio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la sección 5.2.2, observamos la presencia de huecos o fosas de forma piramidal a lo largo de la interfaz de GaN/GaAs. Para el caso de muestra M594 crecida a la menor temperatura de crecimiento de $T_c=710^\circ\text{C}$ y sin superred en la capa colchón, figura 5.17 (a) presenta una densidad numérica de $2.5 \mu\text{m}^{-1}$, una longitud y profundidad promedio de los huecos de 63 y 23 nm, respectivamente. Para el caso de la muestra M593 crecida a la temperatura de crecimiento de $T_c=720^\circ\text{C}$ la densidad del número de huecos aumenta a $3.1 \mu\text{m}^{-1}$, con dimensiones promedios de 248 y 68 nm en longitud y profundidad, respectivamente. En ambos casos los huecos están delimitados por los planos cristalinos $\{2\ 0\ \bar{1}\}$ y $\{1\ \bar{2}\ 0\}$. Es importante mencionar que bajo estas condiciones de crecimiento la densidad numérica de huecos o fosas es menor en un orden de magnitud en sustratos nominales (no

desorientados) de GaAs (100) donde los huecos son simétricos y están delimitados por los planos cristalinos $\{0\ 1\ 1\}$ y $\{1\ 1\ 1\}$. [22], [23]

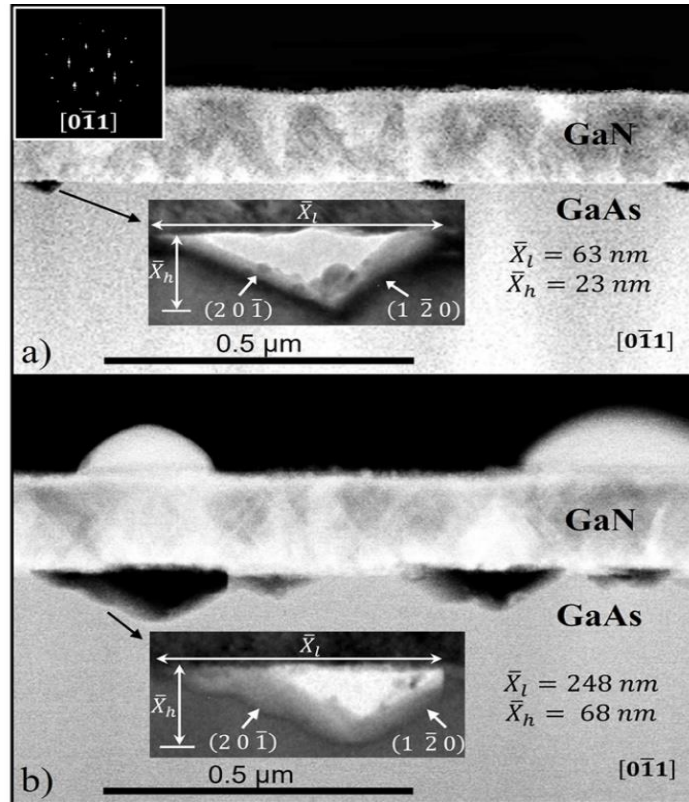
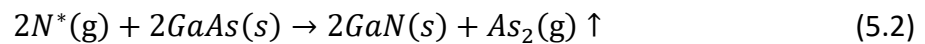
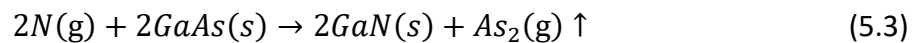


Figura 5.17 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en sección transversal a lo largo de la dirección $[0\bar{1}0]$ del crecimiento de GaN sobre sustratos desorientados de GaAs(100)- 10° . (a) Muestra M594 crecida a una temperatura de $T_c=710^\circ\text{C}$ y (b) Muestra M593 crecida a una temperatura de $T_c=720^\circ\text{C}$. Se muestra la amplificación de uno de los huecos piramidales observados en la interfaz y el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAD) de la capa de c-GaN.

En el caso de los sustratos nominales (100), el origen de los huecos interfaciales se atribuye a una reacción de intercambio de aniones entre el nitrógeno y el arsénico debido a la energía del enlace Ga-N más fuerte (96,8 kcal/mol) en comparación con la del Ga-As (47,7 kcal/mol). Este intercambio aniónico podría resumirse en las siguientes reacciones durante las primeras monocapas de crecimiento de GaN:



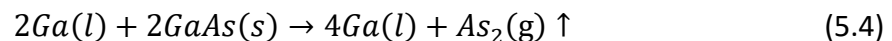
y/o



donde $N^* = {}^2P, {}^2D$ y $N = {}^4S$, son estados excitados del nitrógeno atómico.

Como se observa en la muestra M593 (figura 5.17 b) crecida a la temperatura de $T_c=720^\circ\text{C}$, se tiene un crecimiento rico en Ga, lo que produce gotas de Ga en la superficie de GaN. Aunque en ambas muestras de la figura 5.17 se empleó el mismo flujo de nitrógeno y el mismo tiempo de crecimiento, el gran aumento en la densidad y el tamaño de los huecos observados en el crecimiento M593 muestran el papel tan importante que juega el Ga en el mecanismo de formación de huecos.

Por esta razón consideramos esencial incluir el “grabado” (ataque) por nanogotas de Ga durante la formación de los huecos en la interfase GaN/GaAs. Por lo tanto, además de las ecuaciones (5.2) y (5.3), otra posible reacción que ocurre en la superficie de GaAs es:



El Ga producto de la reacción (5.4) contribuye al crecimiento de GaN y a formar más nanogotas, continuando así el grabado de GaAs. Es posible que estas nanogotas de Ga producidas por la Ec. (5.4) se difundan en las paredes de los huecos de tal forma que al llegar a la superficie contribuyen a cubrir este hueco mediante un proceso de epitaxia lateral, creando una estructura vacía con un techo plano como se observa en la figura 5.17.

Se realizaron mediciones EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) en diferentes regiones de las paredes que limitan los vacíos y no se encontró presencia de GaN, por lo que es posible que el grabado por reacción de intercambio aniónico (Ecs. (5.2) y (5.3)) solamente ocurra en la etapa muy temprana de la heteroepitaxia, cuando la superficie de GaAs está expuesta al flujo de nitrógeno.

Hay muy pocos informes sobre el proceso de nitruración de sustratos desorientados de GaAs. Se ha reportado en un sustrato de GaAs (100) desorientado 2° , la formación de huecos en la superficie cuando se realiza un tratamiento térmico (recocido) en una atmósfera de nitrógeno. Las características superficiales en la desorientación del sustrato como los bordes escalonados y serpenteos pueden actuar como sitios de nucleación para la formación de huecos. Se espera entonces, que para un sustrato con alta desorientación la densidad numérica de los sitios de nucleación para la formación de huecos aumente.

Como se observó en la figura 2.3 (capítulo 2), la desorientación del sustrato de GaAs(100)- 10° expone los bordes escalonados de tipo Ga, donde los átomos de As tienen sólo un enlace posterior lo que produce reacciones de intercambio aniónico más favorables. Por lo tanto, durante las primeras etapas del crecimiento de GaN, la desorción de As se ve favorecida en sustratos de GaAs (100)- 10° de forma que el Ga puede formar fácilmente nanogotas que propician el aumento de las dimensiones de los huecos. De esta forma, el grabado de GaAs aumenta para finalmente formar una estructura hueca.

