



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

UNIDAD ZACATENCO

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**Estudio de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) crecidas
por epitaxia de haces moleculares**

T E S I S

Que presenta:

M. en C. Mario Alberto Zambrano Serrano

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en Nanociencias y Nanotecnología

Directores de Tesis:

Dr. Máximo López López

Dr. Salvador Gallardo Hernández

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a mis padres, por que creyeron en mí y porque me sacaron adelante dándome ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte gracias a ustedes hoy puedo ver alcanzada una meta más, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles, el orgullo que sienten por mí es lo que me hizo ir hasta el final. Esto es por ustedes, por lo que valen, porque admiro su fortaleza y lo que han hecho por mí.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores de tesis al Dr. Máximo López López, y al Dr. Salvador Gallardo Hernández, por sus conocimientos invaluableles que me brindaron para llevar a cabo esta investigación, sobre todo su gran paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su fin y permitirme formar parte de un excelente grupo de trabajo.

De la misma manera quiero agradecer a la Dra. Yenny Casallas por compartir su amistad, su experiencia y conocimiento ya que fue parte fundamental para mi formación.

Agradezco a mis sinodales los Doctores: Víctor Sánchez Reséndiz, Miguel García Rocha, Dra. Yenny Casallas y al Dr. Rito Daniel Olguin Melo por revisar mi tesis.

Agradezco al Dr. Ángel Guillen Cervantes a la M. en C. Alejandra García Sotelo, al Dr. Rogelio Jaime Fragoso Soriana, al M. en C. Adolfo Tavira Fuentes, a la Ing. Marcela Guerrero, por el apoyo brindado durante la caracterización de mis muestras.

También agradezco a todo el personal del Cinvestav que me apoyo para desarrollar este trabajo de tesis: Roxana Yasmin De Lorenz, Norma Iris Gonzáles García, Diana García Sotelo, y Miguel Avendaño.

Agradezco con mucho cariño a mis padres Mario y Guadalupe, quienes me han heredado el tesoro más valioso que le puedan dar a un hijo. Quienes sin estimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida y me han formado y educado. A quienes nunca podré pagar con las riquezas más grandes de este mundo. A ellos los seres más queridos sinceramente gracias. A mis hermanos Ernesto, Estefanía y Adriana, que han estado conmigo apoyándome siempre, gracias por haber formado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarán para agradecerles su apoyo, sus consejos en los momentos difíciles.

Agradezco a mis amigos del laboratorio de MBE, Briseida Guadalupe Pérez, Marlene Camacho, Marcos Macías, Raúl, Iván, Ángel, Fernando, Horacio por su apoyo en el laboratorio donde he vivido buenos y malos momentos, espero contar con su valioso apoyo.

También agradezco a mis amigos, Briseida Pérez, Ana Cristina Carranza, Lucia Juárez, Gaby Carrasco, Montse Oropeza, Jesús, Delfino, Ricardo.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto de tesis.

Agradezco al Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología unidad Zacatenco y al Cinvestav a esta institución de enorme calidad que me brindó el apoyo durante mi estancia.

Índice general

Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1. Introducción	3
1.1 La importancia de la heteroepitaxia III-N/Si.	3
1.2 Propiedades del GaN	5
1.2.1. Propiedades estructurales del GaN.....	5
1.2.2. propiedades ópticas del GaN.....	6
1.2.3 Propiedades eléctricas del GaN.....	6
1.3. Retos por vencer en la heteroepitaxia GaN/Si.....	9
1.4 Estado del arte de las heteroestructuras GaN/Si (111).....	9
1.5 Hipótesis.....	10
1.6 Objetivo General.....	10
1.7 Objetivos específicos.	11
1.8 Presentación de la estructura de la tesis	11
Capítulo 2. Fundamentos Teóricos	13
2.1 Crecimiento epitaxial por MBE.....	13
2.2 Modos de crecimientos por MBE	15
2.3. Crecimiento de compuestos III-N por MBE.....	17
2.4. Modelación eléctrica de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) empleando CAD.	19
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	26
3.1. Descripción del sistema MBE empleado en este trabajo.	26
3.1.1. Crecimiento de las heteroestructuras GaN/AlN/Si.....	27
Capítulo 4. Resultados.....	31
4.1 Caracterización de la heteroestructura AlN/Si(111).....	31
4.1.1. Caracterización por SEM, EDS y AFM.	31
4.1.2. Estudio de la calidad cristalina por XRD y Raman.....	35
4.1.3. Propiedades ópticas por elipsometría, catodoluminiscencia y Reflectancia UV-vis.....	42
4.2 Caracterización de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111).....	48
4.2.1 RHEED	48
4.2.2. Caracterización por SEM, EDS y AFM de la HT GaN/AlN/Si(111).....	50
4.2.3 Patrón de Canalización de Electrones (ECP)	63
4.2.4 Propiedades ópticas por: Elipsometría, Reflectancia UV-Vis, Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia, Renormalización del Band Gap (BGR) y efecto de desplazamiento Burstein-Moss.	64
4.2.5 Caracterización eléctrica y su comparación con la simulación.	69
Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro	73
Referencias	77
Apéndice A.....	85

Resumen

En esta tesis se realizó la síntesis y el estudio de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) crecidas mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE). Esta tesis esta dividida en dos secciones.

En la primera sección se realizó el estudio de la heteroestructura AlN/Si(111), debido a que la película de AlN sirve como capa colchón entre la película de GaN y el substrato de silicio, ya que el desajuste de red y los coeficientes de expansión térmica son muy diferentes entre estos dos materiales. La síntesis de esta heteroestructura se realizó mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares, en la cual se varió la temperatura de substrato desde 830 hasta 860 °C. Se utilizó una fuente de radio frecuencia para generar nitrógeno atómico con una potencia de excitación del plasma de 150 W y un flujo de nitrógeno molecular de alta pureza con un flujo de 6 sccm. Una vez crecidas las heteroestructuras se caracterizaron con la finalidad de evaluar la calidad del material y ajustar los parámetros de crecimiento, para de esta forma tener una capa de AlN de buena calidad.

La segunda parte de esta tesis consiste en el crecimiento de la heteroestructura de GaN/AlN/Si(111), una vez optimizados los parámetros de crecimiento de la heteroestructura AlN/Si(111). En esta sección se estudió el efecto que tiene el silicio como dopante en la película de GaN, para lo cual se utilizaron una serie de técnicas de caracterización que nos ayudaron en el estudio de esta heteroestructura. La concentración de silicio en las películas aumentó conforme se aumentó la temperatura de la celda de silicio, la concentración de portadores incrementó desde $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ hasta $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Encontramos una mejoría en las propiedades estructurales y ópticas de las películas de GaN al aumentar la concentración de silicio.

Desde el punto de vista eléctrico, se logró obtener un comportamiento rectificante en las heteroestructuras n-GaN/AlN/p-Si(111) que se comparó contra simulaciones atomísticas mediante el software Atlas-Silvaco tomando como parámetro la concentración de electrones en la capa n-GaN.

Abstract

In this thesis, the synthesis and study of the optical, structural and electrical properties of the GaN/AlN/Si(111) heterostructure grown by molecular beam epitaxy (MBE) was performed. This thesis is divided into two sections.

In the first section, the synthesis of the AlN/Si(111) heterostructure was carried out, the AlN film serves as a buffer layer between the GaN film and the Silicon substrate, since the lattice mismatch and the coefficients of thermal expansion are very different between these two materials. The synthesis of the heterostructure was carried out using the molecular beam epitaxy technique, in which the substrate temperature was varied from 830 to 860 °C, a radio frequency source was used to generate atomic nitrogen with a power of 150 W and a nitrogen flow of 6 sccm. Once the heterostructures were grown, they were characterized in order to evaluate the quality of the material and adjust the growth parameters, in order to have an AlN layer of good quality.

The second part of this thesis consists of the growth of the GaN/AlN/Si(111) heterostructure, once the growth parameters of the AlN/Si(111) heterostructure have been optimized. In this section, the effect that silicon has as a dopant in the GaN film was studied, for which a series of characterization techniques will be used to help us in the study of this heterostructure. The concentration of silicon in the GaN films increased as the temperature in of silicon cell increased, the carrier concentration increased from 8×10^{17} to $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. From the electrical point of view, it was possible to obtain a rectifying behavior in the n-GaN/AlN/p-Si(111) heterostructures that was compared against atomistic simulations using the Atlas-Silvaco software, taking as a parameter the concentration of electrons in the layer n-GaN.

Capítulo 1. Introducción

1.1 La importancia de la heteroepitaxia III-N/Si.

El semiconductor por excelencia usado hasta la fecha en la industria electrónica mundial es el silicio (Si) ya que ha sido de gran importancia en el desarrollo de la micro y nanoelectrónica, algunos de los numerosos beneficios que ofrece la obtención de lingotes de Si empleando el proceso Czochralski son: obleas de gran tamaño, bajo costo de adquisición, diferentes tipos de conductividad eléctrica [1]. Desafortunadamente el Si también presenta algunos inconvenientes, ya que al ser un semiconductor con un ancho de banda prohibida indirecta con un valor de 1.1 eV, lo hace ineficiente para aplicaciones en dispositivos de emisión de luz. Por otra parte, los semiconductores de la familia III-N como: nitruro de galio (GaN), nitruro de aluminio (AlN) y nitruro de indio (InN), poseen un ancho de banda prohibida directa con valores de 3.4, 6.2 y 1.9 eV, respectivamente, en su fase hexagonal.

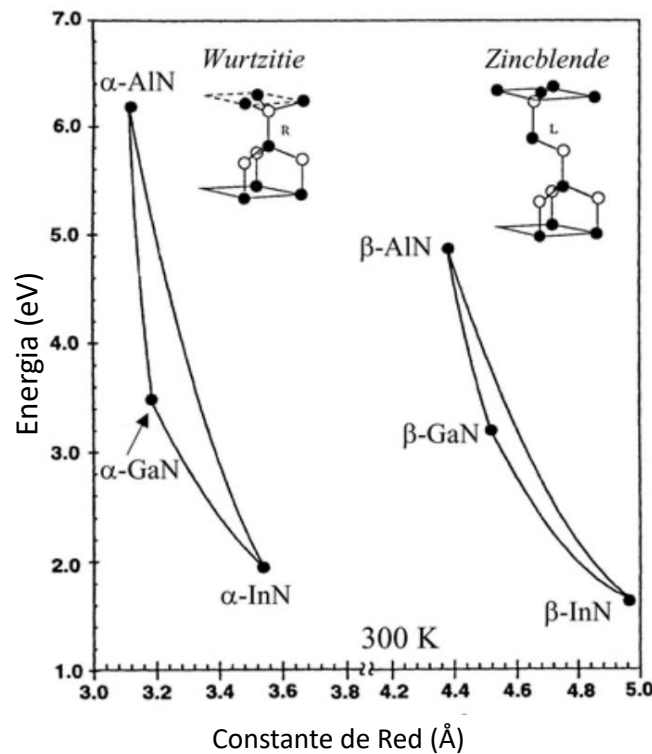


Figura 1. 1. Ancho de Banda de diferentes materiales III-N vs constante de red.

Estos compuestos también se pueden encontrar en fase cubica (fase metaestable) como se ilustra en la figura 1.1 [2, 3].

La característica de los semiconductores de la familia III-N de poseer un ancho de banda prohibida directa permite que sean utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz (LED) con eficiencias de más del 9% y un tiempo de vida estimados en más de 10 mil horas. Asimismo, los semiconductores III-N han sido empleados en electrónica de alta potencia como en transistores de alta movilidad de electrones (HEMT). Sin embargo, uno de los principales problemas de los materiales III-N reside en la inexistencia de sustratos económicos de alta calidad cristalina, que ofrezcan un buen acople de red que puedan servir para realizar un crecimiento epitaxial.

La forma más común de crecer películas III-N en los últimos años ha sido heteroepitaxialmente sobre sustratos de algún otro material, los cuales no se acoplan perfectamente a los III-N. La heteroepitaxia de semiconductores III-N en sustratos de bajo costo, como por ejemplo el Si, presentan un gran potencial en tecnología al combinar las características deseables de ambos tipos de semiconductores [4].

En la actualidad, los mejores resultados en dispositivos basados en GaN han sido obtenidos utilizando costosos sustratos de zafiro o carburo de silicio (SiC). Pero a pesar de estos avances, sigue existiendo un gran interés en el crecimiento de GaN sobre sustratos económicos de Si. Este interés se fundamenta en diversas razones, entre las cuales están:

- La posibilidad de integrar el potencial optoelectrónico de los materiales III-N con la tecnología del silicio.
- El bajo costo de los sustratos y la alta calidad cristalina del Si.
- La posibilidad de tener más fácilmente sustratos con una conductividad tipo-p, así como también una conductividad tipo-n.
- La estabilidad térmica y/o termodinámica del sustrato.

1.2 Propiedades del GaN

1.2.1. Propiedades estructurales del GaN

La estructura cristalina estable del GaN es la wurtzita que consiste en dos redes hexagonales compactas, esta estructura se caracteriza por dos parámetros, las constantes de red “a” y “c”, siendo “a” el lado del hexágono y “c” la altura del prisma hexagonal. Una de ellas está formada por átomos metálicos (Ga, Al o In) que dentro del GaN se pueden considerar iones con carga positiva (denominados cationes) y la otra red hexagonal está formada por átomos con carga negativa denominados aniones (nitrógeno). El apilamiento de planos tiene un periodo correspondiente a dos capas monoatómicas las cuales están desplazadas una con respecto a la otra $5/8$ del parámetro de red c. La estructura zinc-blenda es una fase metaestable del GaN, tiene una celda unitaria cúbica, la cual contiene 4 átomos del grupo III y cuatro átomos de nitrógeno. Es importante mencionar que la coordinación de los átomos dentro de la celda unitaria es idéntica a una estructura tipo diamante figura 1.2. Es decir, la estructura wurtzita y zinc-blenda son similares, en el sentido de que cada átomo metálico (III) está enlazado a cuatro átomos no metálicos y viceversa, esta similitud hace posible que aparezcan inclusiones de tipo zinc-blenda en capas con estructura wurtzita, especialmente en zonas donde se presenten defectos cristalinos de apilamiento [5].

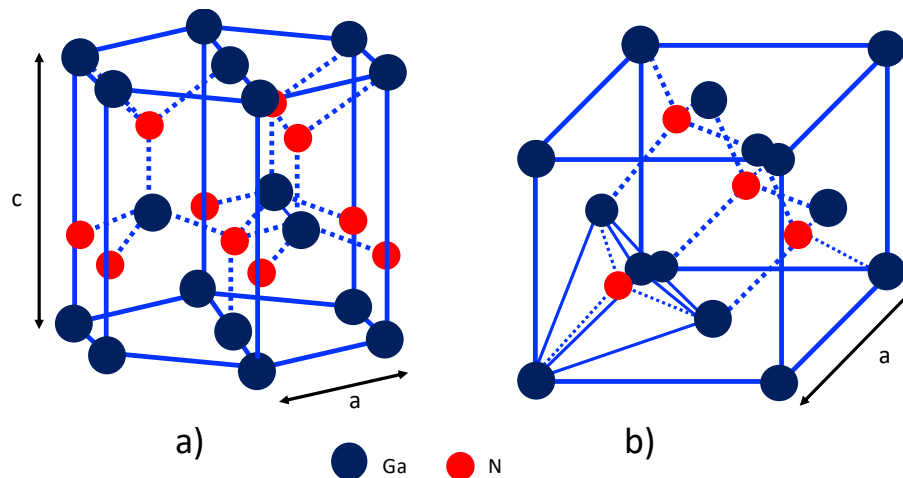


Figura 1. 2. Estructuras a) Wurtzita, b) Zinc-Blenda.

Sin embargo, una de las diferencias entre las dos estructuras, radica en la secuencia de apilamiento. En la wurtzita la secuencia de apilamiento es del tipo ABABAB en la dirección [0001], mientras que en la estructura zinc-blenda la secuencia de apilamiento es del tipo ABCABC en la dirección [111].

1.2.2. propiedades ópticas del GaN.

El GaN al igual que el resto de los III-N, posee un ancho de banda prohibido directo, propiedad que le confiere una alta eficiencia en procesos radiativos (emisión de luz) y, por lo tanto, es un candidato ideal para aplicaciones en optoelectrónica.

El desdoblamiento de la banda de valencia en los nitruros da lugar a tres excitones, denominados A, B y C, con energías teóricas a 0K de 3.48, 3.49 y 3.51 eV respectivamente.

El cambio en el ancho de banda prohibida con la temperatura puede determinarse entre varias otras formas empleando la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), la evolución del pico de PL se suele ajustar generalmente empleando la ecuación de Varshni, ecuación 1.1

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.1)$$

Donde E_g es la energía del ancho de banda prohibida a 0K, α es una constante de proporcionalidad y β es una constante relacionada con la temperatura de Debye [6]

1.2.3 Propiedades eléctricas del GaN

El GaN crecido epitaxialmente sufre en general de un proceso de autodopaje, el cual da como resultado una conductividad residual tipo-n con concentraciones de electrones en un rango muy amplio, desde 10^{19} cm^{-3} , en películas de baja calidad, hasta niveles por debajo de 10^{16} cm^{-3} [7] en las mejores películas. El origen de estas concentraciones residuales de electrones sigue siendo material de discusión y han sido varias las explicaciones encontradas en la literatura. Algunos autores han propuesto a las vacancias de nitrógeno [8] como responsables de esta conductividad residual tipo-n, aunque también se han propuesto teorías que atribuyen dicho efecto a otro tipo de defecto cristalino nativo como lo es el Ga intersticial [9], o a contaminantes y/o impurezas presentes en la atmósfera de la técnica de crecimiento

empleada, como por ejemplo epitaxia por haces moleculares (MBE) ó depósito en fase vapor por metalorgánicos (MOCVD), las cuales son normalmente empleadas en el crecimiento de películas de GaN [10].

Al igual que en cualquier semiconductor, la movilidad de los portadores de carga en las películas de GaN esta influenciada por la calidad cristalina del material y el nivel de dopaje. El uso adecuado de una capa buffer permite mejorar la calidad cristalina de la película de GaN, obteniéndose así una mejor movilidad a temperatura ambiente. Se han reportado valores de movilidad en un rango de 10 a 900 cm^2/Vs , simultáneamente se produce una disminución en la concentración residual de electrones en el material que va de 10^{19} a 10^{16} portadores/ cm^{-3} [11]. La densidad de dislocaciones tiene una importancia decisiva ya que reduce la movilidad muy por debajo de los valores teóricos esperados.

La intención del dopaje en las películas de GaN es tener una mayor cantidad de electrones o huecos eléctricamente activos. El dopaje genera niveles de energía de donantes ó aceptores dentro de la banda prohibida del GaN como se muestra en la figura 1.3, los donantes ó aceptores deben ionizarse para así generar electrones ó huecos. Los dopantes pueden identificarse como superficiales o profundos dependiendo de que tan lejos o cerca estén sus niveles de energía del nivel de Fermi. El dopaje tipo p en las películas de GaN genera huecos, esto puede lograrse reemplazando el Ga con un elemento del grupo II (por ejemplo, Mg). Por otra parte, el dopaje tipo-n en películas de GaN genera electrones esto se puede lograr reemplazando el Ga con un elemento del grupo IV (por ejemplo, Si) o el sitio del nitrógeno por un elemento del grupo VI.

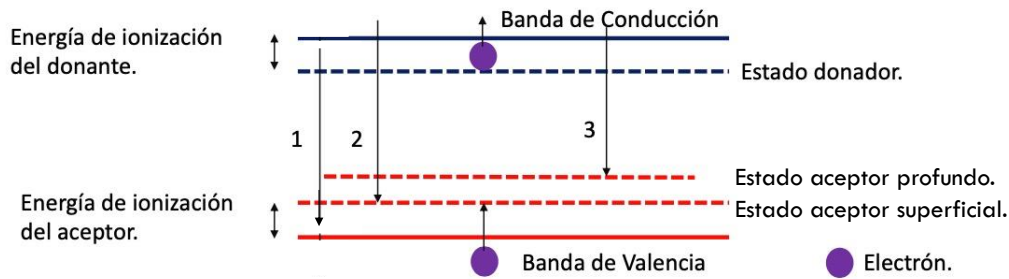


Figura 1.3. Diagrama de niveles de energía que muestra aceptores, donadores y estados profundos. 1) excitones libres o emisión cercana al borde de la banda. 2) de la banda de conducción a estados aceptores poco profundos. 3) de la banda de conducción a estados aceptores profundos.