Se propone así, que el grabado mejorado del GaAs en la interfaz podría usarse como una técnica para el despegue de la película de c- GaN del sustrato si se realiza un control

adecuado del ataque en la interfaz de GaN/GaAs. Por otra parte, es conocida la alta estabilidad térmica del AlAs, [24], [25] permitiendo su empleo como freno de grabado en la desorción de GaAs capa por capa.[26]. Además, la energía de enlace del Al-As ($62.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) es mucho mayor que el de Ga-As y es más cerca a la del de Ga-N, por lo que AlAs también podría usarse para controlar las reacciones de intercambio de aniones. Por lo tanto, en lugar de emplear una capa buffer de GaAs simple en los sustratos de GaAs(100)- 10° , se podría emplear una capa buffer empleando una superred (SL) de AlGaAs/GaAs que en este caso consta de 10 periodos alternos de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (10 nm)/GaAs (10 nm). Sobre esta superred se deposita entonces una capa de sacrificio de GaAs de 100 nm de espesor, como se observa en el crecimiento de las muestras M637 y M638 de la figura 5.18 a) y b).

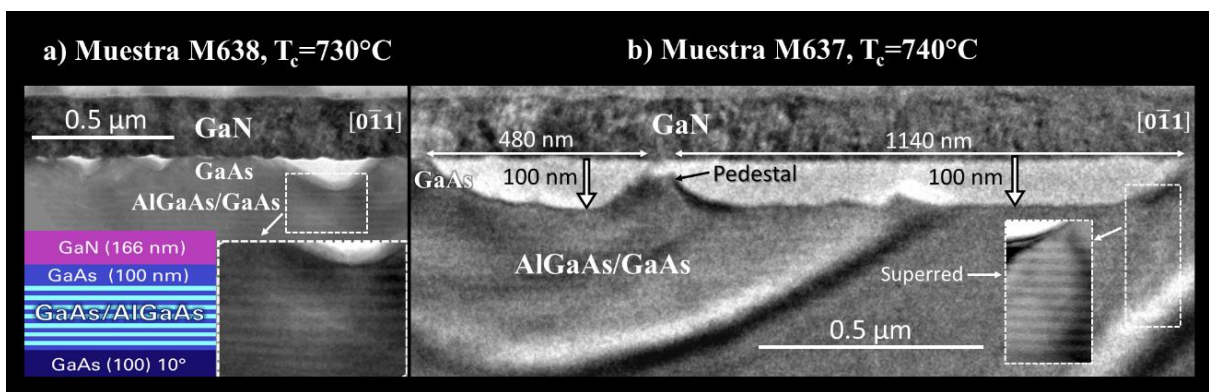


Figura 5.18 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de sección transversal (X-TEM) de las muestras de GaN sobre sustrato desorientado de GaAs(100)- 10° que emplean una SL y una capa de sacrificio de GaAs. a) GaN (muestra M638) crecido a 730°C , b) GaN (muestra M637) crecido a 740°C . El recuadro en línea discontinua muestra una ampliación de la superred $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$.

En la imagen X-TEM de la figura 5.18 se observan los huecos en forma piramidal y las estructuras de pedestal formadas entre ellos en la interfaz GaN/GaAs. Se observa que, para los huecos más grandes, el fondo de la cavidad se aplanaba justo al alcanzar al primer periodo (desde arriba) de AlGaAs (línea en gris claro) de la superred. En la figura 5.18 b), donde el GaN se creció a la temperatura de 740°C (10° más alta) los huecos se han fusionado, provocando la formación de cavidades más anchas con longitud de alrededor de $1 \mu\text{m}$ y altura máxima de 100 nm, equivalente al espesor del crecimiento de GaAs, por lo que el grabado se ha detenido de manera muy eficiente en la primera capa de AlGaAs. De esta forma, los huecos en la interfaz de GaN/GaAs se auto ensamblan en huecos más amplios provocados por el grabado lateral preferencial de GaAs inducido por la superred de AlGaAs/GaAs. En la figura 5.18 b) se señala un pedestal que no se ha disuelto por completo e ilustra el proceso de ataque lateral.

Con el fin de inspeccionar la distribución de especies atómicas a través de la interfaz GaN/GaAs, se empleó la técnica de *Espectrometría de masas de iones secundarios* (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*), obteniéndose un perfil de profundidad. Donde se empleó durante el análisis un haz doble, el primero, un haz de iones de bismuto que erosiona sólo las dos primeras capas atómicas de la superficie y un segundo haz de cesio que erosiona la muestra con el fin de obtener el perfil de profundidad de la heteroestructura total. Las figuras 5.19 a) y b) muestran los perfiles de profundidad de SIMS correspondientes a las muestras M637 y M638. En la figura 5.19 a) se observan claramente los 10 periodos de la superred de AlGaAs/GaAs en la señal asociada al Aluminio (CsAl+). Sin embargo, en el perfil correspondiente a la muestra M637 donde se han observado los huecos más largos (figura 5.19 b)), se observa un comportamiento anómalo para todas las señales en la interfaz GaN/GaAs. Este comportamiento se observa típicamente al inicio de cualquier medición de perfiles de profundidad SIMS debido al período de estabilización del sistema (un transitorio de las señales debido a la presencia de una interfaz de vacío/sólido), Por lo que, es posible que este comportamiento anómalo observado en las señales SIMS en la figura 5.19 b) sea ocasionado por el mayor volumen del hueco en la capa de sacrificio de GaAs, lo que confirma los resultados observados por TEM (figura 5.18), en este caso para un área mucho mayor ($300 \mu\text{m}^2$). De esta forma, se puede usar un gran volumen vacío en la interfaz de GaN/GaAs para realizar el proceso de despegue de la capa de GaN.

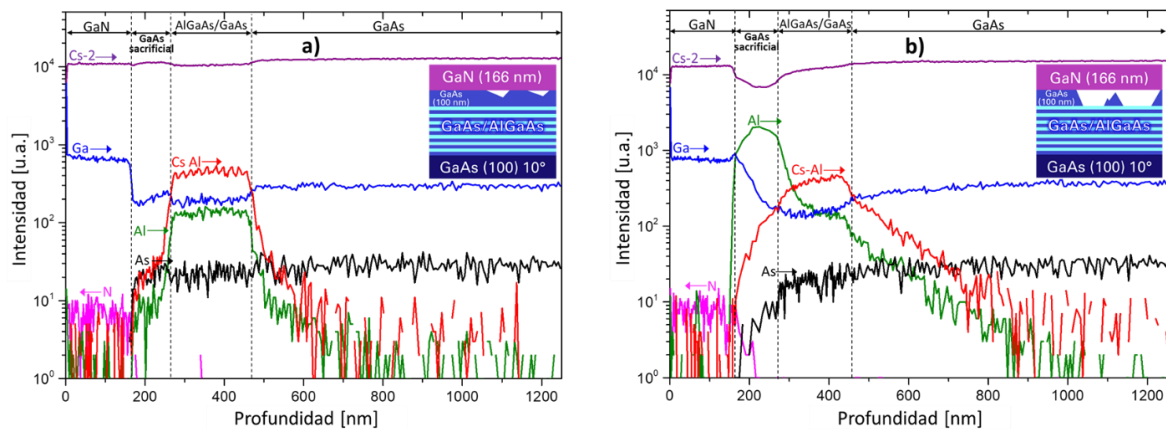


Figura 5.19 Perfiles SIMS de muestras de GaN/GaAs que emplean una capa de sacrificio de GaAs y un superred (SL) de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ en sustratos desorientados de $\text{GaAs}(100)\text{-}10^\circ$. Los perfiles de profundidad corresponden a las muestras a) M638 crecida a una temperatura de 730°C y b) M637 crecida a 740°C .

La figura 5.20 muestra una imagen esquemática del proceso de despegado que se ha observado en la muestra M637. En esta, se observa un modelo que ilustra las primeras etapas del crecimiento de GaN en el sustrato desorientado de $\text{GaAs}(100)\text{-}10^\circ$. En la figura 5.20-a), a una alta temperatura de crecimiento de GaN, comienzan a formarse huecos en la

superficie expuesta de GaAs en los sitios de nucleación preferenciales favorecidos por el sustrato desorientado. El ataque al GaAs se lleva a cabo mediante las reacciones mencionadas anteriormente (ec. 5.2-5.4), agrandando las fosas o huecos piramidales, este grabado en profundidad se detiene cuando se expone la primera capa de AlGaAs de la superred (SL) (Figura 5.20 b)). Es interesante observar que el contenido de Aluminio (Al) en la superred es del 30%, es decir, la superficie inferior (base) de los huecos no es 100% AlAs. Sin embargo, es suficiente este porcentaje en la aleación $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ para proporcionar una gran estabilidad. Este hecho produce que, los huecos piramidales se unan mediante un ataque lateral continuo formando una estructura hueca en la interfaz de GaN/GaAs con dimensiones laterales de $\sim 1 \mu\text{m}$ y una profundidad definida por el ancho de la capa de sacrificio de GaAs que se encuentra sobre la superred de AlGaAs/GaAs. De esta forma la capa de GaN termina soportada por pedestales de GaAs como se muestra en la figura 5.20 c). La estructura con huecos en la interfaz permite el despegue de GaN por vías mecánicas como la exfoliación o un clivado. La figura 5.20 d) muestra una imagen SEM de la capa de GaN enrollada que se produjo durante el clivado de la muestra con una punta de diamante. Observamos que la capa de GaN se enrolla hacia el sustrato por una fuerza de flexión neta que podría formarse para liberar la tensión residual generada durante el crecimiento. [27] En el caso de la heteroepitaxia esta tensión puede ser causada por el gran desacople de la constante de red del GaAs y del c-GaN de alrededor del 20% y la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales.

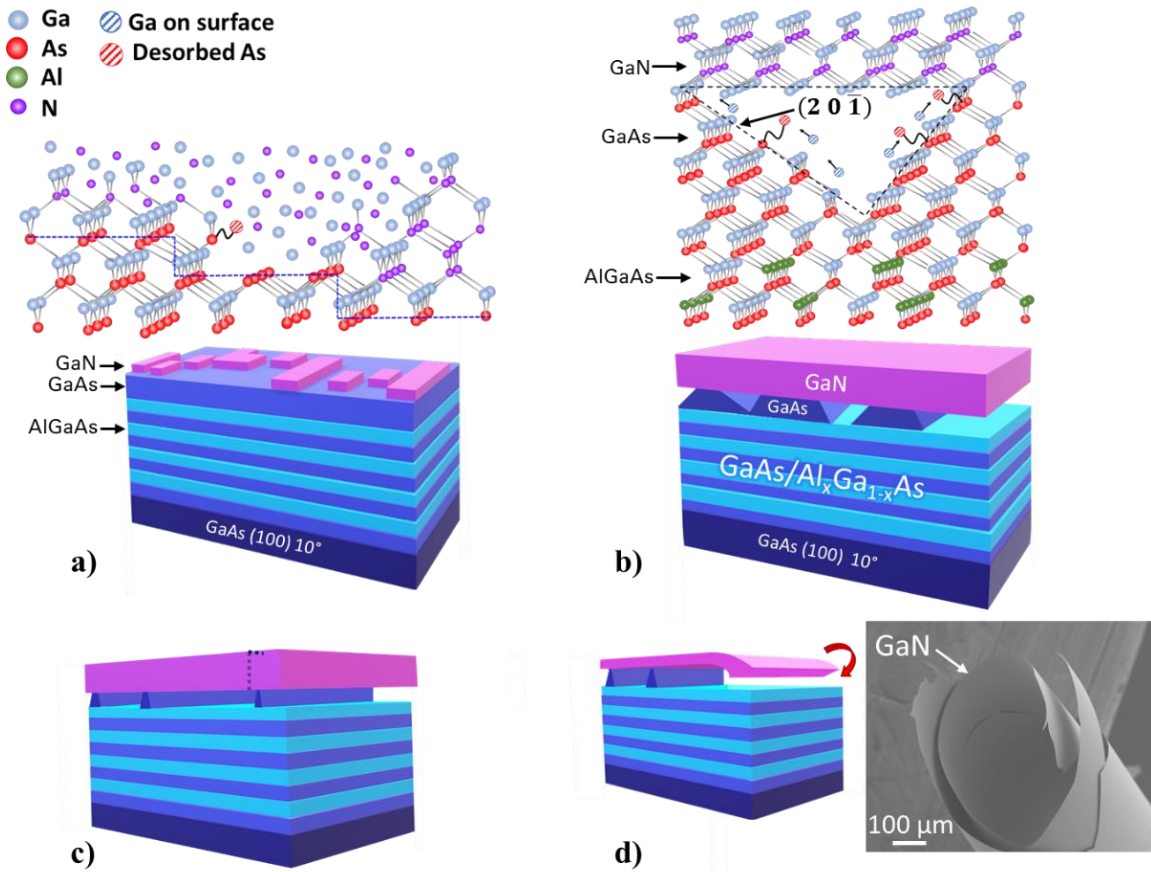


Figura 5.20 a) Modelo de las primeras etapas de la heteroepitaxia de GaN en sustratos desorientados de GaAs (100)-10°. b) Los huecos o fosas nano piramidales se forman en la capa de sacrificio por la reacción de galio y nitrógeno con GaAs. c) La profundidad del grabado está controlada por la superred de AlGaAs/GaAs, lo que da como resultado un ataque lateral preferencial. d) La estructura con hueco formada en la interfaz de GaN/GaAs es útil como un método para el despegue de la capa de GaN. La imagen muestra la capa de GaN que se ha despegado al clivar la muestra M637 con una punta de diamante.

5.3 Crecimiento de Pozos cuánticos GaN/InGaN/GaN sobre sustratos desorientados.

Como parte del estudio del crecimiento de los semiconductores III-N en sustratos desorientados, se realizó el crecimiento de una estructura conformada por tres pozos cuánticos de InGaN/GaN crecida sobre el sustrato desorientado de GaAs(100)-10°. El estudio de sus propiedades estructurales y ópticas se realizará a lo largo de esta sección. La figura 5.21 muestra el esquema de crecimiento con los principales parámetros del sistema de pozos cuánticos denominada como muestra M644. Para este crecimiento se han retomado los parámetros de crecimiento de la muestra M637 para el c-GaN y se ha agregado el sistema de pozos cuánticos.