Tradicionalmente, elementos de grupo IV como el Si son utilizados para el dopaje tipo-n en GaN hexagonal, debido a la similitud en el tamaño de los iones Ga y Si resultando así en una alta eficiencia de incorporación del Si en los sitios de Ga. La energía requerida para “liberar” al electrón del átomo donador en la banda de conducción es referida como energía de ionización, los valores de energía de ionización publicados en literatura del Si como dopante de películas de GaN dependen de la concentración de Si en GaN y/o de la compensación por aceptores que exista en la película. De esta manera se han obtenido valores entre 12-17 meV y 27 meV [12].

Es en el dopado tipo p de las películas de GaN, que se presentan algunas dificultades. Una de las dificultades es sobrepasar el dopaje residual tipo n que está presente en la película de GaN, no intencionalmente dopadas, debido a que la alta concentración residual de electrones ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) existentes en la película de GaN supone una fuente de compensación de los aceptores, siendo necesaria sobrepasarla para obtener películas con una conductividad tipo p y con concentraciones apreciables de huecos ($p > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Una segunda dificultad es el hecho de que la mayoría de los dopantes tipo p para el GaN se comportan como aceptores relativamente profundos con valores de energías de ionización que van de 90 hasta 340 meV, de modo que el grado de ionización de estas impurezas aceptoras es muy reducido ($\sim 1\%$), a temperatura ambiente. Estos inconvenientes llevan a la necesidad de agregar elevadas concentraciones de especies aceptoras, obteniendo densidades elevadas de impurezas en la película. Los aceptores utilizados en películas de GaN y que sustituyen al Ga son: Mg, Be,

Ca, Cd, Zn. Entre ellos el Mg es el más comúnmente utilizado, consiguiendo concentraciones de huecos entre 8×10^{16} y $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y movilidades de alrededor de $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

1.3. Retos por vencer en la heteroepitaxia GaN/Si

El crecimiento epitaxial de GaN sobre substratos de Si, ha sido tema de discusión durante los últimos años. Existen una serie de problemas a resolver y que se deben tomar en cuenta para obtener un óptimo crecimiento heteroepitaxial de GaN sobre Si. El primero de ellos es que cuando se crece una película de GaN sobre un substrato de Si, hay una fuerte tendencia a la formación de Nitruro de silicio (Si_3N_4) amorfo en la interfaz, cuando el substrato de Si es expuesto al amoníaco en un sistema de MOCVD [13]. Se ha reportado también que el crecimiento mediante MBE de GaN directo sobre substrato de Si, fomenta la formación de islas de Si_3N_4 amorfas impidiendo una buena epitaxia [14]. En resumen, el crecimiento epitaxial de GaN directo sobre un substrato de Si no es lo más adecuado. Para afrontar el problema de la reactividad química del silicio en la interfaz entre el substrato de Si y la película de GaN, se ha propuesto el crecimiento de una película intermedia de AlN, ya que el desajuste de red del GaN y el AlN (crecido sobre Si) es comparable al desajuste en zafiro [14].

Por otra parte, el alto desacople (16%) en las constantes de red del GaN y el Si genera una alta densidad de defectos cristalinos en la interfaz GaN/Si. El desajuste térmico es otro problema que está presente en el crecimiento de GaN en substratos de Si. El coeficiente de expansión térmica del GaN, se puede estimar que es aproximadamente el doble que el del silicio, lo que conlleva a un desajuste térmico superior al 50%. Se sabe que el Si tiene un coeficiente de expansión térmico de $4.04 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [15]. Debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmico el crecimiento de GaN en substratos de Si, se encuentra bajo un esfuerzo de tensión al enfriarse después del crecimiento.

1.4 Estado del arte de las heteroestructuras GaN/Si (111).

El crecimiento epitaxial de GaN se remonta a finales de la década 1960 [16], cuando se logró sintetizar nanoestructuras de GaN, mediante la técnica de epitaxia en fase vapor de

hidruros, empleando amoníaco y ácido clorhídrico para transportar al Galio (Ga) [16]. Años más tarde en 1971, Pankove *et al* [17] desarrollaron el primer LED de GaN.

Durante los años siguientes Akasaki *et al*, crecieron películas de GaN por la técnica MBE. Sin embargo, es durante la década de los 80 cuando se lleva a cabo la idea que revolucionaría el crecimiento heteroepitaxial de GaN, que supuso un punto de inflexión en el desarrollo de las técnicas de crecimiento, la cual consistía en la incorporación de una capa delgada de AlN entre la película de GaN y el sustrato para amortiguar el desacople de red y los coeficientes de expansión térmica. Utilizando esta estrategia Amano *et al* [18] consiguieron por primera vez el crecimiento epitaxial de GaN en dos dimensiones, dando lugar así a superficies planas. Un segundo avance fue la obtención de GaN dopado con magnesio (Mg), lo cual da como resultado una conductividad tipo-p en las películas de GaN, obtenidas por Amano y Akasake en 1989. En el presente trabajo extendemos los logros en dirección de la mejora cristalina de las películas de GaN sobre silicio.

1.5 Hipótesis

Consideramos que la incorporación de silicio en la red del GaN tendrá un efecto favorable en la calidad cristalina, así como también en la respuesta óptica cuando la incorporación de Si se mayor a los que se han reportado en la literatura los cuales han si valores de 10^{18} átomos/cm³. Se ha reporta en la literatura que la incorporación de Si mejora la respuesta óptica en la reducción de la banda en el amarillo.

1.6 Objetivo General.

El desarrollo de esta tesis se centra en el crecimiento de la heteroestructura mejorada de GaN/AlN/Si por medio de la epitaxia de haces moleculares (MBE), utilizando sustratos de silicio en la dirección (111). El crecimiento de la heteroestructura lleva consigo un proceso de optimización para poder obtener material de alta calidad. Con el fin de conseguir dicha

optimización se utilizarán una serie de técnicas de caracterización para determinar la calidad de material.

1.7 Objetivos específicos.

Crecimiento por epitaxia de haces moleculares de la heteroestructura AlN/Si (111), la cual sirve como capa amortiguadora entre el sustrato y la película de GaN.

Caracterización de la heteroestructura AlN/Si (111), con el objetivo de verificar la calidad del material y al mismo tiempo establecer las condiciones óptimas de crecimiento, se hará uso de una serie de técnicas de caracterización lo cual nos ayudará a la optimización en las condiciones de crecimiento.

Crecimiento de la heteroestructura GaN/AlN/Si (111) y estudio del efecto del silicio como impureza a altas concentraciones en la película de GaN.

Preparación de heteroestructura n-GaN/AlN/p-Si; estudio de sus características rectificantes, y comparación de los resultados con simulaciones realizadas con el software Atlas-Silvado.

1.8 Presentación de la estructura de la tesis

En el capítulo 2 de esta tesis se darán los fundamentos teóricos del crecimiento de la heteroestructura GaN/AlN/Si (111) mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE). También se darán los detalles de la simulación de la heteroestructura para el estudio de su comportamiento eléctrico.

El capítulo 3 está dedicado a la preparación del sustrato de silicio y a los detalles experimentales como lo son las condiciones de crecimiento.

En el capítulo 4 se presentará la caracterización de la heteroestructura AlN/Si (111), así como el efecto que produce la variación de uno de los parámetros de crecimiento de esta heteroestructura, para posteriormente pasar al estudio de la heteroestructura GaN/AlN/Si (111) y el efecto de la variación de Si como dopante en la película de GaN.

En el capítulo 5 se resumirán las conclusiones obtenidas a lo largo de esta tesis y el trabajo a futuro.

Capítulo 2. Fundamentos Teóricos

2.1 Crecimiento epitaxial por MBE

El impulso de la nanotecnología está asociado al desarrollo de sofisticadas técnicas de fabricación de materiales que dan acceso a las escalas donde nuevos fenómenos físicos cobran relevancia. En el caso del crecimiento cristalino de materiales semiconductores, la epitaxia por haces moleculares (MBE) permite el crecimiento de capas cristalinas con un control del espesor a nivel de monocapa atómica (ML, monolayer) y la fabricación de estructuras avanzadas para el estudio de la física de semiconductores a escala nanométrica. El desarrollo de la técnica de MBE comienza en la década de 1970 con los trabajos de Alfred Y. Cho [19]. La interacción de haces moleculares en la superficie de un sustrato en un entorno de ultra alto vacío (UHV, Ultra High Vacuum) permite el crecimiento de capas epitaxiales de semiconductores de alta calidad cristalina con un control preciso del espesor y la composición. Los haces moleculares son generados en celdas de efusión a partir de materiales de alta pureza. En UHV el flujo se mantiene en un régimen molecular, esto es, el recorrido libre medio de las moléculas es mayor que las dimensiones de la cámara de vacío. Por lo tanto, los haces moleculares no interactúan entre sí antes de alcanzar el sustrato y además pueden ser interrumpidos de forma rápida y controlada colocando obturadores en las salidas de las celdas de efusión [20].

El crecimiento de materiales semiconductores III-V mediante la técnica de MBE, se basa en los principios del método conocido como método de las tres temperaturas de Günther [21], el cual se detalla a continuación. Los semiconductores III-V presentan una alta tasa de disociación en su evaporación y, a una temperatura dada, el elemento III tiene presión de vapor mucho menor que el elemento V. Por esto deben emplearse celdas de efusión independientes para cada elemento (III: Ga, In, o Al y V: As, P o Sb, el caso con nitrógeno lo veremos en una sección aparte.) y se debe cumplir la siguiente condición $T_V < T_S < T_{III}$, donde T_V , T_S y T_{III} se refieren a la temperatura de fuente del elemento V, T_S a la temperatura del sustrato y T_{III} a la fuente del elemento III. En estas condiciones todos los átomos del elemento III condensan en la superficie del sustrato. En cambio, los átomos del elemento V son re-evaporados si no son incorporados a la red cristalina del material. Es decir, si se

suministra el elemento V en exceso en relación con el flujo del elemento III, la estequiometría de la capa depositada se mantiene ya que el exceso del elemento V puede ser re evaporado. En cambio, si se suministra el elemento V en menor cantidad, respecto al flujo del elemento III, el exceso del elemento III no incorporado no puede ser re evaporado, dando lugar a la formación de gotas metálicas del elemento III en la superficie del sustrato. A esta última condición se le conoce comúnmente como: crecimiento rico en metal.

La técnica MBE presenta ciertas características que hacen posible la fabricación de estructuras con una alta calidad cristalina con perfiles de composición y dopaje bien definidos. El crecimiento por MBE se lleva a cabo en un rango de 0.1-1 ML/s. La temperatura del sustrato juega un papel muy importante en los crecimientos por MBE debido a este control es posible reducir los efectos de interdifusión (en bulto) de los elementos o dopantes. Es por ello por lo que el crecimiento mediante la técnica de MBE permite la fabricación de capas epitaxiales ultradelgadas de alta pureza y cristalinidad. Para lograr estos se requiere de un entorno de UHV en el cual se desarrolle el crecimiento [21]. Por último, cabe mencionar que el sistema de MBE cuenta con al menos una técnica de caracterización in-situ, la cual generalmente es la difracción de electrones de alta energía (RHEED), de este modo es posible monitorear en tiempo real la morfología superficial de los procesos de crecimiento y por lo tanto el ajuste in-situ de los parámetros del crecimiento.

Entre las ventajas que ofrece la técnica de crecimiento por MBE podemos mencionar las siguientes:

- Un entorno de ultra alto vacío (presión base del orden de 10^{-10} Torr) y la alta pureza de los materiales empleados. Estas condiciones posibilitan la obtención de materiales de alta cristalinidad y baja concentración de contaminantes provenientes de la atmósfera residual.
- La posibilidad de interrumpir el flujo de cualquiera de los elementos en el momento deseado, obteniéndose así interfaces abruptas a nivel atómico.
- Bajas velocidades de crecimientos (0.1- 1.0 $\mu\text{m/h}$) que permiten un control preciso de los espesores y, por lo tanto, la fabricación de estructuras

semiconductoras complejas de alta calidad.

- La posibilidad de realizar análisis in-situ durante el crecimiento con técnicas como RHEED que requieren un entorno de ultra alto vacío.

2.2 Modos de crecimientos por MBE

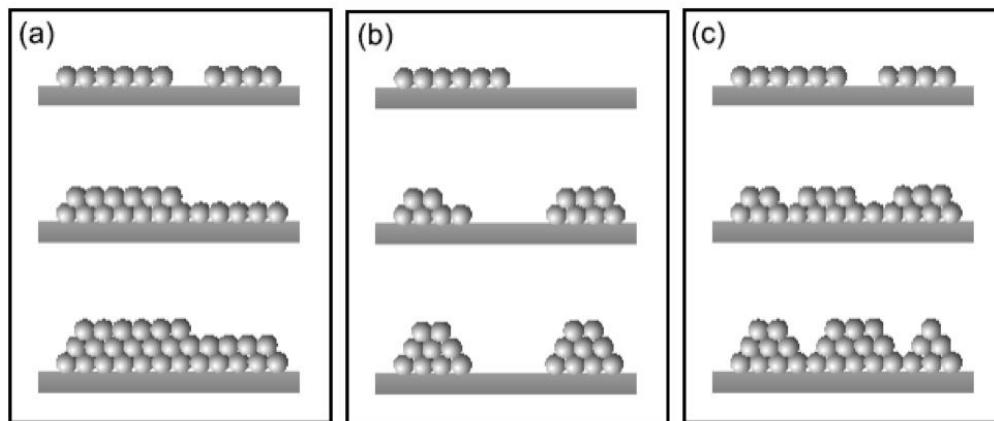


Figura 2. 1. Modos de crecimientos a) Frank-van der Merwe b) modo Volmer-Wemer y c) Stranski-Krastanov.

Hay tres modos de crecimientos básicos de películas sobre un sustrato, los cuales son: a) Frank-Van der Merwe (FM) ó crecimiento monocapa por monocapa (ML por ML), también designado crecimiento bidimensional (2-D), b) el modo Volmer-Wemer (crecimiento por islas o 3D) que ocurre por nucleación de islas que posteriormente puede unirse para formar una película continua y c) finalmente el modo Stranski-Krastanov en este modo de crecimiento el sustrato se cubre primero con algunas monocapas pero posteriormente cambia a un modo de crecimiento 3D figura 2.1.

Para el caso de un crecimiento 2D, o capa a capa (figura 2.1 (a)), la epitaxia tiene lugar sobre un sustrato atómicamente plano, libre de contaminantes y defectos cristalinos en condiciones óptimas de crecimiento: temperatura del sustrato, estequiometría etc. Bajo estas condiciones, los átomos tienen energía suficiente para migrar por la superficie hasta incorporarse en posiciones de la red que presenten energía mínima en el cristal, satisfaciendo el mayor número de enlaces. Este modo de crecimiento es el óptimo para heteroestructuras optoelectrónicas complejas como lo pueden ser estructuras LED y láseres de estado sólido

los cuales llevan en su estructura difractores de Bragg integrados, además de que se dará lugar a las mejores superficies.

En el crecimiento tridimensional (3D) o por islas (figura 2.1 (b)), pequeños microcristales nuclean directamente sobre la superficie del sustrato dando lugar a islas del material. Esto puede ocurrir cuando los átomos, o moléculas, del material en crecimiento están más fuertemente unidos entre ellos que al sustrato, o bien cuando la movilidad superficial de los átomos es muy pequeña y les impide cubrir homogéneamente toda una capa antes de empezar otra capa. En general, si las condiciones de crecimiento no son las adecuadas, se puede producir este tipo de crecimientos incluso cuando se utilicen sustratos atómicamente planos. También puede darse cuando el sustrato tiene una alta densidad de defectos, zonas contaminadas o una morfología rugosa. Las zonas con defectos o con presencia de impurezas pueden actuar como centros de nucleación dando lugar a islas nanométricas.

Por último, el crecimiento mixto que contiene inicialmente una capa 2D y termina con la formación de islas (figura 2.1 (c)), consiste en un modo intermedio entre los dos métodos de crecimientos mencionados anteriormente. Después de formarse la primera monocapa o monocapas, el crecimiento pasa a una forma libre de esfuerzos a través de la formación de islas. Las razones para este cambio pueden ser muchas, y casi siempre están ligadas a modificaciones de los parámetros de crecimiento y/o a procesos relacionados con el esfuerzo acumulado en la capa epitaxial.

Un factor muy importante en el crecimiento de los III-Nitruros es la morfología superficial del sustrato debido a que una superficie rugosa nunca favorece el crecimiento capa por capa (2D). Existen diversos estudios que revelan la aparición de defectos estructurales [22], como lo son las fronteras de dominios de inversión (*inversion domain boundaries* IDBs) y las de doble posicionamiento (*doublé positioning boundaries* DPBs, también llamados *stacking mismatch boundaries* SMBs), como resultado de la presencia de rugosidad, escalones o desorientación en el sustrato. Estos defectos tienen una clara relación

con una morfología superficial rugosa de la capa epitaxial [23], así como la aparición de las fases cristalinas cúbica y hexagonal dentro de una misma capa [22].

2.3. Crecimiento de compuestos III-N por MBE

En la sección 2.1 describimos el mecanismo de crecimiento por MBE con fuentes del grupo III sólidas (As, P y Sb), que fue como se desarrolló inicialmente esta técnica. En esta sección describiremos la técnica de MBE para materiales III-nitruros (GaN, AlN e InN). En el caso del crecimiento de III-nitruros, se utilizan celdas Knudsen convencionales para proporcionar flujos del haz de metal (Ga, Al, In). Para obtener un flujo de nitrógeno reactivo se han empleado varios métodos diferentes como: el uso de amoníaco, fuentes de chorros supersónicos (supersonic jet sources), resonancia de ciclotrón de electrones (ECR), fuentes de radiofrecuencia (rf) y fuentes de iones. Cuando se utiliza amoníaco como fuente de nitrógeno al proceso se le conoce como GSMBE. El comportamiento en el crecimiento de los nitruros por GSMBE y la eficiencia de la incorporación de nitrógeno han sido estudiados por varios grupos [24, 25, 26]. Debido a que la incorporación de nitrógeno es difícil a bajas temperaturas cuando se usa amoníaco, se ha optado por utilizar fuentes de plasma para la obtención de especies de nitrógeno reactivas, a este proceso a menudo se le denomina MBE asistido por plasma. Las especies de nitrógeno generadas son químicamente reactivas que se puede emplear una temperatura de sustrato baja para el crecimiento de los III-nitruros. El proceso de MBE asistido por plasma incluye una fuente de radiofrecuencia (rf). Se han obtenido películas de III-nitruro de alta calidad mediante MBE asistida por plasma [27]

En comparación con MOVPE, es más importante para MBE optimizar las condiciones de crecimiento porque la migración superficial es menor en el caso del crecimiento por MBE. El crecimiento MBE de GaN se puede dividir en tres regímenes que se muestran en la figura 2.2 [28]: i) regiones ricas en Ga (Ga estable o limitada por N), ii) estequiométricas (líneas punteadas en la figura) y iii) ricas en N (N-estable o limitada por Ga).

En algunas ocasiones, el régimen rico en Ga es dividido en dos partes/regímenes: muy rico en Ga (formación de gotitas de Ga) y ligeramente rico en Ga (sin gotitas). Para

determinar los regímenes de crecimiento, el método básico y directo es medir la tasa de crecimiento en función del flujo del haz de Ga o el flujo de nitrógeno atómico.

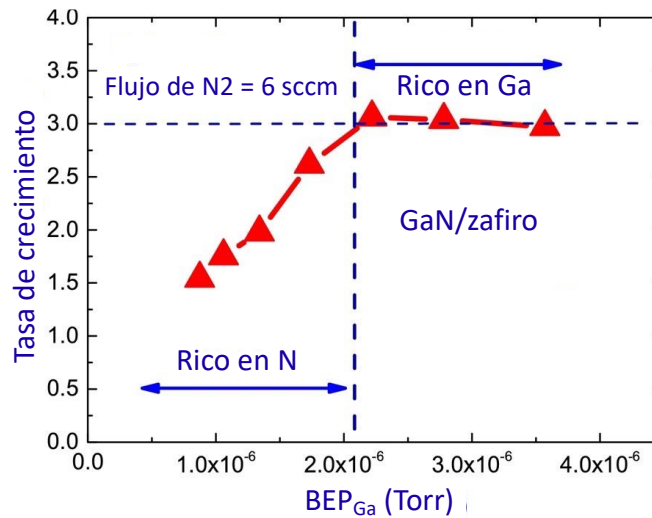


Figura 2. 2. Tasa de crecimiento para GaN en zafiro [29].