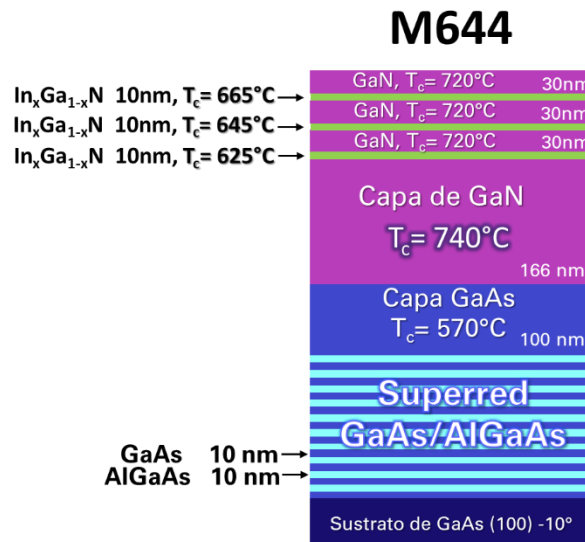


Figura 5.21 Esquema de crecimiento de los tres pozos cuánticos denominada como M644.

En el esquema de la figura 5.21, se observa una variación en la temperatura de crecimiento de cada uno de los pozos cuánticos, cuya finalidad es producir diferentes concentraciones del compuesto ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y de esta manera obtener diferentes energías de transición en los pozos.

Debido a que los tiempos de crecimientos de pozo y barrera son cortos (menores a 4 minutos), no es posible cambiar los parámetros de crecimiento que requieren un tiempo de estabilización largo. Por ello, el $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 1.95 \times 10^{-7}$ Torr y el $\text{BEP}_{\text{In}} = 1.99 \times 10^{-7}$ Torr empleados a lo largo del crecimiento de los pozos y las barreras se mantienen fijos.

5.3.1 Morfología superficial del pozo cuántico de InGaN/GaN

La caracterización morfológica de la superficie de la muestra conformada por los tres pozos cuánticos denominada M644 fue realizada por AFM. En la figura 5.22 se presentan las micrografías de AFM de la muestra a diferentes áreas de barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

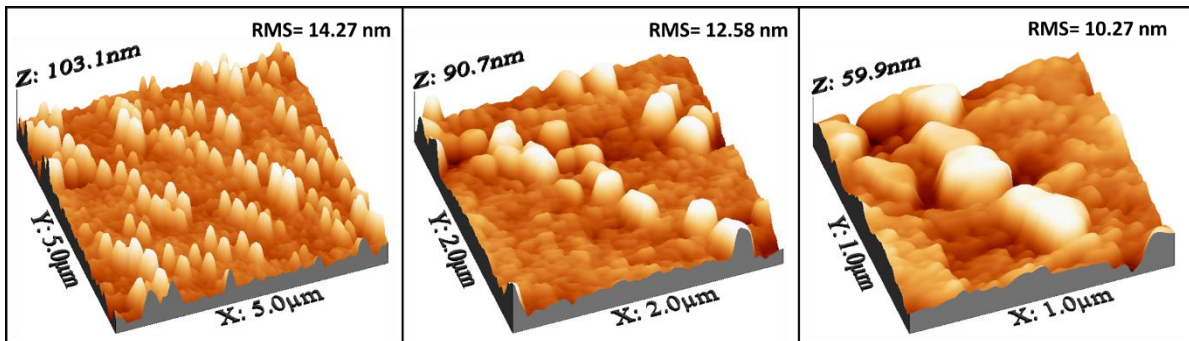


Figura 5.22 Imágenes obtenidas por AFM de la muestra M644 a diferentes áreas de barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Se observa en la superficie de esta muestra M644, la formación de “nanofacetos” es decir, estructuras de dimensiones nanométricas con forma definida, las cuales han crecido en una dirección preferencial $[0\bar{1}0]$. La figura 5.23 muestra las alturas y anchos promedio de estas estructuras, donde se observan alturas y anchos promedio de 56 nm y 296 nm respectivamente, con una densidad lineal de 3.3 nanofacetos/ μm , figura 5.20.

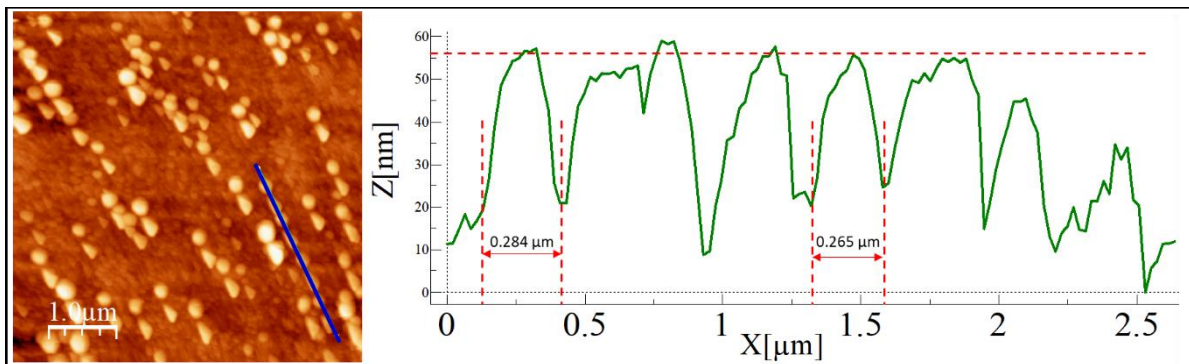


Figura 5.23 Imagen AFM en vista superior del crecimiento M644 con un perfil de análisis lineal que muestra el ancho lateral de las facetos.

5.3.2 Estudio de la composición química mediante SIMS

Con el fin de inspeccionar la distribución de especies atómicas y corroborar la la incorporación de In en la estructura de los pozos cuánticos en la muestra M644, se empleó la técnica de *Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)*. El perfil en profundidad obtenido se presenta en la figura 5.24, donde se puede observar los picos del elemento In correspondientes a los tres pozos cuánticos de InGa_N, lo que demuestra la formación de estas estructuras durante el crecimiento epitaxial. Aunque es difícil obtener el espesor de estos pozos mediante el perfil de SIMS, se realizó una estimación.