El crecimiento MBE rico en nitrógeno por lo general da lugar a la formación de nanocolumnas (NC), mientras que con el crecimiento rico en Ga se obtiene un material más compacto con superficies planas como se ilustra en la figura 2.3 [29]. Por esta razón en esta tesis elegimos un crecimiento ligeramente rico en Ga.

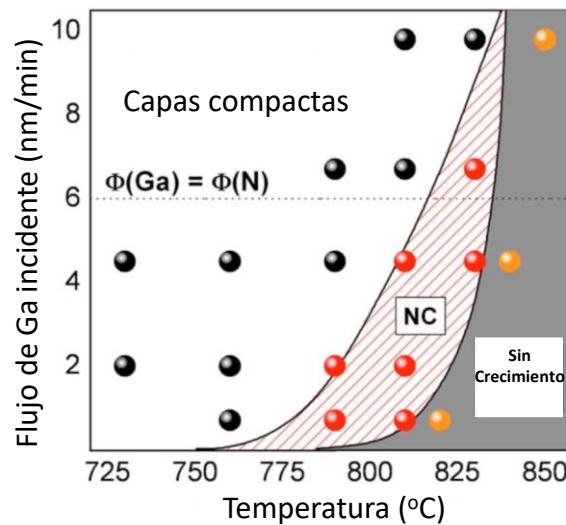


Figura 2. 3. Diagrama de crecimiento que muestra el límite entre el crecimiento compacto y nanocolumnar en función del flujo de Ga y la temperatura de crecimiento[28].

2.4. Modelación eléctrica de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) empleando CAD.

Entre los softwares para diseño asistido por computadora (CAD), se encuentra el Atlas de la compañía Silvaco, el cual es un software que nos permite simular el comportamiento eléctrico, óptico y térmico de dispositivos semiconductores, incluyendo tecnologías como dispositivos transistor CMOS, transistores de película delgada (TFT) y dispositivos optoelectrónicos.

Empleando Atlas se pueden simular dispositivos empleando modelos físicos de semiconductores, los cuales incluyen tanto la estructura física del dispositivo como los modelos de los fenómenos físicos de transporte e interacción de los portadores de carga en el interior de la estructura del material. Teniéndose en cuenta ambos factores en la simulación. La implementación o no de dichos modelos en el script, dependerá del dispositivo a simular debido a que no siempre es necesario la implementación de todos los modelos en la simulación de un dispositivo en específico.

A grandes rasgos la forma en la que Atlas resuelve el transporte de portadores a través de la estructura es mediante una mallado, el cual está formado por nodos, mediante el cual es posible obtener la simulación de transporte de portadores en el interior de la estructura. Resolviendo una serie de ecuaciones diferenciales (las cuales han sido derivadas de las ecuaciones de Maxwell).

Para realizar una simulación en Atlas es necesario que se especifique:

- La estructura física del dispositivo a estudiar.
- Los modelos de fenómenos físicos que se quieran considerar.
- Las condiciones de polarización eléctrica del dispositivo.

La estructura y modelos físicos del dispositivo se tienen que hacer siguiendo un orden secuencial como se muestra en la figura 2.4.

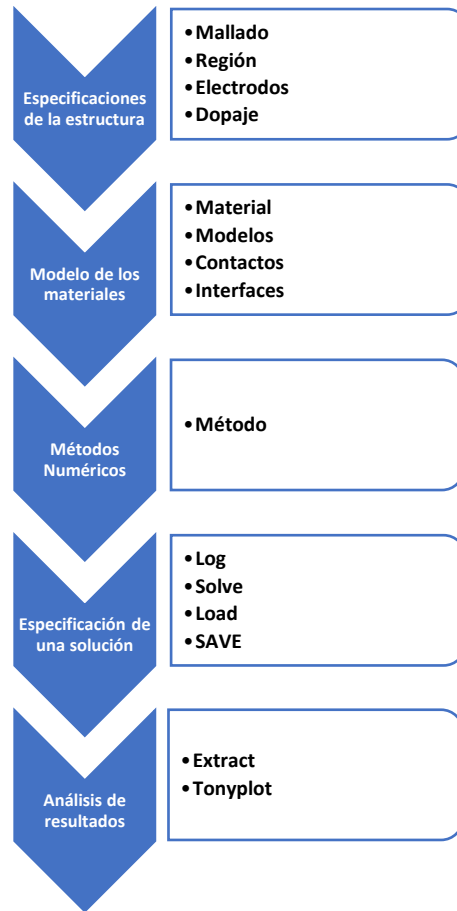


Figura 2.4. Grupo de comandos en Atlas.

Si no se sigue este proceso se pueden producir errores que lleven a un resultado erróneo. En Atlas los valores por default están basados en silicio, esto es un factor para tener en cuenta cuando el dispositivo a simular es un compuesto de diferentes materiales.

Para poder implementar movilidades y concentraciones de impurezas, para cada una de las películas en Silvaco, es necesario utilizar modelos de movilidades que dependan de las concentraciones de impurezas, los modelos a implementar para cada material son diferentes tanto para el GaN como para el Si.

En atlas es posible implementar modelos de movilidades para el GaN. Albrecht *et al* [30] propusieron un modelo para el GaN, el cual consiste en el transporte de electrones basado

en una representación analítica de las bandas de conducción más bajas del GaN. Este modelo se describe a continuación:

$$\frac{1}{\mu} = a \left(\frac{N_I}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right) \ln(1 + \beta_{CW}^2) \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-1.5} + b \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{1.5} + \frac{c}{\exp(\Theta/T) - 1}, \quad (2.1)$$

donde

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B} = 1065 \text{ K} \quad (2.2)$$

$$\beta_{CW}^2 = 3 \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^2 \left(\frac{N_I}{10^{17}} \right)^{-2/3} \quad (2.3)$$

$$N_I = (1 + k_c) N_D \quad (2.3)$$

$$a = 2.61 \times 10^{-4} \text{ V s cm}^{-2} \quad (2.4)$$

$$b = 2.90 \times 10^{-4} \text{ V s cm}^{-2} \quad (2.5)$$

$$c = 1.79 \times 10^{-2} \text{ V s cm}^{-2} \quad (2.6)$$

donde (a, b y c) son parámetros de ajuste a los resultados obtenidos por Albrecht en Monte Carlo, N_D es la concentración de donantes ionizados, T es la temperatura en Kelvin y $k_c = N_A/N_D$ es la razón de compensación. En la figura 2.5 podemos observar el comportamiento del modelo de Albrecht *et al* [30] de la ecuación 2.1.

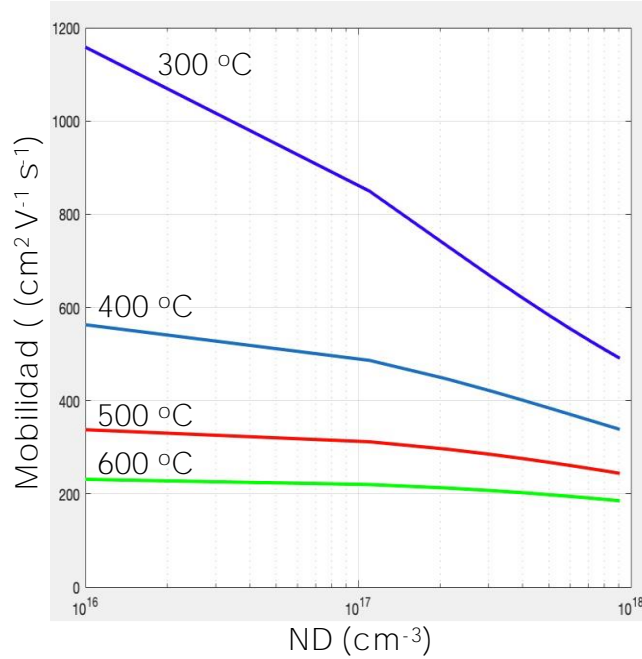


Figura 2. 5. Movilidad vs concentración del dopante, a temperatura.

Silvaco utiliza diferentes modelos de movilidades para Si, en los cuales las movilidades son constantes y, por ende, no varían con respecto a las concentraciones de dopado. Otros modelos que utiliza Silvaco para las movilidades de Si dependen de la temperatura, en nuestro caso las movilidades dependerán de las concentraciones de dopado por lo cual emplearemos el modelo de movilidad propuesto por Caughey y Thomas para movilidades del Si. [31].

$$\mu_{p0} = MU1P.CAUG \left(\frac{T_L}{300K} \right)^{ALPHAP.CAUG} + \frac{MU2P.CAUG \left(\frac{T_L}{300K} \right)^{BETAP.CAUG} - MU1P.CAUG \left(\frac{T_L}{300K} \right)^{ALPHAP.CAUG}}{1 + \left(\frac{T_L}{300K} \right)^{GAMMAP.CAUG} \left(\frac{N}{NCRITP.CAUG} \right)^{DELTAP.CAUG}} \quad (2.7)$$

Donde N es la concentración total del dopante y T_L es la temperatura en grados Kelvin. En la tabla 1 se enlistan los valores por default que utiliza Silvaco para este modelo.

Tabla 1. Valores por default para el modelo de Caughey y Thomas.

Parámetro	Valor predeterminado	Unidad
<i>MU1P.CAUG</i>	49.7	cm ² /Vs
<i>MU2P.CAUG</i>	479.37	cm ² /Vs
<i>ALPHAP.CAUG</i>	0.00	Sin unidades
<i>BETAP.CAUG</i>	-2.20	Sin unidades
<i>GAMMAP.CAUG</i>	-3.70	Sin unidades
<i>DELTAP.CAUG</i>	0.70	Sin unidades
<i>NCRITP.CAUG</i>	1.606X10 ¹⁷	cm ⁻³

El cálculo del alineamiento de las bandas tiene una gran importancia debido a que controla el transporte y confinamiento de los portadores de carga y, por lo tanto, las propiedades eléctricas y ópticas de las heteroestructuras. Tanto el cálculo como la determinación experimental de las discontinuidades de las bandas son de una gran dificultad.

Una de las teorías básicas para la descripción de este fenómeno es la denominada regla de la afinidad electrónica o regla de Anderson [32]. Esta regla describe el caso ideal en el cual las bandas se alinean igualando los niveles de vacío de ambos materiales (los cuales son utilizados como referencia). Para el propósito de este trabajo consideraremos tres semiconductores GaN, AlN y Si con diferente ancho de banda prohibido E_{g1} , E_{g2} y E_{g3} y diferente afinidad electrónica χ_1 , χ_2 y χ_3 . Para este caso consideraremos lo siguiente:

$$E_{g1} < E_{g2} > E_{g3} \text{ y } \chi_1 > \chi_2 < \chi_3 \quad (2.8)$$

Empleando la regla de la afinidad y los valores de la tabla 2 se calculó la discontinuidad en la banda de conducción y banda de valencia para E_{g1} y E_{g2} tenemos que:

$$\Delta E_{c12} = \chi_1 - \chi_2 = 2.2 \text{ eV} \quad (2.9)$$

$$\Delta E_{g12} = E_{g2} - E_{g1} = 2.71 \text{ eV} \quad (2.10)$$

$$\Delta E_{v12} = \Delta E_{g12} - \Delta E_{c12} = 0.51 \text{ eV} \quad (2.11)$$

Tabla 2. Parámetros de los materiales GaN, AlN y Si.

Semiconductor	Afinidad electrónica (eV)	Ancho de banda (eV)
GaN	4.10 (χ_1)	3.43 (E_{g1})
AlN	1.90 (χ_2)	6.14 (E_{g2})
Si	4.01 (χ_3)	1.10 (E_{g3})

$\Delta E_{v_{12}}$ es la discontinuidad en la banda de valencia entre el GaN y el AlN y $\Delta E_{c_{12}}$ es la discontinuidad en la banda de conducción entre el GaN y el AlN.

Del mismo modo se calcula la discontinuidad en la banda de valencia y banda de conducción para la E_{g_2} y E_{g_3} .

$$\Delta E_{c_{23}} = \chi_3 - \chi_2 = 2.11 \text{ eV} \quad (2.12)$$

$$\Delta E_{g_{23}} = E_{g_2} - E_{g_3} = 5.04 \text{ eV} \quad (2.13)$$

$$\Delta E_{v_{23}} = \Delta E_{g_{23}} - \Delta E_{c_{23}} = 2.93 \text{ eV} \quad (2.14)$$

Donde χ_2 y χ_3 son las afinidades electrónicas del AlN y Si respectivamente, E_{g_3} y E_{g_2} son el ancho de banda prohibido del Si y AlN, $\Delta E_{v_{23}}$ es la discontinuidad en la banda de valencia entre el Si y el AlN y $\Delta E_{c_{23}}$ es la discontinuidad en la banda de conducción entre el AlN y el Si.

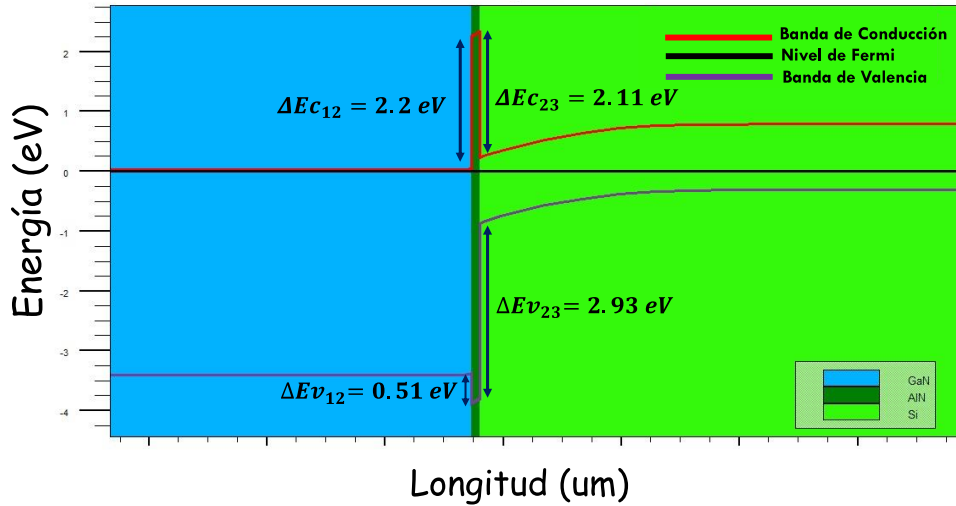


Figura 2. 6. Diagrama de bandas obtenido mediante Atlas de Silvaco.

Empleando el simulador Atlas de Silvaco se realizó la heteroestructura GaN/AlN/Si, habilitando los comandos *con.band* y *val.band*, los cuales especifican que se incluirán el borde de la banda de conducción y el borde de la banda de valencia respectivamente, en el

archivo de salida. Se muestra en la figura 2.6 el diagrama de bandas obtenido para la heteroestructura de GaN/AlN/Si.

En este capítulo se revisaron los fundamentos teóricos de: los modos de crecimiento por MBE, así como, una pequeña introducción al lenguaje de programación en Silvaco, se revisaron también modelos de movilidades y la regla de afinidad electrónica que se utilizan en Silvaco, para la simulación de la heteroestructura.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1. Descripción del sistema MBE empleado en este trabajo.

Para el desarrollo de las heteroestructuras de esta tesis se utilizó el sistema de MBE, instalado en Cinvestav unidad Zacatenco en el Departamento de Física, de la marca francesa Riber modelo C21. Este sistema está destinado al crecimiento de materiales III-V y III-N. El sistema MBE cuenta con celdas Knudsen para Arsénico (As), Indio (In), Galio (Ga) y Aluminio (Al) y para el caso particular del N, debido a su naturaleza, se requiere del uso de una fuente de radio frecuencia para la generación de un plasma. La cual nos proporcionará las especies reactivas atómicas de nitrógeno. Un sistema MBE que emplea una fuente de plasma de nitrógeno se conoce comúnmente como MBE asistido por plasma (PAMBE, por sus siglas en inglés). Para los elementos Al, Ga e In se emplearon celdas tipo Knudsen convencionales. Además, se cuenta con celdas dobles para dopantes como silicio (Si), berilio (Be), magnesio (Mg) y manganeso (Mn). En la figura 3.1 se muestra una fotografía del sistema MBE instalado en el departamento de Física del Cinvestav.

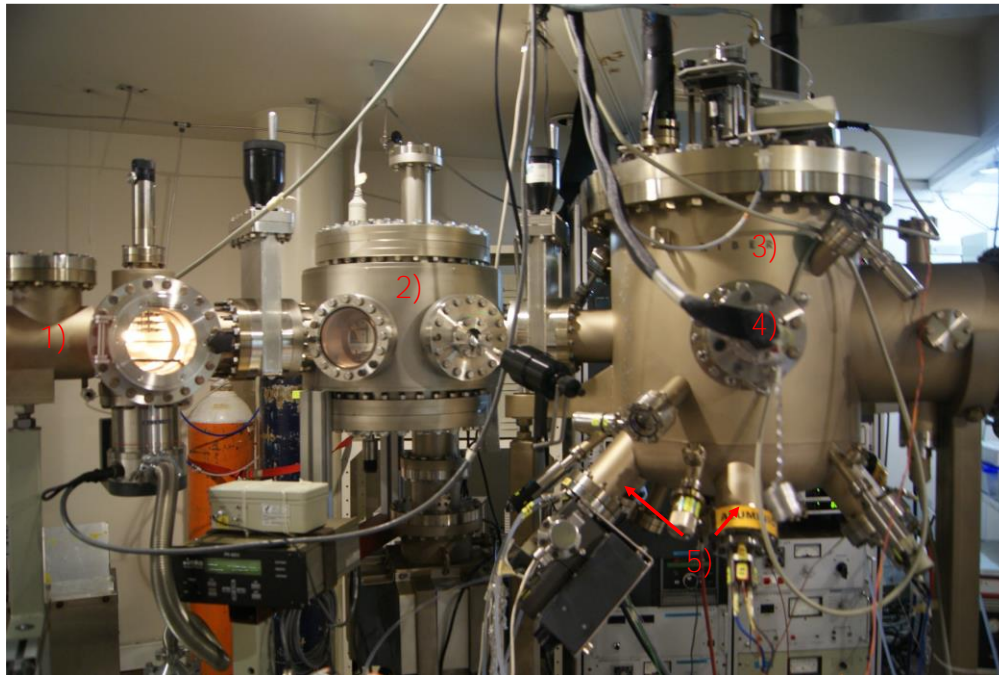


Figura 3. 1. Sistema MBE. Compuesto por tres cámaras de vacío

Donde 1) cámara de introducción de sustratos, 2) cámara de análisis, 3) cámara de crecimiento, 4) cañón de electrones de alta energía (RHEED) y 5) celdas Knudsen.

El sistema MBE cuenta con sistemas de generación de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés), tanto en la cámara de análisis como en la cámara de crecimiento, con el cual se pueden alcanzar presiones bases del orden de 10^{-10} Torr. Para alcanzar estas presiones se utilizan bombas iónicas y sublimadoras de Titanio (Ti), la cámara de crecimiento además de este sistema de UHV cuenta con una bomba criogénica y un criopanel por el cual se hace circular nitrógeno líquido durante el crecimiento. El criopanel tiene una doble funcionalidad durante el crecimiento, por un lado, funciona como una trampa fría mejorando la presión de la cámara durante el crecimiento y también hace que los átomos o moléculas que provienen de las celdas que no se depositan sobre el sustrato se adhieran al criopanel. Durante el crecimiento se puede realizar difracción de electrones de alta energía (RHEED) sobre la superficie de la muestra, este haz de electrones tienen una incidencia de haz rasante con un ángulo no mayor a 3° .

3.1.1. Crecimiento de las heteroestructuras GaN/AlN/Si.

Como primer paso se realizó el crecimiento de la heteroestructura AlN/Si (111). Antes del crecimiento de la película de AlN se tiene que preparar la superficie del sustrato de Si, ya que la superficie del sustrato a nivel atómico tiene un papel muy importante en la heteroepitaxia. La preparación del sustrato de Si consiste en un método de limpieza propuesto por Ishizaka *et al* [33], este proceso de limpieza sirve para remover óxidos presentes en la superficie del sustrato, el método se describe a continuación.

Paso 1. Desengrasado

- ◆ Enjuagar con agua desionizada por 10 minutos en agitación.
- ◆ Enjuagar dos veces con metanol por 5 minutos en agitación.
- ◆ Hervir en baño de tricloretileno por 15 minutos.
- ◆ Enjuagar dos veces con metanol por 5 minutos en agitación.
- ◆ Enjuagar con agua desionizada por 10 minutos.

Paso 2. Acido nítrico (HNO_3)

- ◆ Hervir en baño de acido nítrico a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos, esto se hace con la finalidad de atacar al Si y formar una capa de oxido.
- ◆ Sumergir en una solución de HF al 2.5% durante 15 segundos, para remover óxidos.
- ◆ Enjuagar con agua desionizada por 10 minutos en agitación.
- ◆ Revisar la superficie. Si la superficie no esta seca de forma uniforme, repetir el proceso. Generalmente el proceso se repite de 3 a 4 veces.

Paso 3. Hidróxido de amonio, peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y agua.

- ◆ Hervir una solución de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, en proporciones (1:1:3) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para formar una capa de óxido (justo antes de utilizar la solución agregar H_2O_2).
- ◆ Sumergir en una solución de HF al 2.5% durante 15 segundos, para remover óxidos.
- ◆ Enjuagar con agua desionizada.

Paso 4. Acido Clorhídrico (HCl)

- ◆ Hervir una solución de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, en proporciones (3:1:1) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, para la formación de una película de óxido (justo antes de utilizar la solución agregar H_2O_2).
- ◆ Enjuagar con agua desionizada por 10 minutos en agitación.

Una vez terminado el proceso de limpieza del sustrato, se procede a secar el sustrato con nitrógeno (N) para posteriormente colocar el sustrato dentro de la cámara de introducción del sistema MBE, debido a que la superficie del sustrato comienza a ser afectada por el medio ambiente tras la adsorción de moléculas de agua y posibles contaminantes (motas de polvo, células muertas, así como sales de sodio y potasio provenientes de nuestras propias manos a pesar de utilizar guantes de nitrilo).

Para el crecimiento de la película de AlN sobre un sustrato de Si (111) se realizaron los siguientes pasos:

- I. Una vez que el sustrato está dentro de la cámara principal del sistema MBE, se comienza a desorber, esto se realizó aumentando la temperatura del sustrato (T_{sub}), hasta 800 °C durante 15 minutos (las temperaturas que se utilizan son temperaturas nominales medidas con un termopar colocado en la parte trasera del sustrato).
- II. Pasado los 15 minutos se procede a bajar la temperatura del sustrato a 750 °C. Esto con la finalidad de poder observar una reconstrucción superficial 7x7, la cual es característica del Si(111). Esto nos indica que la superficie está limpia de óxidos superficiales y atómicamente plana.
- III. Posteriormente se procede a incrementar la temperatura del sustrato. Las temperaturas utilizadas para el crecimiento de las diferentes muestras son las que se enlistan en la tabla 3, en la misma tabla se indica también la temperatura de la celda de Aluminio (Al) la cual fue la misma para todos los crecimientos. Cabe mencionar que el primer estudio de esta tesis es, el efecto que tiene la temperatura del sustrato en el crecimiento de la película de AlN sobre un sustrato de Si(111), para lo cual se creció una serie de muestras que es descrita a continuación.

Tabla 3. Condiciones de crecimiento para la película de AlN.

Muestra	T_{Sub} (°C)	Flujo Al (Torr)	T_{Al} (°C)	Flujo de N_2	Potencia (W)
a	830	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150
b	840	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150
c	850	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150
d	860	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150

- IV. Una vez que la temperatura deseada del sustrato es alcanzada se procede a depositar una capa de Al abriendo el obturador por 30 segundos, pasado este tiempo el obturador de Al se cierra, este depósito de Al sirve para evitar que el nitrógeno activo forme Si_3N_4 amorfo en la superficie del sustrato de silicio. Con el plasma encendido y con las condiciones de operación estabilizadas, se lleva a cabo el proceso de nitruración de la capa de Al durante 5 minutos con el posible nitrógeno atómico remanente en la cámara, este proceso se realiza con los obturadores de Al y N cerrados.

V. Posterior a los 5 minutos de nitruración, se abren simultáneamente los obturadores de Al y N, para comenzar el crecimiento de la película de AlN. El tiempo de crecimiento fue de 10 minutos, pasado los 10 minutos se cierran simultáneamente los obturadores de Al y N, terminando así el crecimiento de la película. El crecimiento de la película fue monitoreado mediante RHEED.

Una vez que optimizadas las condiciones de crecimiento de la película de AlN/Si(111) (previo análisis de las caracterizaciones adicionales), se creció una nueva serie de heteroestructuras para realizar el estudio de la heteroestructura de GaN/AlN/Si(111), el sustrato de silicio utilizado para esta serie de heteroestructuras tiene una conductividad tipo p. El estudio que se realizó en esta heteroestructura fue el efecto que tiene el Si como dopante a altas concentraciones en la película de GaN. Esto se realizó variando la temperatura de la celda de Si (T_{Si}) para cada muestra en esta serie de crecimientos. Las condiciones de crecimiento para estas películas se enlistan en la tabla 4. Para el crecimiento de estas películas se siguieron los mismos pasos descritos anteriormente más un paso adicional, el cual consta de lo siguiente:

- Una vez finalizado el crecimiento de la película de AlN, se cierran los obturadores de Al y N, se procede a bajar la temperatura del sustrato a 640 ° C. Posteriormente se abren los obturadores de Ga y N al mismo tiempo, e inmediatamente después se abre el obturador de la celda de Si. El tiempo de crecimiento de esta película fue de 5 horas, pasado este tiempo se cierran los obturadores de Ga, N y Si simultáneamente, para terminar el proceso se procede al descenso de la temperatura del sustrato.

Tabla 4. Condiciones de crecimiento para las películas de GaN.

Muestra	$T_{SubAlN}(^{\circ}C)$	$T_{SubGaN}(^{\circ}C)$	T_{Si} ($^{\circ}C$)	Flujo de N_2	Potencia RF (w)	Flujo Al (Torr)	Flujo Ga (Torr)
m1	830	640	1140	0.6 sccm	150	3.41×10^{-7}	6.78×10^{-7}
m2	830	640	1170	0.6 sccm	150	3.41×10^{-7}	6.78×10^{-7}
m3	830	640	1270	0.6 sccm	150	3.41×10^{-7}	6.78×10^{-7}
m4	830	640	1280	0.6 sccm	150	3.41×10^{-7}	6.78×10^{-7}

Capítulo 4. Resultados

4.1 Caracterización de la heteroestructura AlN/Si(111).

4.1.1. Caracterización por SEM, EDS y AFM.

Con el objetivo de evaluar la influencia que tiene la temperatura del sustrato en el crecimiento de las películas de AlN sobre sustratos de Si (111), y conocer el espesor de cada una de ellas, así como su composición química se realizaron mediciones de SEM y EDS. También se realizaron mediciones de AFM con la finalidad de cuantificar la rugosidad en la superficie de los crecimientos. En la figura 4.1 se muestran las mediciones SEM en una configuración de sección transversal para las muestras crecidas a una temperatura del sustrato de a) 830 °C, b) 840 °C, c) 850 °C y d) 860 °C. Otros detalles de los parámetros de crecimiento de las películas se presentan en la tabla 2.1.

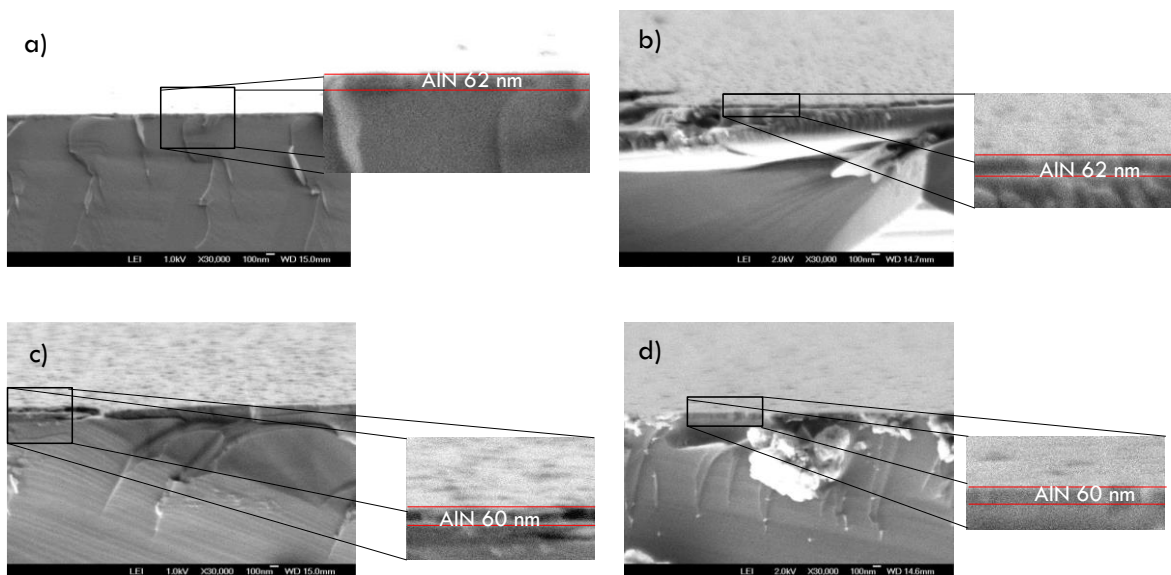


Figura 4. 1. Micrografía en sección transversal de películas de AlN crecidas en sustratos de Si (111) a diferentes temperaturas de sustrato.

De las micrografías SEM en sección transversal se observa que aparentemente el espesor de las películas de AlN no está relacionado con la temperatura de sustrato, debido a que no se logra notar un cambio significativo en el espesor de las películas de AlN, teniendo un intervalo en el espesor de 60 a 62 nm, lo cual podría entrar fácilmente dentro de la

incertidumbre de la medición que para esta configuración (sección transversal) no ha sido estimada y/o cuantificada y el origen es debido principalmente a diferencias en la inclinación por el proceso de pegado de la muestra sobre la cinta de carbón. Para la medición a partir de las micrografías de SEM, se utilizó el Software ImageJ, el cual es un software gratuito soportado por el Instituto de Salud de los Estados Unidos.

En la figura 4.2 se presentan micrografías SEM de la superficie de la heteroestructura AlN/Si las cuales se crecieron a diferentes temperaturas de sustrato.

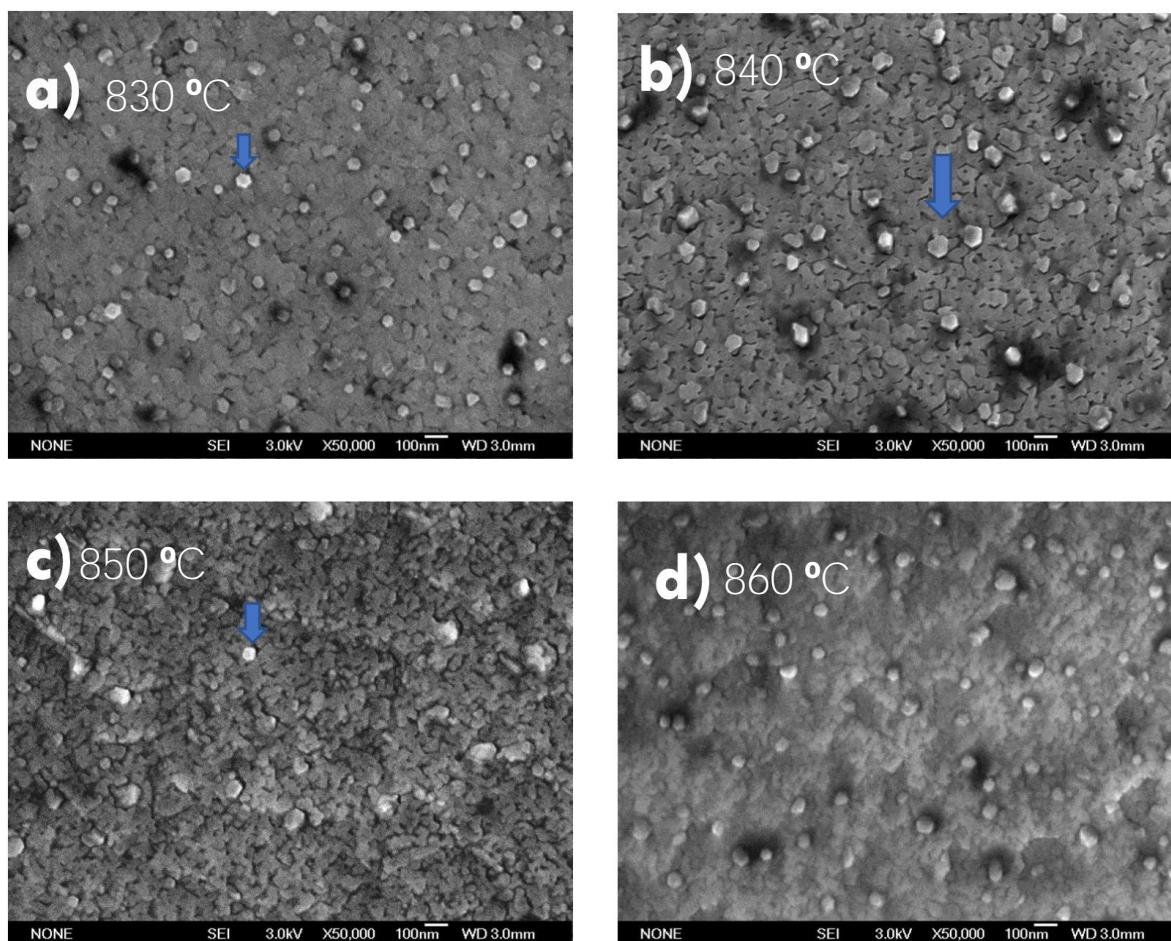


Figura 4. 2. Micrografías SEM de las películas de AlN a diferentes temperaturas de sustrato, a) 830°C, b) 840°C, c) 850°C y d) 860°C.

De las micrografías SEM, podemos observar el efecto que tiene la temperatura de sustrato en la morfología, ya que la muestra a (figura 4.2 a), la cual se creció con una temperatura de 830°C, aparentemente presenta una superficie más suave en comparación con

las figuras 4.2 b), c) y d) las cual fueron crecidas con una temperatura de 840, 850, y 860°C, respectivamente. Llama la atención además que algunas de los defectos superficiales tienen una geometría claramente hexagonal, en mediciones adicionales a las presentadas en este trabajo y realizadas con rayos X pensamos que es el resultado del acoplamiento entre la estructura originalmente cubica del sustrato y la estructura nativa hexagonal del AlN, es decir, inclusiones cúbicas en el AlN hexagonal. Pero esto deberá de estudiarse con más cuidado y da pie a un trabajo a futuro, pues claramente no se tienen muchos reportes de las inclusiones cúbicas en la fase hexagonal, debido a que se considera la fase termodinámicamente más estable.

En la tabla 5 se enlista la composición química de cada una de las películas medidas por EDS.

Tabla 5. Composición química de las películas de AlN medidas por EDS.

<i>Muestra</i>	Al%	N%
<i>a</i>	49.52	50.48
<i>b</i>	49.35	50.65
<i>c</i>	49.03	50.97
<i>d</i>	48.30	51.70

En general podemos decir que la estequiometría de las películas de AlN no cambia con la temperatura del sustrato, excepto para la muestra d crecida a la temperatura más alta, donde observamos una disminución en la cantidad de aluminio

Para cuantificar la rugosidad en las muestras realizamos mediciones por AFM con diferentes áreas de barrido que se presentarán más abajo en la figura 4.3.

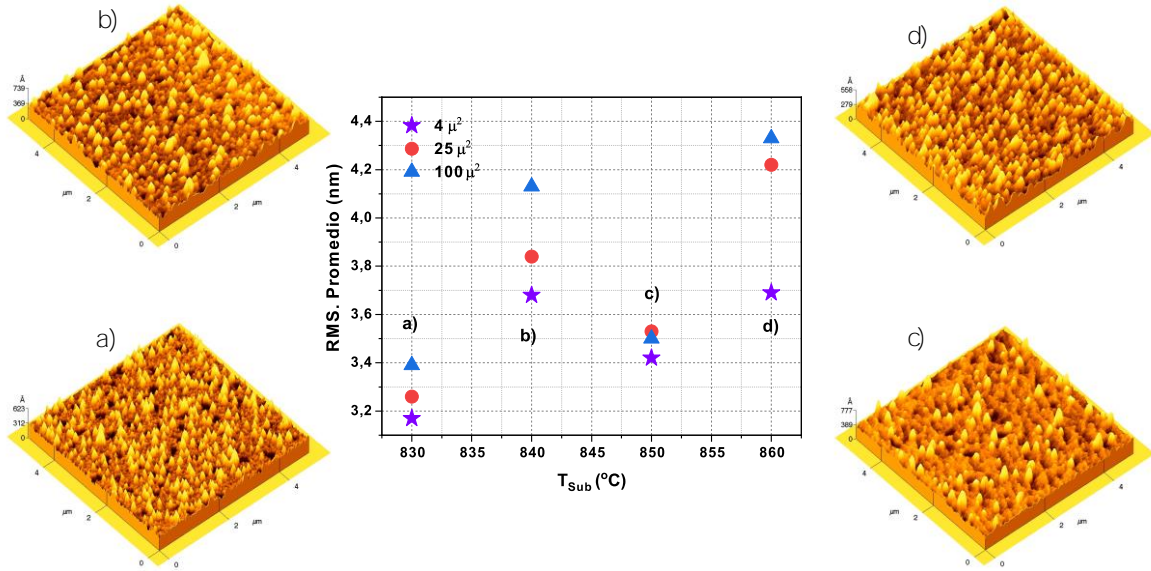


Figura 4. 3. Mediciones de la superficie por AFM para las películas de AlN crecidas a diferentes temperaturas de sustrato a) 830°C, b) 840°C, c) 850°C y d)860°C.

Continuando con el estudio de la superficie en las películas de AlN crecidas en sustratos de Si (111), en la figura 4.3 se muestran las mediciones de la rugosidad RMS en la superficie por AFM para las diferentes películas de AlN. Las mediciones que se presentan en esta figura son de un área de barrido de $4 \mu m^2$, $25 \mu m^2$ y $100 \mu m^2$ para cada una de las películas. En términos generales las películas de AlN presentan una rugosidad mínima de 3.1 nm (muestra a, área de barrido $4 \mu m^2$) y una rugosidad máxima de 4.3 nm (muestra d, área de barrido $100 \mu m^2$). De la gráfica de RMS vs T_{sub}, en la figura 4.3, podemos observar que la muestra crecida a más baja temperatura tiene la menor rugosidad en todas las áreas de barrido. Aunque es importante señalar que la muestra crecida a 850 °C presenta también una rugosidad baja. La rugosidad superficial en las películas está relacionada al modo de crecimiento que se presenta en MBE y a la energía térmica que se transfiere desde el sustrato hacia los átomos de Al. Dado que durante el crecimiento del AlN se observaron patrones RHEED lineales, pensamos que el modo de crecimiento es el llamado Frank-Van der Merwe o crecimiento de monocapa por monocapa. Cuando un átomo no reacciona inmediatamente con la superficie, éste tendrá una cierta movilidad sobre la superficie convirtiéndose en átomo móvil, también conocidos como ad-átomos [37]. Teniendo esto en cuenta, si se incrementa la temperatura de sustrato, la movilidad de los ad-átomos en superficie incrementará dando también como resultado una mayor re-evaporación de los átomos de Al. La rugosidad final

de las películas de AlN estará relacionada con estos dos fenómenos. Retomaremos esta discusión más adelante después de presentar los cambios en otras propiedades encontrados en las películas al variar la temperatura de crecimiento.

4.1.2. Estudio de la calidad cristalina por XRD y Raman.

En esta sección, se presenta el estudio de las propiedades estructurales por XRD y vibracionales por espectroscopía Raman de las películas de AlN crecidas sobre sustrato de Si (111), en las cuales se varió la temperatura de crecimiento en el sustrato, con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de crecimiento.

La caracterización estructural por XRD- $2\theta-\omega$ se muestra en la figura 4.4, para la identificación de los picos posicionados en $2\theta=36.28^\circ$ en las muestras a), b), c) y d) se utilizó la carta cristalográfica 00-025-1133, que corresponde al AlN hexagonal en la dirección (002). También se puede observar picos en 44.52° y 64.84° los cuales fueron identificado con la ficha cristalográfica 00-004-0787 correspondiente a la fase cúbica del Al metálico [38,39,40,41]. Los picos de aluminio que se observan de la figura 4.4 pueden ser contribuciones de aluminio en la interfaz, el cual no alcanzó a nitrurar de la capa depositada sobre el sustrato de Si y/o acumulación de átomos de aluminio en la superficie que no reaccionaron con el nitrógeno durante el crecimiento de AlN.