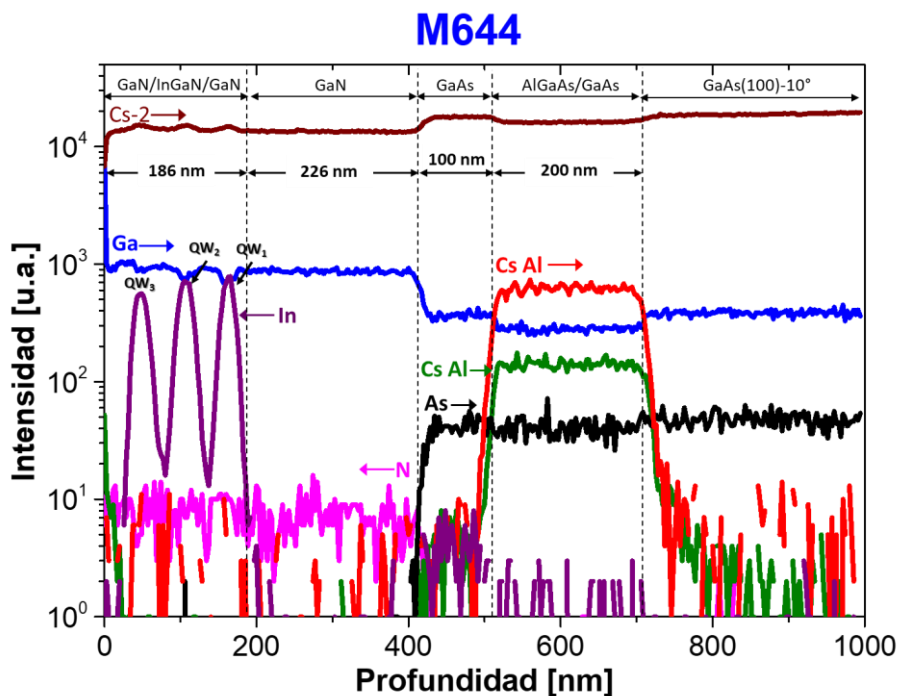


Figura 5.24 Perfil SIMS de la muestra M644 conformada por tres pozos cuánticos de In_xGa_{1-x}N/GaN crecidos a diferentes temperaturas.

Observamos que el pico de In más cercano a la superficie es el más bajo en intensidad, esto se debe a que este pozo se creció a la temperatura más alta de 665°C, mientras que para el segundo pozo de InGa_N crecido a la temperatura de 645°C la intensidad de In aumenta. Finalmente, el pozo más profundo crecido a la temperatura más baja de 625°C presenta la intensidad de In más alta. De estos resultados obtenemos que es posible modular la cantidad de In en los pozos de InGa_N variando la temperatura de crecimiento. La figura 5.25 muestra la gráfica de la concentración de indio como función de

la temperatura de crecimiento. La tabla 5.2 muestra las concentraciones obtenidas, así como el FWHM para cada pico de intensidad de In del perfil SIMS de In.

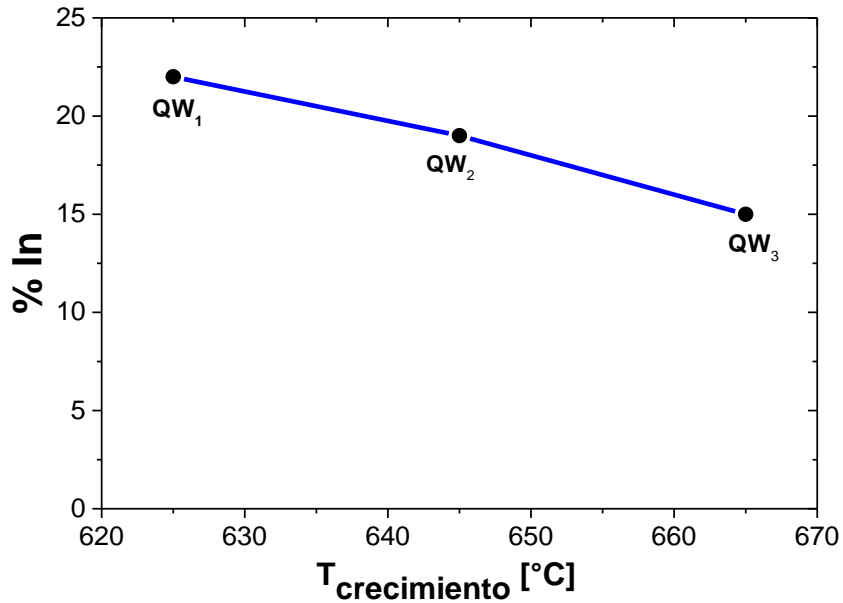


Figura 5.25 Concentraciones de indio de los pozos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en función de la temperatura de crecimiento.

Tabla 5.2- Valores de las concentraciones de In obtenidas para cada pozo de $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$.

Pozo cuántico	T _c [°C]	FWHM [nm]	Composición %In
QW ₁	625	24	22
QW ₂	645	29	19
QW ₃	665	28	15

Se observa, que el FWHM de los picos de SIMS, está influenciado por diversos factores entre los que se encuentran: segregación de In, rugosidad causada por la erosión y efectos de memoria, entre otros. Por lo el FWHM de los picos de SIMS se deben considerar como estimaciones de los anchos de los pozos cuánticos.

Por consiguiente, se corrobora que la concentración de indio aumenta al disminuir la temperatura de crecimiento. Con lo que se logra una modulación de la concentración del In en cada pozo en función de la temperatura de crecimiento como se muestra en la figura 5.25.

5.3.3 Estudio a nivel atómico de los pozos cuánticos de GaN/In_xGa_{1-x}N/GaN sobre GaAs(100)-10°

Con el fin de observar la calidad estructural de la muestra M644, se realizaron medidas de TEM. Como sabemos, el proceso de devastado de una muestra para su observación en sección transversal en TEM es complicado y por lo regular produce daños en ésta debido la erosión con los iones de Ga del haz iónico focalizado (FIB, *Focused Ion Beams*) empleados durante el proceso. Este efecto es particularmente severo para el material InGaN. Por ello, un análisis claro de los pozos de GaN/InGaN/GaN es complicado mediante la microscopía electrónica de transmisión, en el caso de la muestra M644, tuvimos dificultades para localizar los pozos cuánticos. La figura 5.26 muestra la estructura en sección trasversal del sistema conformado por los tres pozos cuánticos (muestra M644).