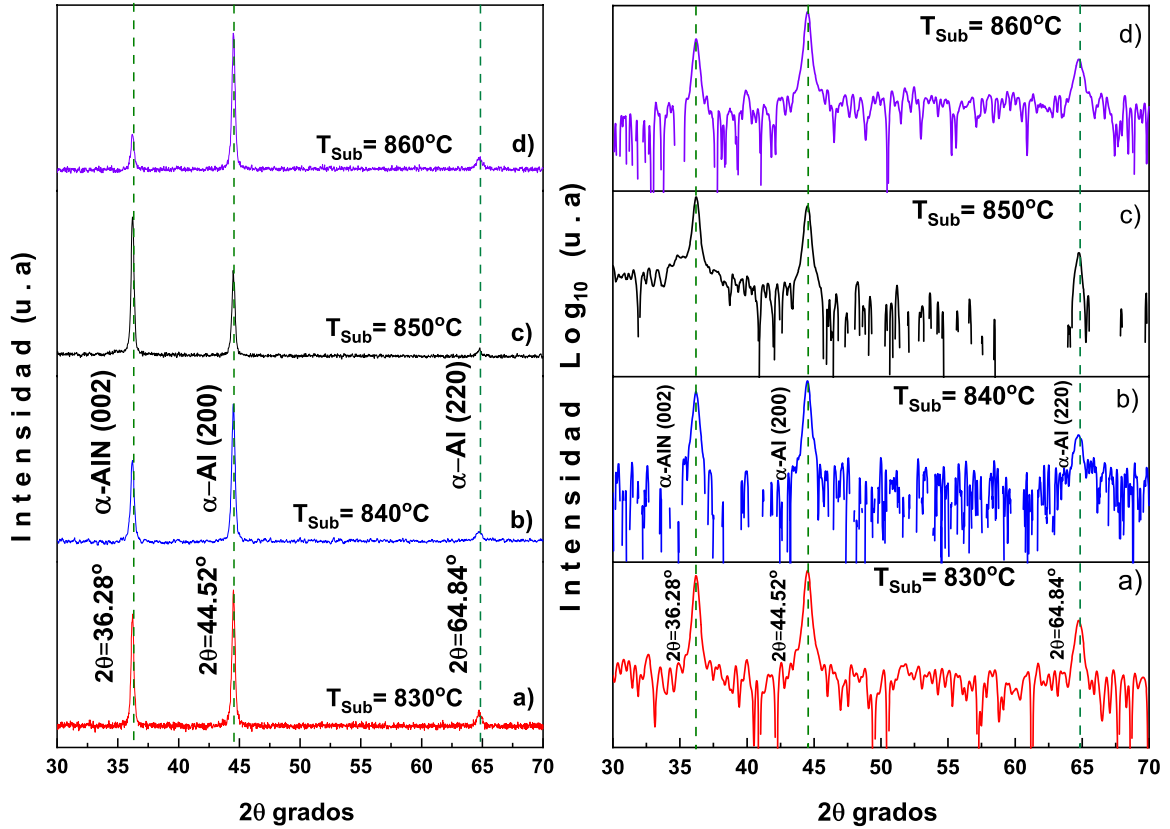


Figura 4. 4. Difractogramas de las películas de AlN crecidas en sustratos de Si (111), con variación en la temperatura de sustrato con diferente escala .

Una vez identificados los picos en el difractograma se procedió a calcular la distancia interplanar, así como también el parámetro de red “c” de la película α -AlN, con la finalidad de analizar el impacto que tiene la variación de la temperatura del sustrato en la estructura cristalina. Empleando la ecuación A.2 y resolviendo para d obtenemos la ecuación 4.1.

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad 4.1$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2}\right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad 4.2$$

A partir del difractograma obtenemos el valor de θ y para el cálculo del parámetro de red empleamos la ecuación 4.2. En la figura 4.5, se presenta el efecto que tiene la temperatura del sustrato en la distancia interplanar d y en el parámetro de red c .

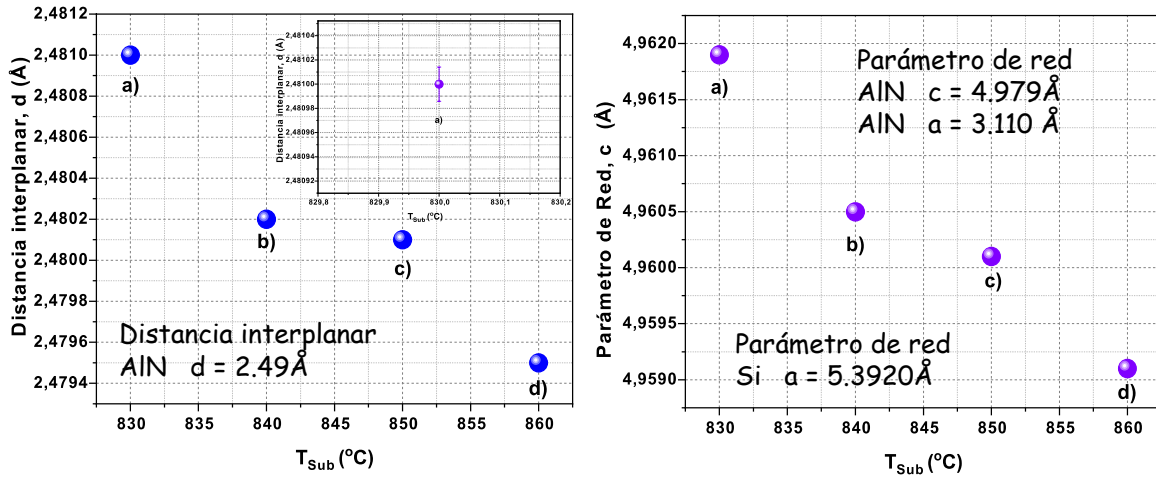


Figura 4. 5. Distancia interplanar (lado izquierdo) y parámetro de red “c” (lado derecho), a diferentes temperatura del sustrato.

El factor de error se calculo a partir del error en el quipo de medición, el cual tiene un valor de (0.00005°) , por lo que el factor de error de obtuvo derivando la ley Bragg, obteniendo la siguiente ecuación $\Delta d = -c * \cos(\theta) * (\text{sen}(\theta))^{-2} * \Delta\theta$, donde c es la longitud de onda, $\Delta\theta$ es el desplazamiento en θ y Δd el factor de error. En la tabla 6 se enlista el factor de error para cada ángulo en 2θ de la película de AlN en la dirección (002). De la tabla observamos que el factor de error es cinco ordenes menor a la distancia interplanar por lo que el error es mínimo.

Tabla 6. Factor de error en las películas de AlN.

Muestra	2θ	Factor de error (M)
a	36.1866	1.41281E-15
b	36.1975	1.41359E-15
c	36.2000	1.41377E-15
d	36.2079	1.41434E-15

Notemos que las variaciones observadas están del orden de milésimas de ángstrom por lo que están cerca de la resolución del equipo. Para realmente tener en cuenta estas incertidumbres tan pequeñas es necesario garantizar condiciones de medición muy especiales como lo son: el fijado de la muestra con cera (evitando el estrés de la cinta doble cara) la estabilidad mecánica y térmica del equipo (esta última garantizando que la variación de la temperatura en el laboratorio debe de ser a lo más de un grado). Así como utilizar una configuración de triple eje en el acondicionamiento del haz. Es importante señalar que en la figura 4.5 observamos una tendencia, el crecimiento a menor temperatura 830°C, se acerca más a los valores que se reportan en la carta cristalográfica 00-025-1133 del α -AlN para el plano (002), el cual tiene un valor de 4.9792 Å, y un valor para la distancia interplanar de 2.49 Å. Consideramos que los cambios en la constante de red en las películas tienen dos orígenes: i) estrés residual por la alta diferencia en constantes de red y ii) estrés que se genera durante el enfriado del substrato desde la temperatura de crecimiento a temperatura ambiente al terminar el crecimiento. Esta última contribución es causada por la diferencia en coeficientes de expansión térmica, siendo $5.27 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para el AlN [42] y $4.04 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para el Si [15]

Mediante espectroscopia Raman es posible realizar el análisis del estrés residual en las películas de AlN midiendo el corrimiento de ciertos modos fonónicos. En la figura 4.6 se muestran los espectros Raman de las muestras con diferentes temperaturas de crecimiento.

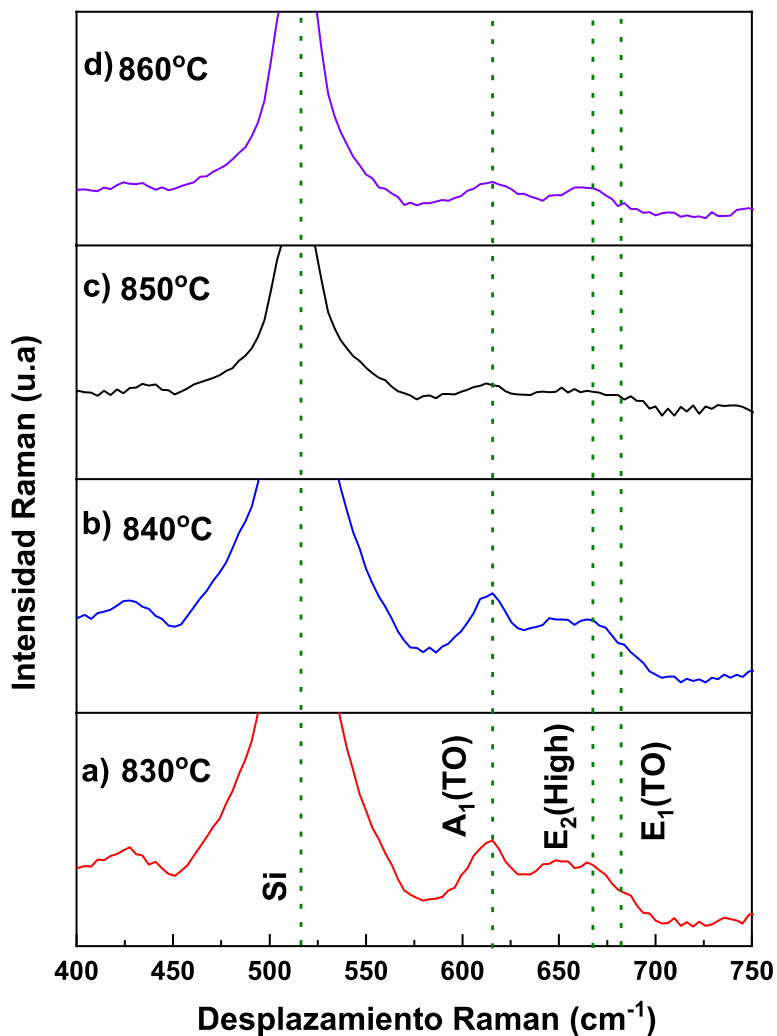


Figura 4. 6. Espectros Ramana de las películas de AlN sobre substratos de Si, crecidas a diferentes temperaturas de substrato.

En la tabla 7 se resumen los modos fonónicos que están presentes en nuestras películas de AlN, junto con los valores reportados para la estructura hexagonal del AlN. La banda intensa a 520 cm^{-1} corresponde al substrato de Si.

Tabla 7. Modos Fonónicos de la estructura hexagonal para el AlN.

Modo fonón	Frecuencia cm ⁻¹ , de este trabajo	Frecuencia cm ⁻¹ , reportados	Referencia
A ₁ (TO)	613.4	613.0	[43]
E ₂ (High)	664.8	657.4	[44, 45]
E ₁ (TO)	686.1	670.8	[44, 45]

El modo A₁ (TO) esta relacionado con el dopaje intencional o no intencional de la película de AlN [46]. Por otra parte, se han publicado valores para el modo E₂ que van desde 657.4 cm⁻¹ hasta 665 cm⁻¹ [47], y se ha concluido que el corrimiento de este modo proporciona información sobre el estrés biaxial.

Prokofyeva *et al* han reportado un método de análisis combinando estudios de difracción de rayos X y Raman para obtener el factor de estrés Raman para el AlN sin dopar bajo estrés biaxial de tensión. Para esto es necesario dos cantidades: la frecuencia de los fonones sin tensión y la de fonones bajo alguna tensión biaxial conocida [48]. Por lo tanto, el factor de estrés Raman (k) se obtiene usando la siguiente ecuación:

$$\Delta\omega = k\sigma_{\perp} \quad 4.3$$

Donde $\Delta\omega$ es el cambio en la frecuencia del fonón debido al estrés en el plano biaxial (σ_{\perp}). perpendicular al eje de crecimiento c , se utilizó el valor de 657 cm⁻¹ como ω_0 [49]. Un estrés de tensión ocurre cuando $\sigma_{\perp} > 0$ y de compresión cuando $\sigma_{\perp} < 0$. Típicamente la deformación se mide a partir de XRD entonces la tensión correspondiente se encuentra a partir de las constantes elásticas.

Tabla 8. Constantes elásticas de AlN.

C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₁₃ (GPa)	C ₃₃ (GPa)	Referencia
419	177	140	392	[50]

En la tabla 8 se resumen las constantes elásticas del AlN. El conocimiento de las constantes elásticas es esencial para determinar la relación de tensión/deformación.

$$e_{\parallel} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad 4.4$$

A partir de XRD y de la ecuación 4.4 podemos determinar la deformación a lo largo del eje c, donde c es el parámetro de red en la película de AlN y c_0 es el parámetro de red de la película sin estrés. El estrés biaxial es determinado utilizando la ecuación 4.5.

$$\sigma_{\perp} = \left[(C_{11} + C_{12}) - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \right] e_{\perp} \quad 4.5$$

Donde e_{\perp} es la deformación en el plano de crecimiento, que es proporcional a la deformación a lo largo del eje c (e_{\parallel}).

$$e_{\parallel} = \frac{2C_{13}}{C_{33}} e_{\perp} \quad 4.6$$

Donde C_{ij} son las constantes elásticas de AlN, resolviendo para e_{\perp} , obtenemos el factor de estrés de Raman los cuales se resumen en la tabla 8.

Tabla 9. Valores calculados y factor de estrés Raman en la ultima columna.

Muestra	Deformación e_{\parallel}	Deformación e_{\perp}	σ_{\perp} (GPa)	k (cm^{-1}/GPa)
a	-3.78×10^{-3}	5.290×10^{-3}	2.62	-2.51
b	-4.06×10^{-3}	5.690×10^{-3}	2.82	-2.46
c	-4.13×10^{-3}	5.780×10^{-3}	2.86	-2.54
d	-4.33×10^{-3}	6.070×10^{-3}	3.01	-2.69

De la figura 4.7 podemos observar que el estrés biaxial σ_{\perp} decrece cuando la temperatura en el substrato disminuye, sugiriendo que en el crecimiento de AlN tenemos un estrés de tensión en la película de ($\sigma_{\perp} > 0$), notemos que se ha reportado que una película de AlN no dopada y crecida en un substrato de Si estará relajada o bajo estrés de tensión biaxial [45].

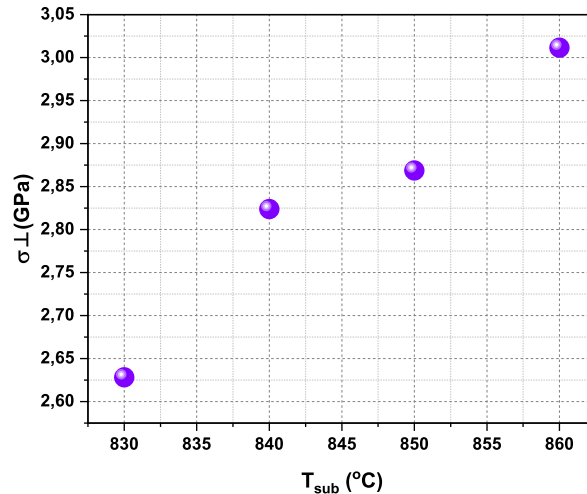


Figura 4. 7. Grafica de estrés biaxial (σ_{\perp}) vs temperatura de sustrato.

Observamos también que el valor máximo de σ_{\perp} ocurre cuando la temperatura de crecimiento es 860 °C la cual es la temperatura máxima a la que se crecieron las películas de AlN en esta tesis, de esto podríamos concluir que el estrés biaxial está relacionado con las diferencias en los coeficientes de expansión térmica.

4.1.3. Propiedades ópticas por elipsometría, catodoluminiscencia y Reflectancia UV-vis.

La elipsometría, permite evaluar rápidamente y de forma no destructiva algunas de las propiedades ópticas importantes de las películas de AlN. En la figura 4.8 se presenta una gráfica de los índices de refracción vs la temperatura de sustrato, de las diferentes muestras crecidas. De esta figura podemos observar una clara tendencia en la disminución del índice de refracción según aumenta la temperatura de sustrato. Es común suponer que un mayor índice de refracción está asociado a un material más denso. Así pues, el índice de refracción menor para la muestra crecida a mayor temperatura se podría deber a una mayor rugosidad causada por columnas y huecos que se observan en la superficie (Figs. 4.2 y 4.3). Para el AlN se ha reportado que la disminución en el índice de refracción podría deberse, a una falta de estequiometría en la película de AlN1 [51].

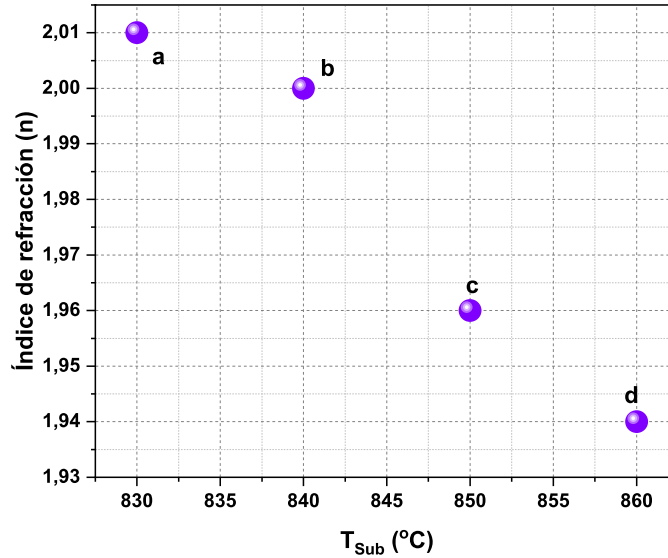


Figura 4. 8. índice de refracción vs temperatura de sustrato.

Mediante elipsometría también fue posible obtener los espesores de las películas, los cuales se enlistan en la tabla 10. De la tabla podemos ver que los espesores obtenidos por elipsometría están dentro del rango de los valores obtenidos por SEM.

Tabla 10. Espesor de las películas de AlN

Muestra	Elipsometría (nm)	SEM (nm)
<i>a</i>	59.2	62
<i>b</i>	63.1	62
<i>c</i>	53.2	60
<i>d</i>	52.9	60

Los espectros de catodoluminiscencia (CL) se muestran en la figura 4.9. En todas las muestras observamos una banda ancha centrada alrededor de 385 nm, que incrementa su intensidad conforme aumenta la temperatura de sustrato desde 830 hasta 860 °C. Es importante señalar que este no es el Gap del AlN el cual se encuentra reportado a 200 nm. Se ha reportado que la intensidad de esta banda está relacionada con la concentración de vacancias de nitrógeno. Las vacancias de nitrógeno pueden atrapar electrones, que pueden relajarse mediante varias transiciones individuales, ya que las transiciones

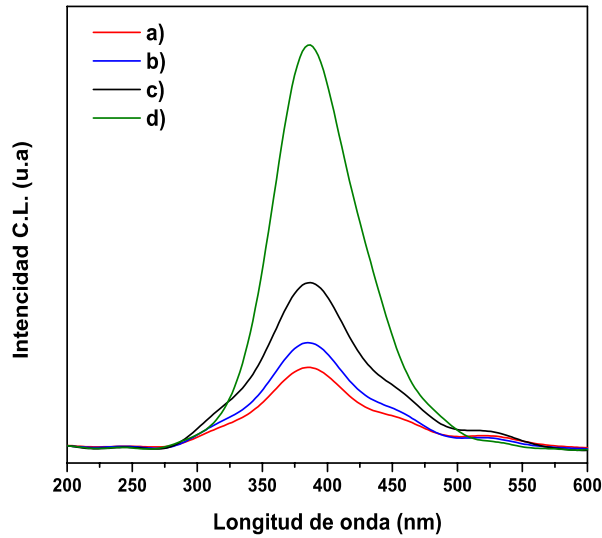


Figura 4. 9. Espectros de catodoluminiscencia para las películas de AlN crecidas a diferentes temperaturas de sustrato a) 830°C, b) 840°C, c) 850°C y d) 860°C.

de los electrones al estado fundamental conducen a una emisión de un fotón, por lo tanto, la concentración de vacancias de nitrógeno puede afectar la intensidad de emisión en las películas de AlN [52]. De la figura 4.9 podemos observar que para la película d, la cual se creció a la mayor temperatura tiene la mayor intensidad de emisión de esto podemos concluir que a mayor temperatura de sustrato tendremos una mayor cantidad de vacancias de nitrógeno.