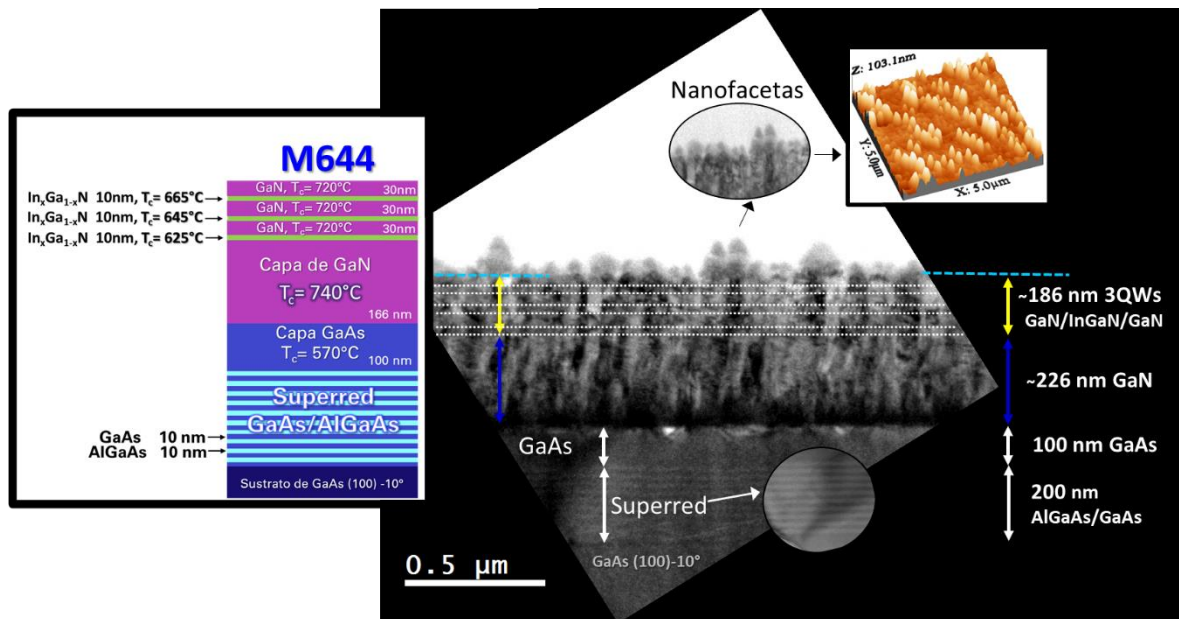


Figura 5.26. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de sección transversal (X-TEM) de la muestra M644 sobre el sustrato desorientado de GaAs (100)-10°. Se muestra el esquema del crecimiento y la imagen en AFM de la superficie.

En la imagen, podemos corroborar la existencia de las nanofacetitas sobre la superficie vistas anteriormente con AFM. Las líneas punteadas indican la posición de los pozos. Una micrografía TEM con mayor contraste (figura 5.27) muestra estructuras piramidales (en color rojo y amarillo). Los espesores mostrados para el c-GaN y el sistema de pozos han sido obtenidos por SIMS en la sección anterior, la línea en azul claro discontinua indica la posición donde aproximadamente debería encontrarse el pozo más superficial.

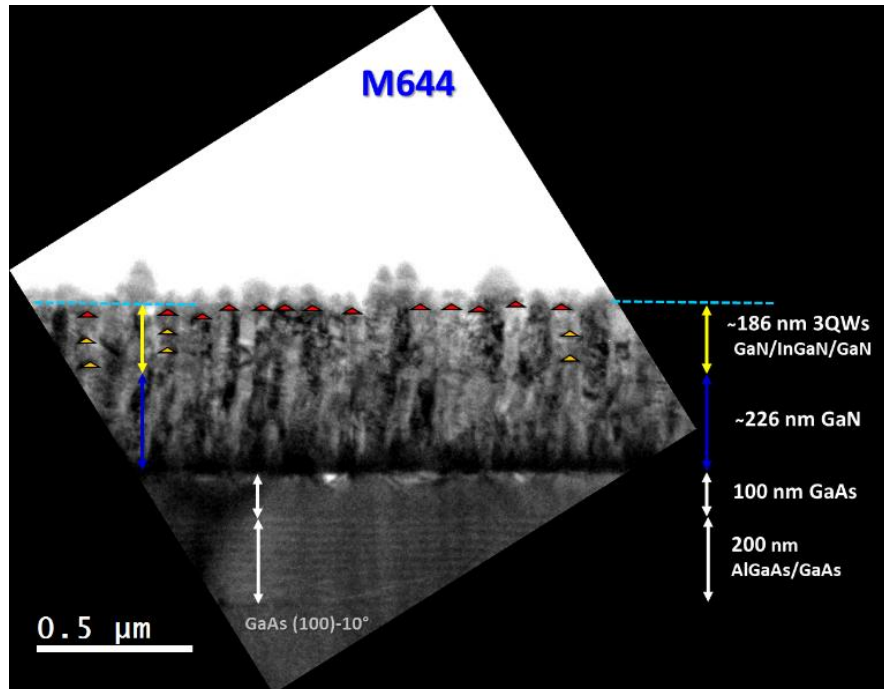


Figura 5.27 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de sección transversal (X-TEM) de la muestra M644 donde se observan estructuras piramidales.

La presencia de estas estructuras piramidales podría indicar que no se está formando un pozo cuántico en dos dimensiones (2D) de InGaN, sino que se están formando nanoestructuras tipo puntos cuánticos. La formación de nano-pirámides en sistemas InGaAs/GaAs se han observado ampliamente y se ha propuesto el mecanismo de crecimiento Stranski-Krastanov (SK) para explicar su formación. Dado que el sistema InGaN/GaN también está sujeto a esfuerzos elásticos producidos por la diferencia en la constante de red, no es extraño esperar la formación de nano-pirámides mediante el mecanismo de crecimiento Stranski-Krastanov. Sin embargo, las dificultades para preparar la muestra para TEM, dificultan un análisis a profundidad de estas nanoestructuras. Se deja para trabajo a futuro una investigación detallada sobre este tipo de estructuras.

5.3.4 Caracterización óptica de los pozos cuánticos de InGaN/GaN

La caracterización óptica de los pozos cuánticos bajo estudio se llevó a cabo por las técnicas de Fotoluminiscencia y por Fotorreflectancia descritas en el capítulo 3.

5.3.4.1 Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La figura 5.28 muestra el espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente (300K) de la muestra M644. Se tienen tres principales emisiones en 2.33, 2.57 y 2.89 eV correspondientes a los tres pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, además de otra centrada en 3.17 eV la cual se ha asignado a una transición cercana a la brecha prohibida del GaN cúbico.

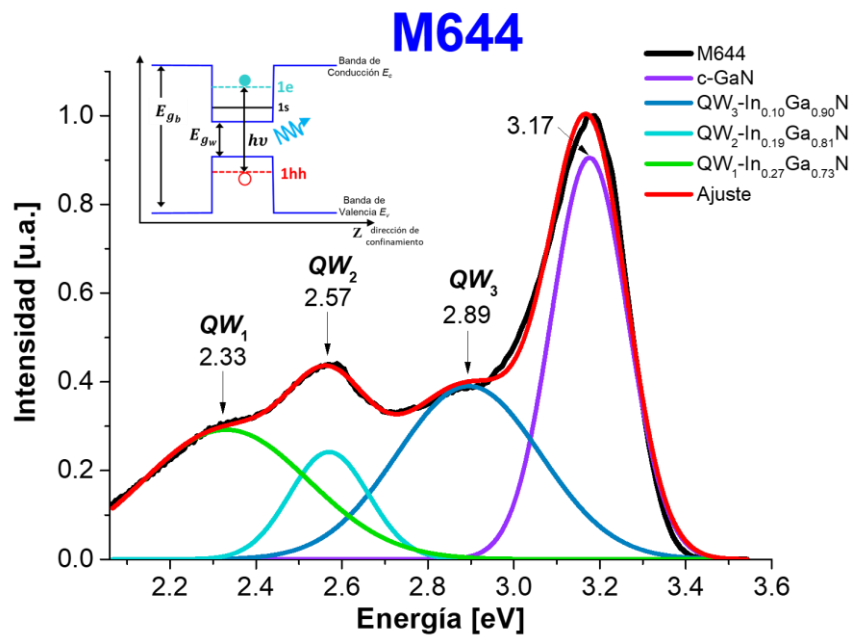


Figura 5.28. Espectro de fotoluminiscencia del sistema de tres pozos cuánticos de InGaN/GaN medido a temperatura ambiente (300K).