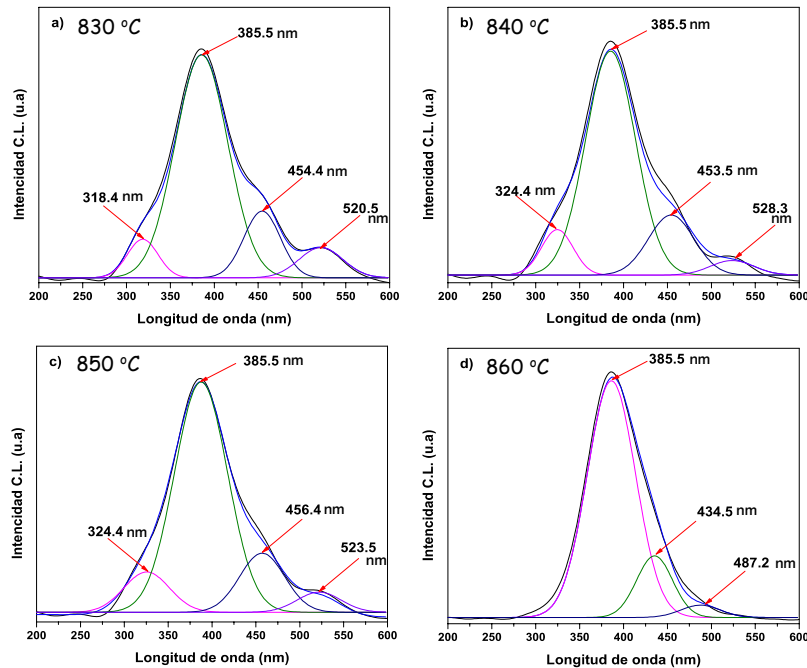


Figura 4. 10. Espectros de catodoluminiscencia de las películas de AlN

A continuación, procedimos a realizar una deconvolución de la banda de CL en cada una de las muestras, los resultados se presentan en la Fig. 4.10. Notamos que para las muestras a, b y c la banda de CL se puede ajustar bien empleando 4 gaussianas posicionadas alrededor de 320, 385, 455 y 525 nm, respectivamente. Mientras que para la muestra d solo se requieren 3 gaussianas posicionadas en 385, 434 y 487 nm, respectivamente. En la figura 4.11 se presentan las intensidades integradas para cada uno de los picos obtenidos en la deconvolución, en función de la temperatura de crecimiento.

Bellucci *et al* [53] han sugerido que la emisión alrededor de 320 nm podría ser debido a una concentración de oxígeno de $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ en estudios que estos autores realizaron, para las muestras estudiadas en este trabajo, la emisión alrededor de 320 nm podría ser oxígeno residual en la interfaz, el cual no necesariamente sea la misma concentración de oxígeno que Bellucci *et al* [53] reportan, se ha reportado en literatura concentraciones de oxígeno en la interfaz de 10^{17} a 10^{20} átomos/cm³ antes del crecimiento [54], también se ha reportado concentraciones de oxígeno en la interfaz AlN/Si de hasta 10^{21} [55], por lo cual la emisión en 320 nm en nuestras películas puede ser posible debido a oxígeno residual en la interfaz. Es interesante notar que esta emisión no está presente para la muestra d, que fue crecida con la temperatura de crecimiento mayor, esta alta temperatura podría reducir la incorporación de oxígeno proveniente del sustrato. Para la emisión en 385.5 nm, la cual está presente en todas las películas, Bastek *et al* [56] sugieren que también podría estar relacionado a centros de defectos profundos de oxígeno. Para corroborar esta hipótesis, será de gran utilidad hacer SIMS a las películas y determinar así la cantidad y distribución espacial del oxígeno.

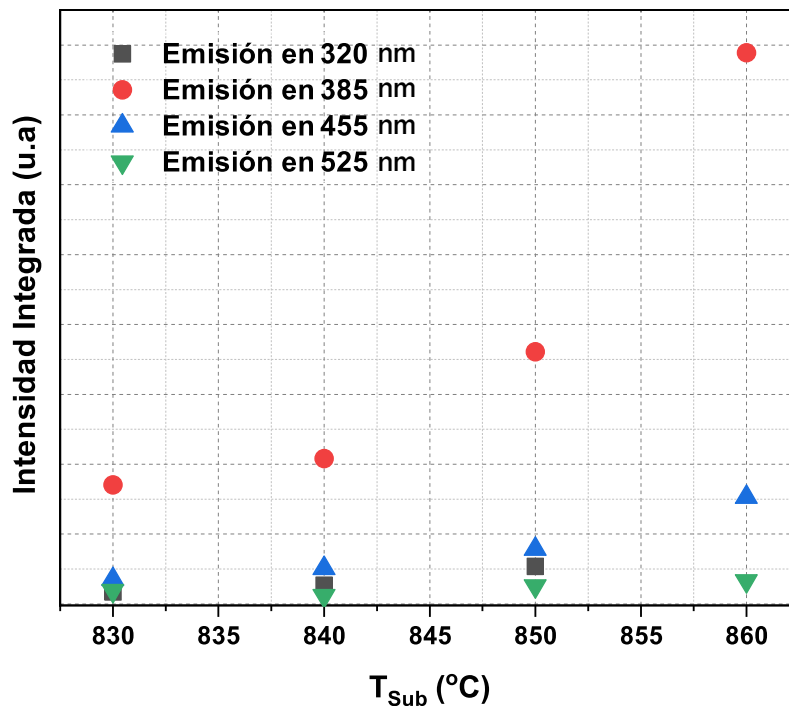


Figura 4. 11. Intensidad integrada para cada una de las emisiones obtenidas de las deconvoluciones.

Para las emisiones en el intervalo de 430 a 530 nm Bellucci *et al* [53] han sugerido que la procedencia de esta emisión se debe a nanotubos con un diámetro entre 3 y 4 nm.

En la figura 4.12 se muestran los espectros de reflectancia de las películas de AlN. En esta figura también se muestra una simulación de Reflectancia (curva de color rojo), en la cual se varió el espesor del AlN de un sistema compuesto por aire/AlN/silicio. El espesor de la capa de AlN que se ajustó mejor a la medición experimental es de 55 nm. Es evidente que la simulación concuerda mucho mejor con la película que se creció a menor temperatura de substrato, ya que esto nos indica una buena aproximación del espesor de la película de AlN. De la misma figura podemos observar que las muestras a y b tienen la mayor reflexión alrededor de 4.5 eV. Por debajo de los 3 eV las películas de AlN se vuelve cada vez más absorbentes.

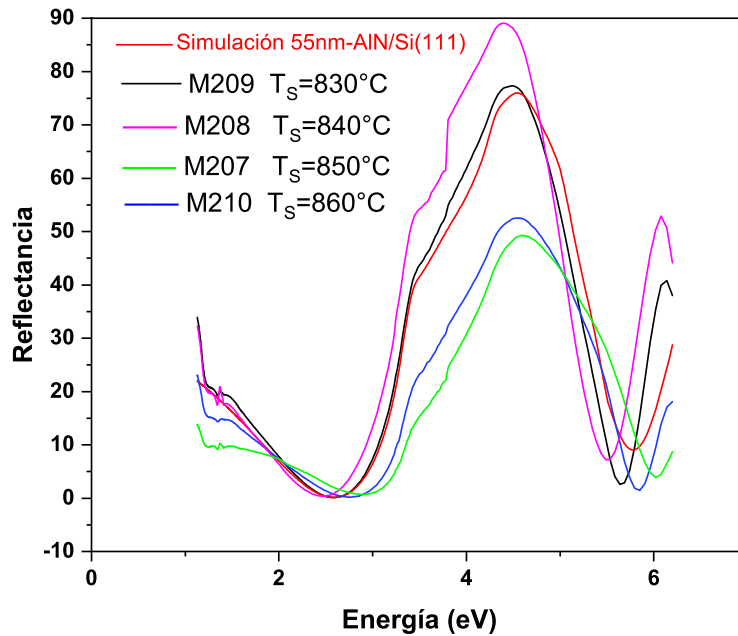


Figura 4. 12. Espectros de reflectancia de las películas de AlN.

A manera de conclusión parcial diré que de todos los resultados anteriores podemos resumir lo siguiente: la película de AlN crecida a 830 °C tiene la menor rugosidad superficial, su constante de red c se acerca más a la del AlN comúnmente aceptada, el esfuerzo residual es menor, tiene un mayor índice de refracción, la intensidad de la banda de CL alrededor de 385 nm (asociada a defectos) es menor y su espectro de Reflectancia se ajusta muy bien a la simulación. Debido a estos resultados consideramos que para la heteroestructura GaN/AlN/Si, lo más conveniente es usar una capa de AlN crecida a 830 °C. Sin embargo, es importante señalar que de acuerdo con los resultados de XRD, aún tenemos Al metálico en la película de AlN crecida a esta temperatura. Este remanente de Al se puede evaporar y/o disolver empujando interrupciones de crecimiento, pero este es un trabajo a futuro.

4.2 Caracterización de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111)

4.2.1 RHEED

Una vez optimizados los parámetros de crecimiento en la película de AlN se procedió al crecimiento de las heteroestructuras GaN/AlN/Si(111). Las condiciones de crecimiento están enlistadas en la tabla 4 de la sección 3.1.1 para las películas de GaN. La película de AlN tiene adicionalmente la finalidad de amortiguar el desacople de red y térmico entre el substrato y la película de GaN. En esta serie de crecimientos se varió la temperatura de la celda de silicio con la finalidad de cambiar la densidad de dopaje en el GaN. En la figura 4.13 se muestran los patrones de difracción RHEED en diferentes etapas del procesamiento de las heteroestructuras.

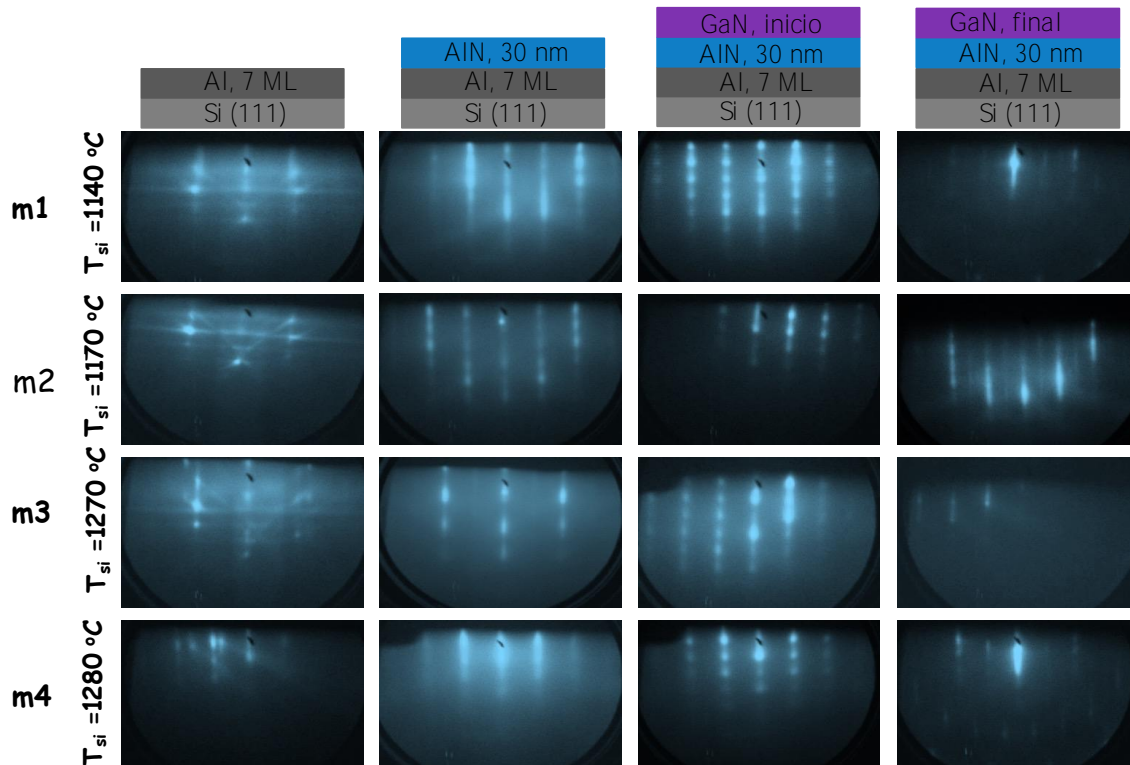


Figura 4. 13. Patrón de difracción RHEED de las películas de GaN.

El depósito de una delgada capa de aluminio se muestra en la primera columna de la figura 4.13, observándose un patrón de difracción de la fase γ del aluminio [57, 58], este hecho indica que el aluminio se ha enlazado con el silicio (111) evitando así la nitridación del silicio. En la segunda columna de la misma figura podemos observar el patrón de

difracción RHEED de la película de AlN al final del crecimiento, los patrones son lineales indicando un crecimiento bidimensional (2D), pero podemos observar puntos de transmisión en los patrones de difracción los cual podrían provenir de las nanoestructuras que se observan en las imágenes SEM y AFM (Figs. 4.2 y 4.3) [59]. En la tercera columna podemos observar los patrones de difracción RHEED al inicio del crecimiento de la película de GaN. Observamos que los patrones de difracción presentan puntos de transmisión, estos puntos de transmisión están asociados a un modo de crecimiento tridimensional lo cual indica que el crecimiento de GaN sobre AlN a iniciado [59, 60]. En la cuarta columna de la figura 4.13 se muestran los patrones de difracción RHEED al final del crecimiento de la película de GaN. Observamos primero que los puntos 3D desaparecieron y los patrones son lineales, indicando una superficie suave. También notamos la presencia de líneas de difracción entre las líneas de bulto que indican la presencia de una reconstrucción superficial. Una reconstrucción superficial se presenta cuando los átomos de la superficie se desplazan de la posición del bulto para relajar la superficie. La reconstrucción que se puede observar en la figura 4.13 es de simetría $2\times$, la cual está asociada con la cara de Ga del GaN en la dirección (001) [61].

4.2.2. Caracterización por SEM, EDS y AFM de la HT GaN/AlN/Si(111)

Con la finalidad de conocer el espesor de las películas de GaN se realizaron mediciones de SEM en sección transversal. En la figura 4.14, se pueden observar las micrografías en sección transversal, de las cuales medimos el espesor de las películas.

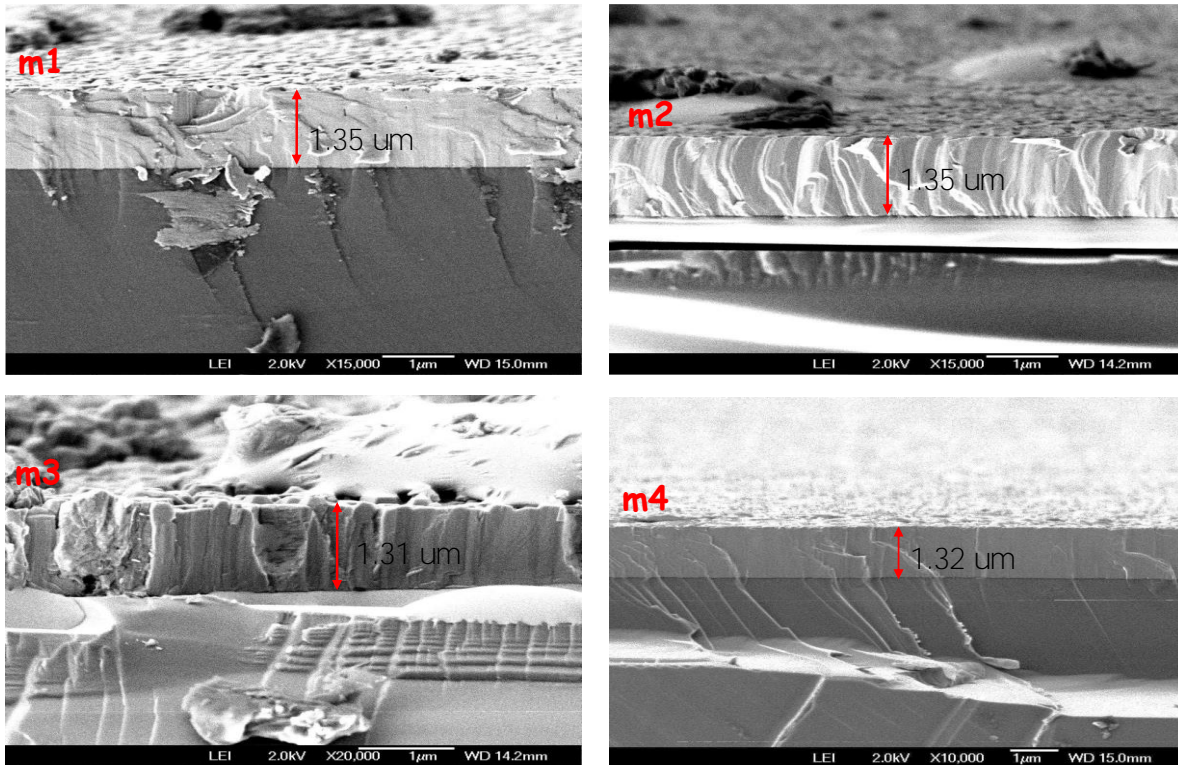


Figura 4. 14. Micrografías SEM en sección transversal de la heteroestructura de GaN/AlN/Si(111) dopada con silicio.

De las micrografías podemos observar que las películas tienen espesor en torno a los $1.3 \mu m$, notemos que el tiempo de crecimiento de estas películas fue constante (5 hr) para todas las películas de GaN. Como anteriormente se mencionó utilizamos el software de ImageJ para obtener el espesor de cada una de las películas a partir de las micrografías SEM en sección transversal.

En la figura 4.15 se muestran las micrografías SEM de la superficie de las películas de GaN dopadas con silicio. Observamos cambios fuertes en la morfología superficial en función de la temperatura de la celda de dopaje de silicio. Por la cantidad de defectos superficiales vistos desde esta perspectiva, pareciera que se empieza a tener un crecimiento columnar, sin embargo, la sección transversal nos permite descartar tal aseveración. Sin

embargo, para cuantificar estos cambios de morfología superficial es que realizamos mediciones de AFM que presentaremos más adelante.