Podemos notar que la energía de los picos de PL de los pozos cuánticos (E_{PL}) disminuye conforme la concentración de In aumenta. Esto es debido a que el gap de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ disminuye conforme x aumenta.

La primera transición (principal) de una heteroestructura de pozo cuántico se da cuando un electrón en el primer nivel del pozo de la banda de conducción (E_{1e}) decae al primer nivel de huecos pesados de la banda de valencia (E_{1hh}), como se muestra en el recuadro de la figura 5.28. Así, la energía del fotón emitido será:

$$h\nu^{PL} = E_{PL} = E_{g_w} + E_{1e} + E_{1hh} - E_{1s} \quad (5.5)$$

Donde E_{g_w} es la banda prohibida de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en el pozo respectivo, y E_{1s} es la energía del excitón (del orden de 20 meV para el InGaN).

De la ecuación (5.5) podemos obtener el E_{g_w} de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en cada pozo mediante los picos de PL (E_{PL}) y con el cálculo de los niveles de energía en un pozo cuadrado E_{1e} y E_{1hh} con un ancho nominal de 10 nm. De esta forma, conociendo el valor de E_{g_w} para cada pozo, es posible calcular la concentración de indio necesaria para cada valor de E_{g_w} resultante. La tabla 5.3 muestra los porcentajes % In (PL) obtenidos de las emisiones de los pozos y los porcentajes obtenidos mediante SIMS. Se puede observar, que los valores entre estos dos porcentajes son similares, lo que nos indica que el modelo de pozo cuadrado de espesor de 10nm es aceptable para describir nuestras heteroestructuras.

5.3.4.2 Espectroscopía de Fotorreflectancia

El espectro de fotorreflectancia se midió a temperatura ambiente (300K) empleando un haz a 285 nm. La figura 5.29 muestra el espectro obtenido, la forma de línea que se observa en este espectro es la forma de Aspnes de tercera derivada. Por lo que el análisis de la señal PR se realizará únicamente en la región de energía correspondiente a la contribución de régimen de campo bajo o de la tercera derivada denominada en el capítulo 3.7 como región 1.

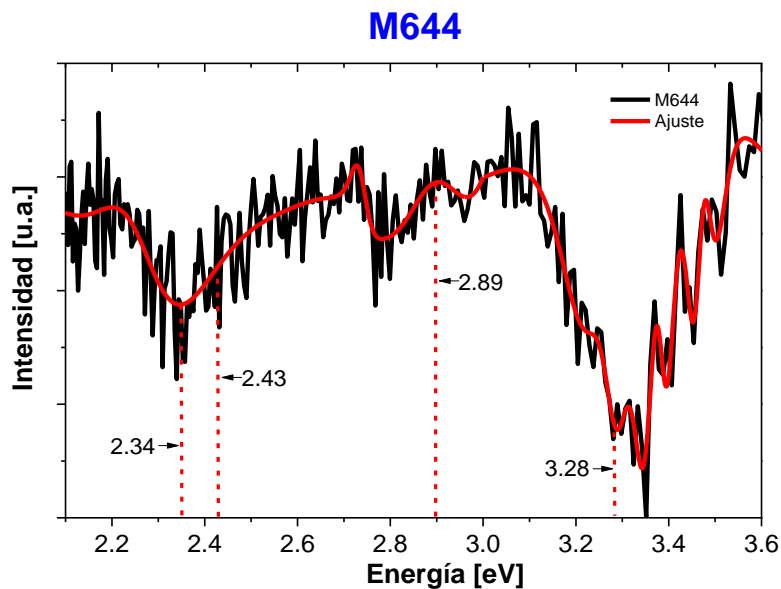


Figura 5.29 Espectro de fotorreflectancia a temperatura ambiente de la muestra M644. La línea en rojo corresponde al ajuste empleado (Región 1).

Para la región 1) $E < E_g$, correspondiente a energías menores a 3.24 eV. El espectro de fotorreflectancia fue ajustado empleando el paquete de Origin y realizando múltiples iteraciones, para ello se reescribió la ecuación 3.17 con el fin de facilitar el ajuste, quedando de la forma:

$$\frac{\Delta R}{R} = C \frac{\cos\left(\theta - \frac{5\alpha}{2}\right)}{(\xi^2 + \Gamma^2)^{5/4}}$$

Donde

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Gamma^2}}\right) \quad \gamma \quad \xi = \hbar\omega - E_g = E_j - E_g$$

En las últimas columnas de la tabla 5.3 se muestran los valores de E_g encontrados a partir del ajuste realizado al espectro de fotorreflectancia (figura 5.29). La línea en rojo muestra el ajuste realizado.

Tabla 5.3- Parámetros obtenidos de la caracterización por PL, SIMS y parámetros correspondientes al ajuste realizado a la señal de PR en el régimen de campo bajo $E < E_g$ para de la muestra M644 conformada por el sistema de tres pozos cuánticos.

Estructura	T _c [°C]	FWHM SIMS [nm]	% In (SIMS)	Posición del pico PL [eV]	% In (PL)	Posición del pico PR [eV]	Γ [eV]
QW ₁	625	24	22	2.33	27	2.34	0.19
QW ₂	645	29	19	2.57	19	2.43	0.49
QW ₃	665	28	15	2.89	10	2.89	0.22
c-GaN	720	/	/	3.17	/	3.28	0.50

Como se observa en la figura 5.29 la transición más evidente es la encontrada en valores cercanos 3.28 eV, la cual es la transición correspondiente al GaN cúbico. La transición en 2.34 eV la hemos asociado al pozo QW₁ (2.33 eV en PL), la de 2.43 eV al pozo QW₂ (2.57 eV en PL) y la señal en 2.89 la asociamos al QW₃ (2.89 eV en PL). Notamos una buena correspondencia entre los valores de energía de las transiciones obtenidas por PL y PR. Sin embargo, para disminuir el ruido en el espectro de PR es necesario realizar la mediciones a bajas temperaturas.

De los resultados de PL y PR podemos concluir que las estructuras de pozos cuánticos de In_xGa_{1-x}N/ en fase cúbica, crecidas sobre los sustratos de GaAs desorientados 10° tienen potencial para aplicaciones en dispositivos de emisión y/o absorción de luz en el rango de colores del verde al azul.