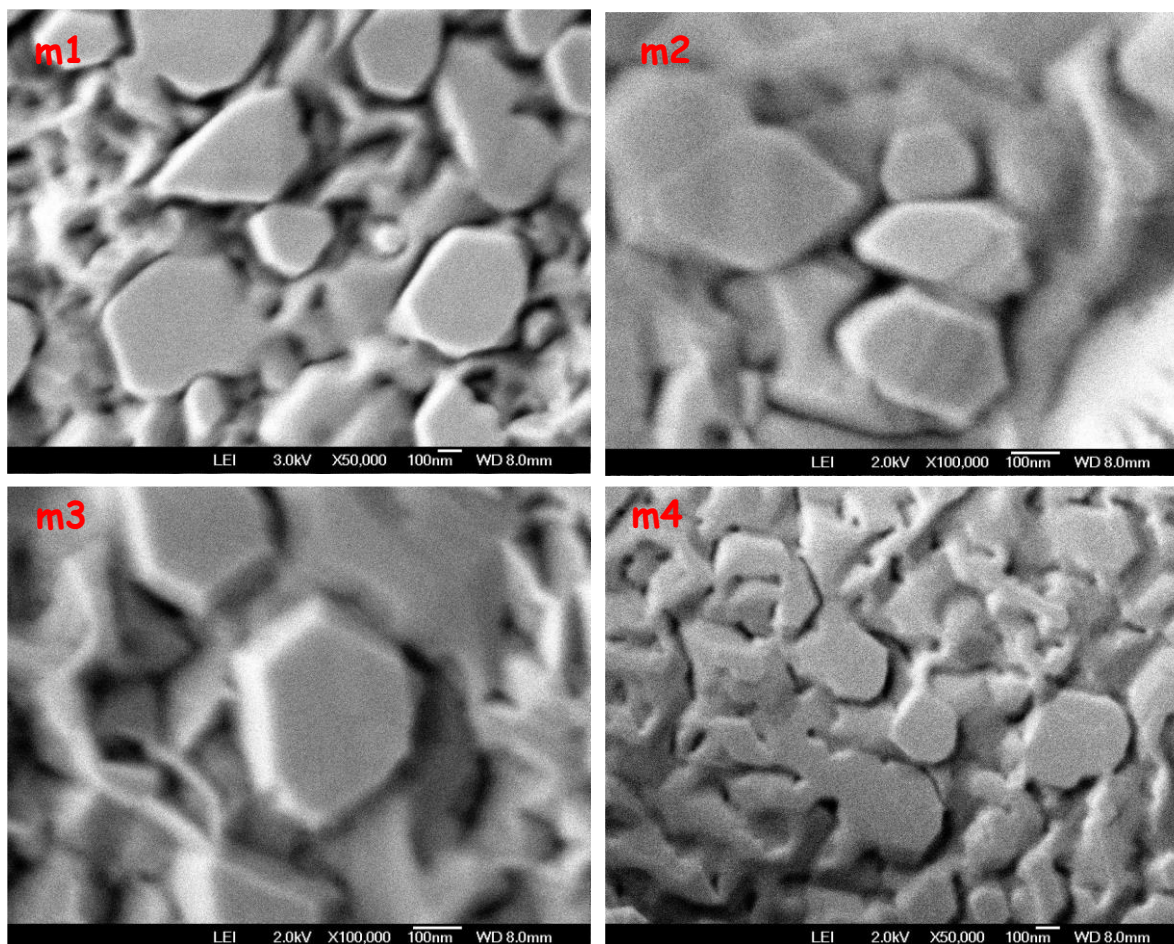


Figura 4. 15. Micrografías SEM de la superficie de la heteroestructura de GaN/AlN/Si(111) dopada con silicio.

En la tabla 11 se enlista la composición química para cada una de películas de GaN medidas por EDS. Notamos que las muestras son ligeramente ricas en Ga, esta condición de crecimiento se usó para evitar la formación de nanocolumnas, pero se corre el riesgo de generar “gotas” de Ga en la superficie.

Tabla 11. Composición química de la heteroestructura por EDS.

Muestra	Ga%	N%
m1	51.60	48.40
m2	52.86	47.14
m3	56.71	43.29
m4	51.35	48.65

En la figura 4.16 se muestran las mediciones por AFM para las HTs GaN/AlN/Si(111). De la figura podemos observar que en general la rugosidad de las muestras se encuentra en el orden de 10 nm, solo se nota un incremento en la rugosidad promedio para la muestra m3 (en una escala de barrido de $4\mu\text{m}^2$), lo que sugiere la presencia de estructuras grandes y separadas (posiblemente polvo y/o gotas de Ga) para esta muestra.

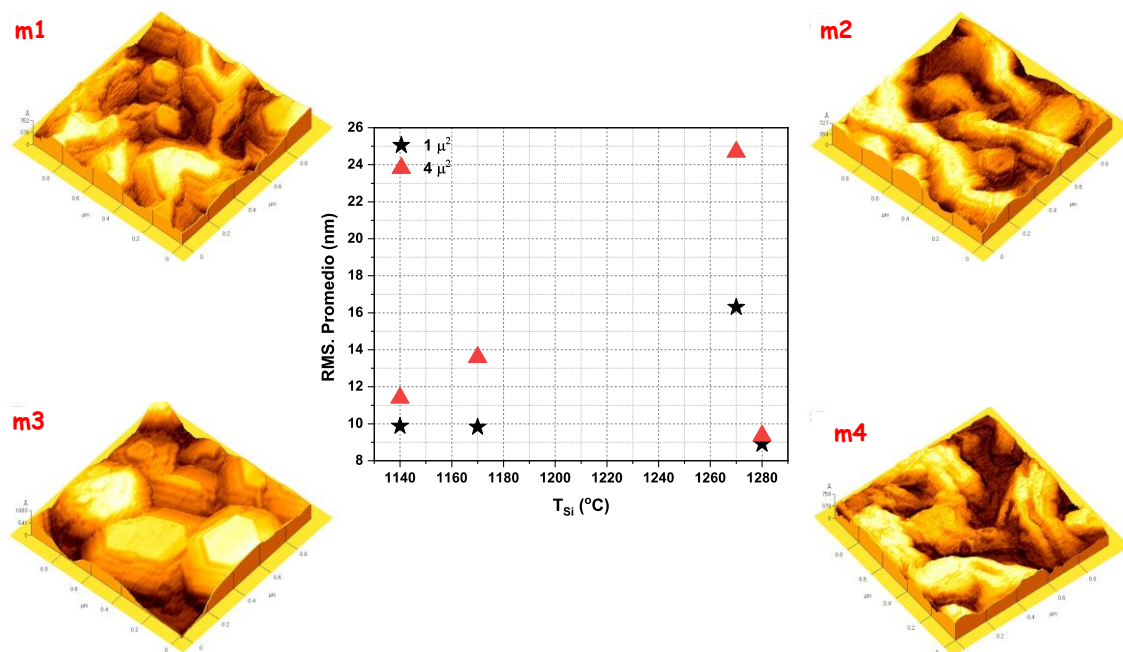


Figura 4. 16. Caracterización por AFM.

Sin embargo, es interesante remarcar que para esta muestra se observan mesetas amplias claramente hexagonales en la superficie, lo cual puede estar ligado a una mejor cristalinidad como veremos más adelante. La concentración de silicio en cada película de GaN fue medida mediante espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 12. Como era de esperarse la concentración de silicio aumenta con la temperatura de la celda silicio desde un valor de 3.2×10^{18} (m1) hasta 1.3×10^{20} átomos/cm³ (m4)

Tabla 12. Concentración de silicio por SIMS.

Muestra	Temperatura celda de Si (°C)	Concentración atómica de silicio (cm ⁻³)
m1	1140	3.2×10^{18}
m2	1170	6.1×10^{18}
m3	1270	1.7×10^{19}
m4	1280	1.3×10^{20}

En la figura 4.17 se muestran los difractogramas de las heteroestructuras GaN/AlN/Si(111) dopadas con silicio. Observamos picos en las posiciones de 34.8°, 37° y 56° que se asignaron, de acuerdo con la carta cristalográfica 00-050-0792, a los planos (002)

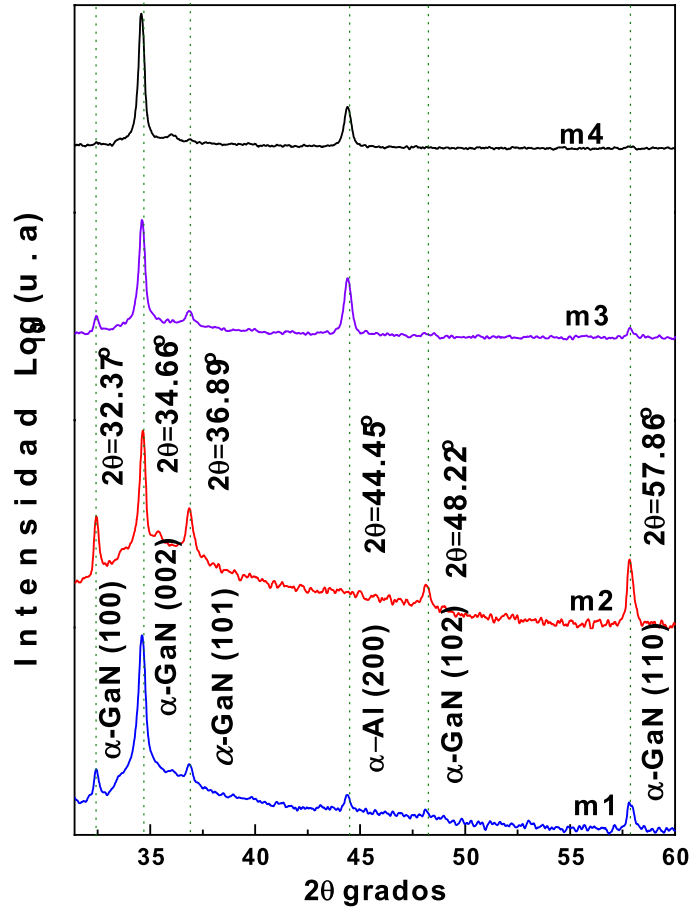


Figura 4. 17. Difractogramas de las heteroestructuras GaN/AlN/Si(111) dopadas con Si.

(101) y (110) del GaN hexagonal. Por medio del pico GaN(002) calculamos el parámetro de red “c”, como anteriormente lo hicimos para el AlN. Mientras que el parámetro de red en el plano “a” lo obtuvimos suponiendo el volumen de la celda hexagonal unitaria constante, el volumen de esta celda lo obtuvimos de la carta cristalográfica 00-050-0792. Los valores que obtuvimos se presentan en la tabla 13. También es posible observar un pico cercano a 44.45° para las muestras m3 y m4 el cual corresponde a una fase cubica del Al.

Tabla 13. Parámetros de red a y c, de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) y densidad de dislocación.

Muestra	Parámetro de red c (Å)	Parámetro de red a (Å)	FWHM omega (grados)	Densidad de dislocación de tornillo (cm ⁻²)
m1	5.1847	3.1892	0.8	1.66x10 ¹⁰
m2	5.1869	3.1886	0.44	5.08x10 ⁹
m3	5.1866	3.1887	0.37	3.57x10 ⁹
m4	5.1851	3.1891	0.46	5.57x10 ⁹

En la figura 4.18 graficamos la variación de los parámetros de red a y c como función de la concentración de Si en las películas de GaN. Observamos una deformación en la red de las películas lo que sugiere la presencia de esfuerzos residuales. El valor para la razón c/a en una estructura hexagonal (hcp) ideal es de 1.63, notamos que las muestras M2 y M3 tienen un valor c/a=1.626 muy próximo al valor ideal.

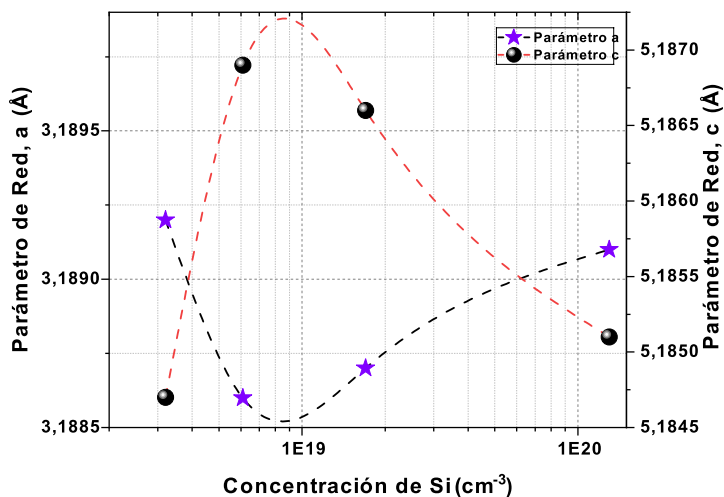


Figura 4. 18. Variación de los parámetros de red a y c como función de la concentración de silicio.

En la figura 4.19, presentamos el FWHM del rocking curve del plano (002) de la película de GaN, en función de la concentración de silicio. Notamos que el FWHM disminuye con la concentración de silicio, la muestra m3 con una densidad de silicio de $1,7 \times 10^{19}$ átomos/cm³ tiene el menor FWHM indicativo de una mejor calidad cristalina.

El factor de error en las películas de GaN se calculo como se realizo anteriormente con las películas de AlN. De la tabla 14 observamos que el factor de error es cinco ordenes menor por lo que el error es mínimo.

Tabla 14. Factor de error en las películas de GaN.

Muestra	2 θ	Factor de error (M)
m1	34.6692	1.3058E-15
m2	34.6694	1.3059E-15
m3	34.6681	1.3058E-15
m4	34.6624	1.3054E-15

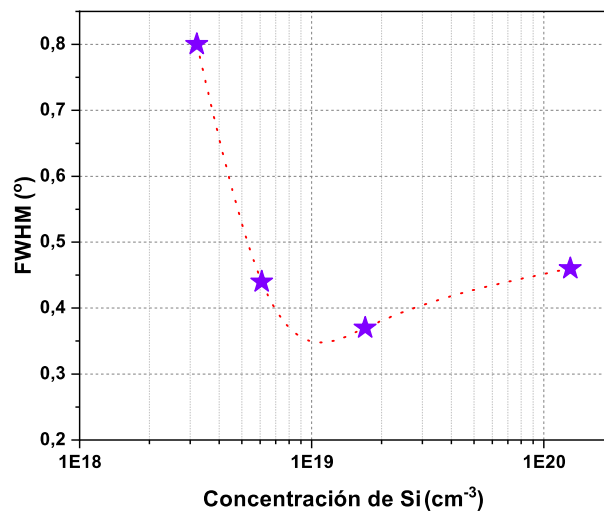


Figura 4. 19. FWHM del rocking curve del plano (002) de la película de GaN, en función de la concentración de silicio.

Se puede hacer un cálculo de la densidad de dislocaciones tornillo mediante el FWHM de la rocking curve del GaN, empleando la ecuación de Gay, Hirsch y Kelly [62].

$$\rho_{\text{tornillo}} = \frac{\Delta\omega_{002}^2}{4.35|b_{\text{tornillo}}|^2} \quad 4.7$$

Los valores de la densidad de dislocaciones tornillo encontrados se presentan en la tabla 4.8. Estas mediciones mostraron un efecto positivo en la calidad cristalina de la capa de GaN a medida que aumenta la concentración de silicio. La muestra m1 con la concentración

más baja de silicio exhibió la peor calidad cristalina, el FWHM disminuyó para concentraciones más altas de Si hasta $1.7 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ (m3). Notamos que la calidad del cristal se degradó ligeramente para la muestra m4 con un dopaje de Si de $1.3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$, como lo demuestra un pequeño aumento del FWHM.

Sánchez et al. [63] mediante un estudio de microscopía electrónica de alta resolución concluyó que el GaN presenta mosaicidad producto del crecimiento de columnas. El dopaje de Si produce una disminución de la densidad de dislocaciones de tornillo, pero también conduce a un aumento de la densidad de defectos planares originados en las fronteras entre columnas. El dopaje de Si afecta tanto el tamaño de grano como la desorientación del GaN. El aumento en la inclinación de los granos de GaN y en la densidad de defectos planos podría ser la causa de la reducción en la densidad de dislocaciones en GaN dopado con Si [63].

Un estudio más detallado de la estructura cristalina se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM). La figura 4.20 (a) presenta una imagen STEM en sección transversal para la muestra m4. Podemos ver claramente la capa de AlN y la de GaN. Las líneas oscuras son dislocaciones, notamos que algunas de ellas se generan en la interfaz AlN/Si, pero la gran mayoría se generan en la interfaz GaN/AlN y su densidad disminuye drásticamente conforme aumenta el espesor del GaN.

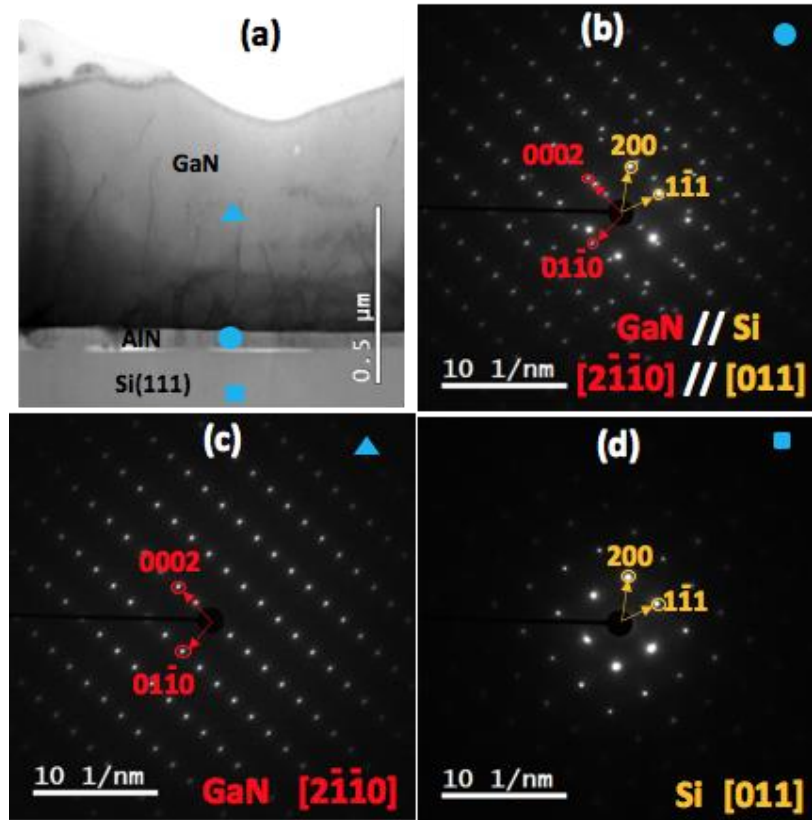


Figura 4. 20. Imagen a) STEM e imagenes SAED b), c) y d).

Para encontrar la relación cristalográfica entre el GaN y el sustrato de silicio, se realizó difracción de electrones en área selecta (SAED) en diferentes regiones de la muestra. En la figura 4.20 (b), (c) y (d) se presentan los patrones SAED de: (b) la región interfacial marcada con un círculo azul del GaN, (c) la región del GaN marcada con un triángulo azul, y (d) el sustrato de Si marcado con un cuadrado azul. La relación cristalográfica que encontramos entre el GaN y el sustrato es la siguiente:

$$\text{GaN}[2110] \parallel \text{Si}[011]$$

Por otra parte, es importante recordar que en películas de GaN con fase wurzita existen tres tipos de vectores de Burgers para dislocaciones perfectas: i) $a=1/3\langle 112\bar{0} \rangle$, ii) $c=\langle 0001 \rangle$ y iii) $a+c=1/3\langle 112\bar{3} \rangle$. El tipo de dislocaciones asociadas con estos vectores Burgers son: (i) dislocaciones de borde (tipo A), (ii) dislocaciones tornillo (tipo B), y (iii) dislocaciones mixtas (tipo C). La propagación de las dislocaciones de borde se lleva a cabo en los planos del tipo $\{11\bar{0}0\}$. Estas dislocaciones tienen seis vectores Burgers equivalentes $a=1/3\langle 112\bar{0} \rangle$.

Así, para obtener imágenes de dislocaciones de borde, se realizaron mediciones TEM de vista planar (PVTEM) empleando una condición de haz débil (weak beam, WB) colectadas a lo largo del eje de zona [0001], las imágenes se muestran en la figura 4.21.

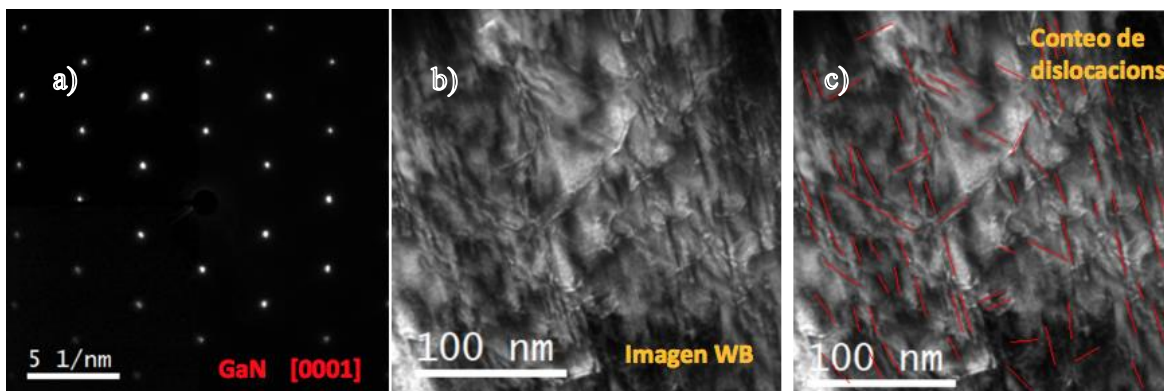


Figura 4. 21. a) patrón SAED, b) imagen PVTEM y c) dislocaciones de tipo borde.