Referencias

- [1] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, "Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1509, no. 1995, p. 1509, 1995, doi: 10.1063/1.113671.
- [2] O. Zsebök, J. V. Thordson, J. R. Gunnarsson, Q. X. Zhao, L. Ilver, and T. G. Andersson, "The effect of the first GaN monolayer on the nitridation damage of molecular beam epitaxy grown GaN on GaAs(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 7, pp. 3662–3667, 2001, doi: 10.1063/1.1345516.
- [3] K. Amimer *et al.*, "Single-crystal hexagonal and cubic GaN growth directly on vicinal (001) GaAs substrates by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 18, pp. 2580–2582, 2000, doi: 10.1063/1.126414.
- [4] X. Xian'Gan, H. Baibiao, R. Hongwen, L. Shiwen, and J. Minhua, "MOCVD growth of GaAs/Al_xGa_{1-x} superlattices and their smoothing effects," *Chinese Physics Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 109–112, 1992, doi: 10.1088/0256-307X/9/2/015.
- [5] S. Noda, K. Fujiwara, and T. Nakayama, "Effects of GaAs/AlAs superlattice buffer layers on selective area regrowth for GaAs/AlGaAs self-aligned structure lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 11, pp. 1205–1207, 1985, doi: 10.1063/1.96329.
- [6] A. Georgakilas *et al.*, "Influence of MBE growth temperature on the properties of cubic GaN grown directly on GaAs substrates," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 176, no. 1, pp. 525–528, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<525::AID-PSSA525>3.0.CO;2-M.
- [7] W. J. Strite, S. Ruan, J. Li, Z. Salvador, A. Chen, H. Smith, David J., Choyke, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 4, p. 1924, 1991, doi: 10.1116/1.585381.
- [8] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, pp. 701–705, 1989, doi: 10.1116/1.575869.
- [9] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, "Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp. 189–204, 1993, doi: 10.1063/1.353882.
- [10] T. Sasaki and S. Zembutsu, "Substrate-orientation dependence of GaN single-crystal films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 7, pp. 2533–2540, 1987, doi: 10.1063/1.337929.
- [11] O. C. Noriega *et al.*, "Photoreflectance studies of optical transitions in cubic GaN grown on GaAs(0 0 1) substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 252, no. 1–3, pp. 208–212, 2003, doi: 10.1016/S0022-0248(02)02517-4.
- [12] G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R. C. Powell, and J. E. Greene,

- “Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure β -GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 12, pp. 8433–8438, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.8433.
- [13] A. Philippe *et al.*, “Optical properties of cubic GaN grown on SiC/Si substrates,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 168–172, 1999, doi: 10.1016/S0921-5107(98)00413-9.
- [14] M. A. Vidal, G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, and A. Lastras-Martínez, R. C. Powell, and J. E. Greene, “Refractive indices of zincblende structure β -GaN(001) in the subband-gap region (0.7–3.3 eV),” *Appl. Phys. Lett.*, no. January 1996, p. 19, 1995, doi: 10.1063/1.116406.
- [15] B. G. Perez-Hernandez, M. A. Zambrano-Serrano, S. Gallardo-Hernández, Y. L. Casallas-Moreno, Á. Guillén-Cervantes, and M. López-López, “Control of the formation of self-assembled nano-voids at the GaN/GaAs interface,” *Appl. Phys. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 1–4, 2021, doi: 10.35848/1882-0786/ac15bd.
- [16] Y. Zhang, B. Leung, and J. Han, “A liftoff process of GaN layers and devices through nanoporous transformation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 18, pp. 18–22, 2012, doi: 10.1063/1.4711218.
- [17] K. Y. Zang, D. W. C. Cheong, H. F. Liu, H. Liu, J. H. Teng, and S. J. Chua, “A new method for lift-off of III-nitride semiconductors for heterogeneous integration,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1051–1056, 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9601-6.
- [18] X. Yang *et al.*, “Lift-Off Mechanism of GaN Thin Films with Buried Nanocavities Investigated by SEM and TEM,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, p. 3036, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07035-7.
- [19] N. Yulianto *et al.*, “Ultrashort Pulse Laser Lift-Off Processing of InGaN/GaN Light-Emitting Diode Chips,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 778–788, 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c00913.
- [20] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, and T. Makimoto, “Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices,” *Nature*, vol. 484, no. 7393, pp. 223–227, 2012, doi: 10.1038/nature10970.
- [21] C. He, “Fast growth of crack-free thick AlN film on sputtered AlN/sapphire by introducing high-density nano-voids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 53, p. 405303, 2020, [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/abe778>.
- [22] O. Zsebök, J. V. Thordson, and T. G. Andersson, “The formation of nitridation damage during the growth of GaN on GaAs(001),” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 40, no. 2 A, pp. 472–475, 2001, doi: 10.1143/jjap.40.472.
- [23] Y. L. Casallas-Moreno *et al.*, “As 4 overpressure effects on the phase purity of cubic GaN layers grown on GaAs substrates by RF-MBE,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 588–593, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.054.
- [24] J. M. Van Hove and P. I. Cohen, “Mass-action control of AlGaAs and GaAs growth in molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 7, pp. 726–728, 1985, doi: 10.1063/1.96017.
- [25] T. Kojima, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta, T. Sakamoto, and M. Kawashima, “Layer-by-layer sublimation observed by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillation

in a molecular beam epitaxy system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 286–288, 1985, doi: 10.1063/1.96194.

- [26] K. Ohta, "Desorption of GaAs and its suppression by AIAs studied by RHEED intensity oscillations," *Surf. Sci.*, vol. 298, no. 2–3, pp. 415–420, 1993, doi: 10.1016/0039-6028(93)90056-P.
- [27] R. Songmuang, C. Deneke, and O. G. Schmidt, "Rolled-up micro- and nanotubes from single-material thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2390647.
- [28] M. Macias *et al.*, "Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, 2020, doi: 10.1063/5.0016496.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

La caracterización morfológica, estructural y óptica de los crecimientos realizados sobre los sustratos de GaAs (100) desorientado 10° , permitió optimizar las condiciones de crecimiento de las películas de GaN en fase cúbica.

Se encontraron nuevos parámetros de optimización para el crecimiento homoepitaxial en un sustrato de GaAs(100) desorientado 10° , diferentes a los reportados en la literatura para sustratos de GaAs con desorientaciones de 1.5° , 2° , 3° y 4° . Empleando una velocidad de crecimiento alta de $0.8 \mu\text{m/h}$ y la temperatura de 600°C se obtuvo una superficie con menor rugosidad a la reportada para una desorientación de 2° .

Dado que el diseño de las películas de c-GaN reportadas en este trabajo contempla espesores delgados, las técnicas de caracterización óptica fueron más sensibles a la densidad de defectos cristalinos generados por la interfaz con el GaAs desorientado. Por lo que, una comparación directa con lo reportado en la literatura no es conveniente.

Se propuso un nuevo método de lift-off del GaN, a partir del grabado del GaAs de forma controlada, empleando una capa subyacente de AlGaAs (procedente de la superred AlGaAs/GaAs). Generando una gran densidad de huecos en la interfaz de la capa de GaN y el GaAs.

Como parte de la aplicación del sustrato de GaAs(100) desorientado 10° , se logró el crecimiento de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase cúbica en donde se muestra la formación de nanofacetos con una orientación preferencial hacia $[0\bar{1}0]$.

Se obtuvo la modulación de la concentración del In en cada pozo cuántico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en función de la temperatura de crecimiento. Lográndose, una emisión óptica del sistema conformado de tres pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en el rango entre el azul y verde correspondientes a las longitudes de onda de 428, 481 y 530 nm.

Publicaciones generadas

- B. G. Perez-Hernandez, M. A. Zambrano-Serrano, S. Gallardo-Hernández, Y. L. Casallas-Moreno, Á. Guillén-Cervantes, and M. López-López, "Control of the formation of self-assembled nano-voids at the GaN/GaAs interface," *Appl. Phys. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 1–4, 2021, doi: 10.35848/1882-0786/ac15bd.
- M. Macias *et al.*, "Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, 2020, doi: 10.1063/5.0016496.