El patrón SAED recolectado a lo largo de zona de eje [0001] se presenta en la figura 4.21 (a), la figura 4.21 (b) es la imagen PVTEM donde se observan las dislocaciones de borde para la muestra m1. El conteo de dislocaciones de borde (figura 4.21 (c)) nos arroja una densidad de 1.2×10^{11} dislocaciones/cm². Esto es, la densidad de dislocaciones de borde es un orden de magnitud mayor que la densidad de dislocaciones tornillo obtenida por HRXRD (tabla 4.8). Cabe señalar que solo realizó la medición de una sola muestra para el conteo de dislocaciones de tipo borde.

Para examinar con más detalle la estructura de las muestras, se realizaron mediciones de espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS). La Figura 4.22 muestra espectros RBS correspondientes a (a) una muestra de GaN/AlN/Si(111) sin dopaje intencional y (b) la muestra m3, obtenida con un haz incidente de partículas α de 3.035 MeV. En estas condiciones, la señal de nitrógeno es prácticamente indetectable debido a la baja masa atómica del N. Curvas de color rojo muestran el resultado de la simulación de los espectros empleando el código SIMRA. Consideramos que todos los átomos de N enlazados químicamente al Ga formando GaN; luego entonces, se consideró una cantidad estequiométrica de ese elemento con respecto a Ga. En principio, para la muestra dopada con Si, la cantidad del dopante de Si es demasiado pequeña para esperar una contribución apreciable al espectro RBS. Las posiciones de la señal de superficie para Ga, O y Si (procedentes del sustrato de Si y considerablemente corridas a energías más bajas debido al gran espesor de la película de GaN) se indican mediante flechas en la figura 4.22. La señal de Al proveniente de la capa de AlN de amortiguamiento, también está desplazada a energías más bajas y se superpone con la señal de silicio mucho más grande. La pequeña señal de oxígeno corresponde a la oxidación superficial esperada en muestras expuestas al aire y se ajustó como óxido de Ga.

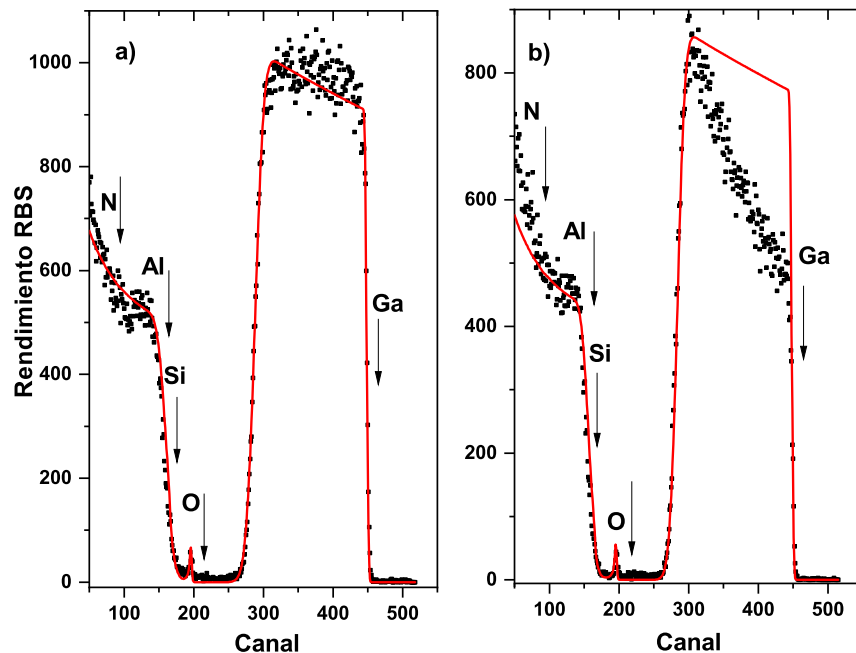


Figura 4. 22. a) espectro RBS de una muestra de GaN sin dopaje intencional y (b) muestra m3 con una concentración de dopaje de silicio de $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

El canal, ch , se puede convertir en energía, E , usando la relación:

$$E = 90 \text{ keV} + 5.2 \frac{\text{kev}}{\text{ch}} * ch \quad 4.8$$

Observamos que el ajuste reproduce muy bien el espectro de la Figura 4.22 (a), sin embargo, para la muestra dopada con Si hay una fuerte disminución en la señal de Ga con el aumento de la energía, que no fue posible ajustar considerando un cristal orientado arbitrariamente. Este es el comportamiento esperado para espectros adquiridos en condiciones de canalización parcial [64]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la muestra no se colocó intencionalmente en condiciones de canalización. Los espectros con un tipo de canalización se pueden explicar considerando que los granos columnares tienen una distribución aleatoria de pequeños ángulos de inclinación, de modo que en una medida RBS arbitraria dada hay un número considerable de granos columnares alineados en la condición de canalización que producen los espectros característicos en la Figura 4.22. (b).

Las películas de GaN fueron caracterizadas también por espectroscopia Raman, los espectros se presentan en la figura 4.23 (a). Observamos un pico posicionado en 520 cm^{-1} el cual corresponde al silicio. En 567 cm^{-1} (línea roja punteada), encontramos la señal del modo E_2 (alto) de GaN [65, 66], su posición se encuentra tabulada en la tabla 13. A partir del fonón E_2 es posible obtener la deformación biaxial que existe en el GaN [67, 68].

Todos los espectros se normalizaron a la señal del sustrato. En la figura 4.23(b), presentamos el cambio $\Delta\omega_{E_2}$, el FWHM y la intensidad normalizada del pico E_2 (alto) en función de la concentración de silicio.

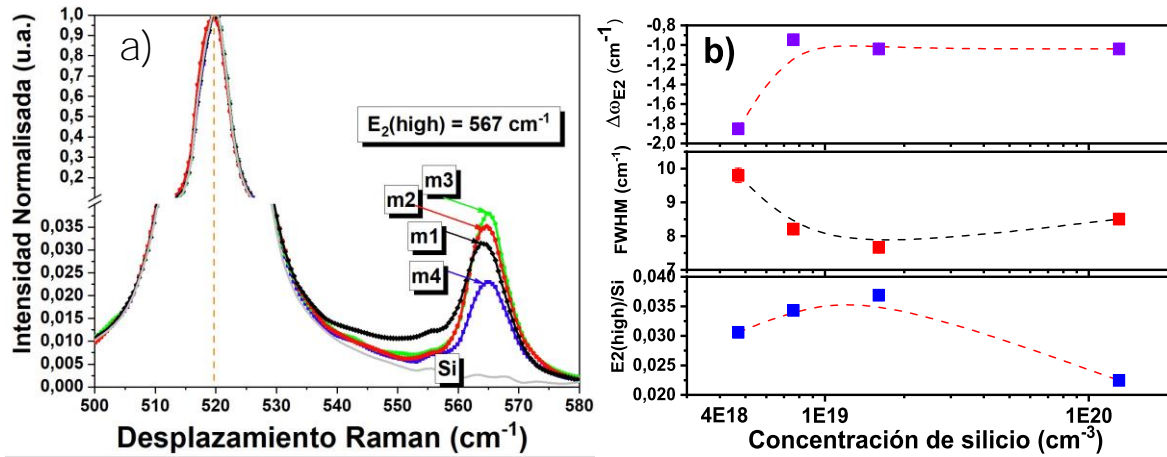


Figura 4. 23. Espectros Raman de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) dopadas con silicio.

Observamos que el FWHM del modo E_2 disminuye y su intensidad aumenta con la cantidad de Si, presentando un FWHM- mínimo y una intensidad máxima para la muestra m3. En cuanto a $\Delta\omega E_2$, todas las muestras presentaron desplazamientos hacia el rojo en la posición del pico E_2 (alto).

Se ha reportado que el desplazamiento del modo E_2 , es atribuido a diferentes condiciones de estrés, cuando el pico se desplaza hacia el rojo, la película está bajo un estrés de tensión, mientras que cuando el modo E_2 se desplaza hacia el azul, la película está bajo un estrés de compresión [69, 70].

Tabla 15. Modos Fononicos de GaN.

Muestra	Modo fonón	Frecuencia cm^{-1} , de este trabajo	Frecuencia cm^{-1} , reportados	Referencia
	E_2 (High)	E_2 (High)	567	[68, 69]
m1	E_2 (High)	564.2	567	[68, 69]
m2	E_2 (High)	565.6	567	[68, 69]
m3	E_2 (High)	564.9	567	[68, 69]
m4	E_2 (High)	564.8	567	[68, 69]

Empleando el método descrito por Kisielowski et al [71] calculamos el estrés biaxial para la muestra m1 (con dopaje de Si del orden de 10^{18} átomos/ cm^3) la cual tiene el desplazamiento hacia el rojo más grande de $-1,85 \text{ cm}^{-1}$, esto corresponde a un esfuerzo de

tensión de 0,63 GPa. Para las muestras con el mayor dopaje de Si (m3 y m4), la tensión se reduce a 0,35 GPa. Se espera que el esfuerzo afecte las propiedades ópticas de GaN, como lo veremos más adelante.

4.2.3 Patrón de Canalización de Electrones (ECP)

En la figura 4.24 se presentan los patrones de canalización de electrones de las heteroestructuras GaN/AlN/Si(111) (ECP) dopadas con silicio. Podemos observar líneas negras las cuales resultan de una señal de retrodispersión baja, lo que indica que se cumple la condición de Bragg (en otras palabras, líneas de Kikuchi), lo que genera una fuerte canalización. La canalización es el proceso que limita la trayectoria de una partícula cargada en un sólido cristalino [72], mientras que en regiones brillantes indica una alta retrodispersión la cual no cumple con la condición de Bragg [73]. Para obtener una buena medición de ECP, el área de la muestra debe ser del orden de 25mm^2 , y las superficies con la menor rugosidad posible [74]. En nuestro caso los patrones ECP bien definidos son de las muestras m1 y m4, lo cual está de acuerdo con la menor rugosidad obtenida mediante AFM para estas dos muestras. Los patrones de canalización que se observan en la figura 4.24 para las muestras m1 y m4, corresponden un patrón característico del GaN(001) [73, 74], las muestras m2 y m3 también presentan un patrón de canalización, pero debido a que la superficie presenta una rugosidad mayor no es posible observar un patrón bien definido. Comparando las muestras m1 y m4 observamos que el patrón de canalización de la muestra m4 es más definido, lo que sugiere un aumento en la calidad cristalina al aumentar el contenido de Si en las muestras, en concordancia con los resultados de XRD y TEM anteriores.

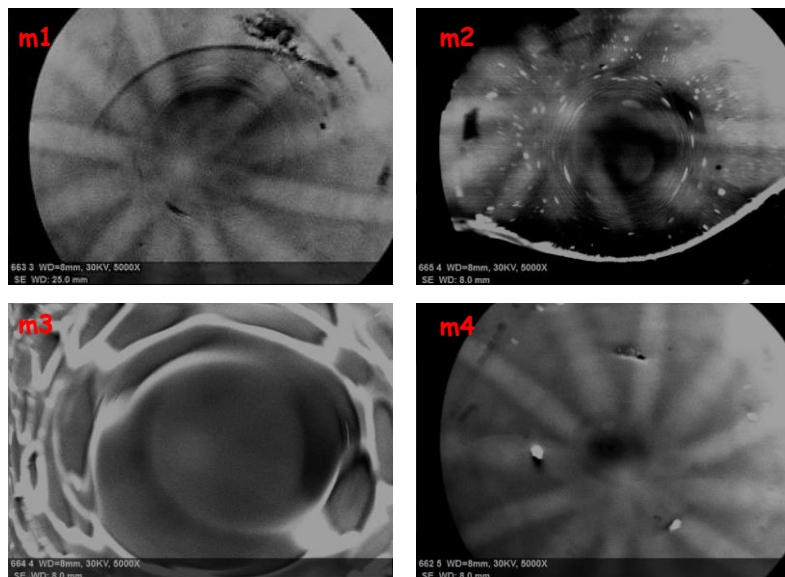


Figura 4. 24. Patrón de Canalización de Electrones.

4.2.4 Propiedades ópticas por: Elipsometría, Reflectancia UV-Vis, Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia, Renormalización del Band Gap (BGR) y efecto de desplazamiento Burstein-Moss.

En la figura 4.25 se muestran los índices de refracción de cada una de las heteroestructuras, obtenidos mediante elipsometría. Notemos que el índice de refracción reportado para el GaN sin dopar es de $n = 2.29$ [75]. De la figura observamos que cuando se va incrementado la densidad de dopaje, el índice de refracción de las películas de GaN se va aproximando al valor reportado. Para las muestras crecidas con una densidad de silicio mayor (muestras m3 y m4) el índice de refracción sobrepasa al valor reportado. Un estudio detallado de este incremento en el índice de refracción por la incorporación del Si como dopante en el GaN se deja como trabajo a futuro.

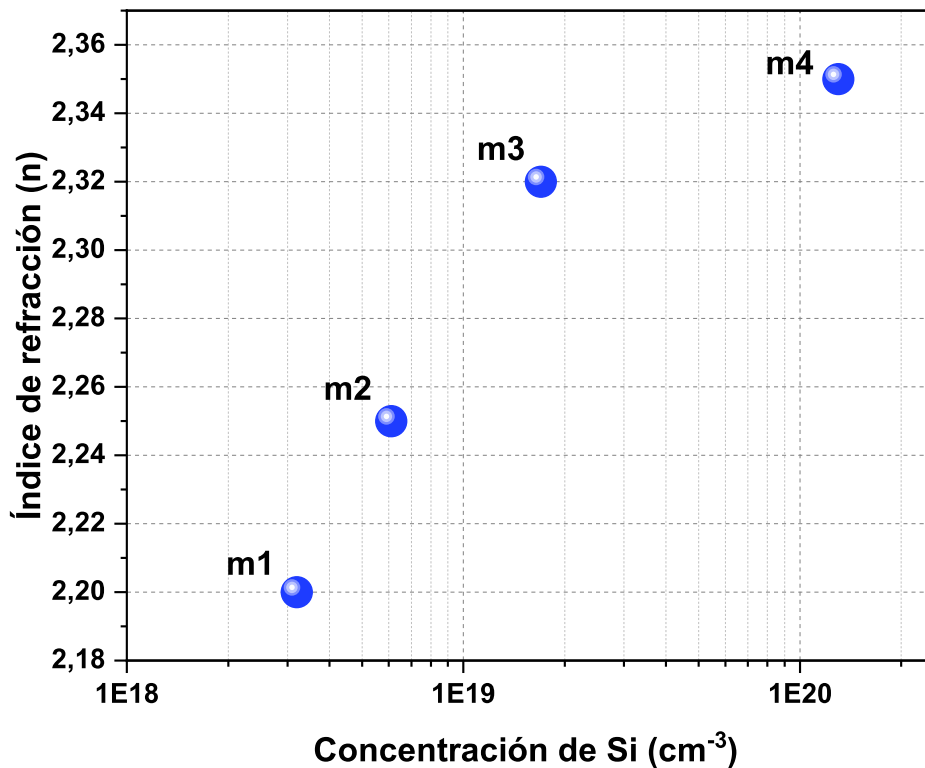


Figura 4. 25. Índices de refracción vs concentración de silicio.

Los espectros de Reflectancia de las muestras se presentan en la figura 4.26. Observamos que para la muestra m3 el espectro de reflectancia no está bien definido en comparación con las otras películas de GaN, esta característica anti-reflejante podría ser

debida a que esta película presentó la mayor rugosidad en el barrido de $4\mu\text{m}^2$ de AFM. Saron *et al* [70] sugieren que el aumento en la rugosidad contribuye a este efecto de anti-reflectancia.

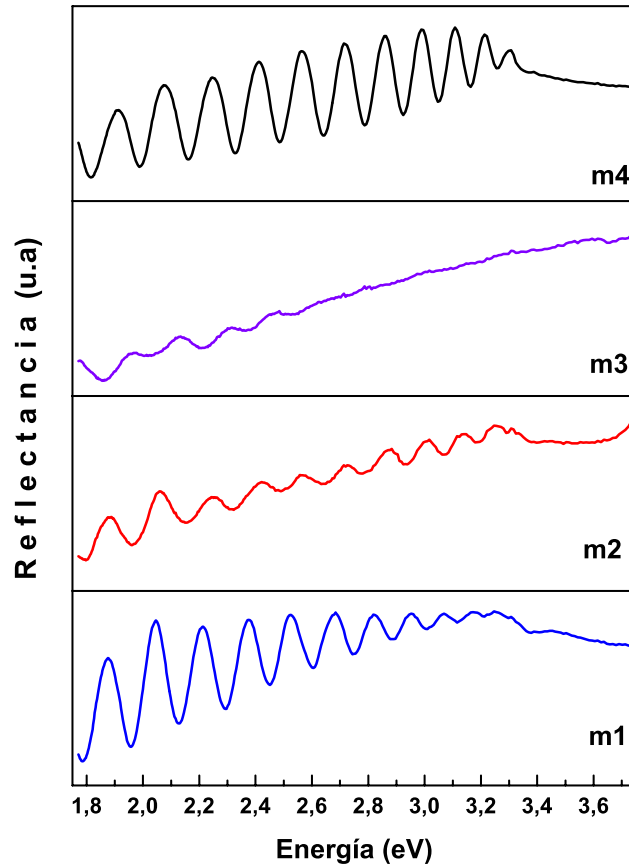


Figura 4. 26. Espectros de reflectancia.

En la figura 4.27, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras. En general observamos dos regiones de emisión, una región está centrada alrededor de 2.2 eV la cual es comúnmente conocida como la banda amarilla [72,73], esta banda ha sido relacionada a defectos como vacancias de Galio [76]. La emisión en 3.4 eV se puede atribuir a la emisión del borde cercano a la banda prohibida (NBE) del GaN hexagonal [77]

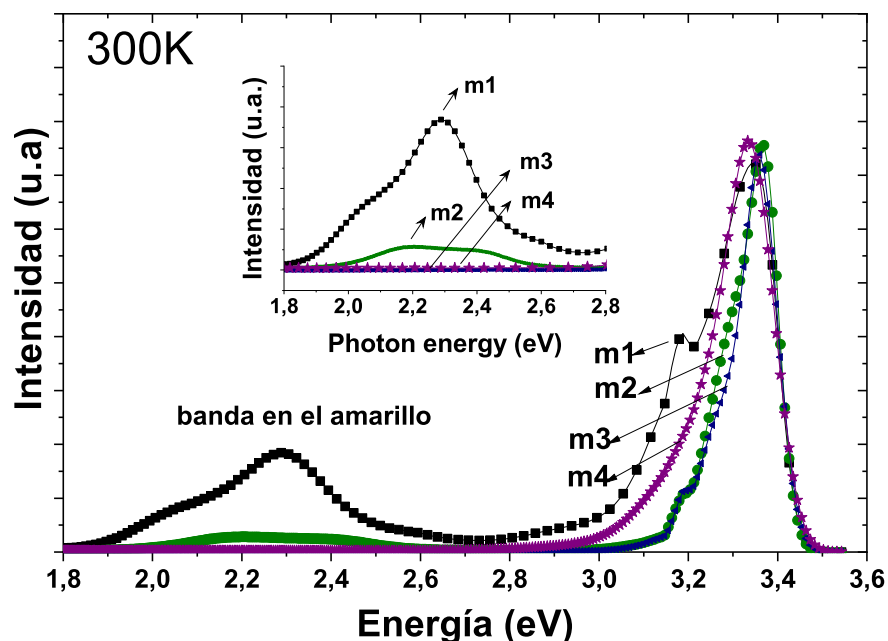


Figura 4. 27. Espectros de fotoluminiscencia de las heteroestructuras GaN/AlN/Si(111).

En el recuadro de la figura 4.27 observamos que la emisión de banda amarilla está presente para las muestras dopadas del orden de 10^{18} átomos/cm³ (m1, m2), pero esta banda desaparece para muestras (m3, m4) con dopaje superior a 10^{19} átomos/cm³. Relacionamos esta mitigación de la banda amarilla con la reducción de la densidad de dislocaciones para altas densidades de dopaje [78].

Por otra parte, observamos que la emisión NBE se corre hacia el azul conforme aumenta la concentración de Si, pero la muestra más dopada se observa un corrimiento hacia el rojo. Para todas las muestras, la emisión NBE se encuentra a menores energías de la banda prohibida del GaN que es 3.4 eV a 300K. Las emisiones relacionadas con las impurezas, como las transiciones de donantes a aceptores, podrían contribuir a este desplazamiento de los picos NBE [79]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, a una alta concentración de dopaje, además del estrés, otros fenómenos como: la renormalización de la brecha de banda (BGR) y el cambio de Burstein-Moss (BMS), afectan el valor de energía de la brecha de banda [80], los cuales discutiremos más adelante.

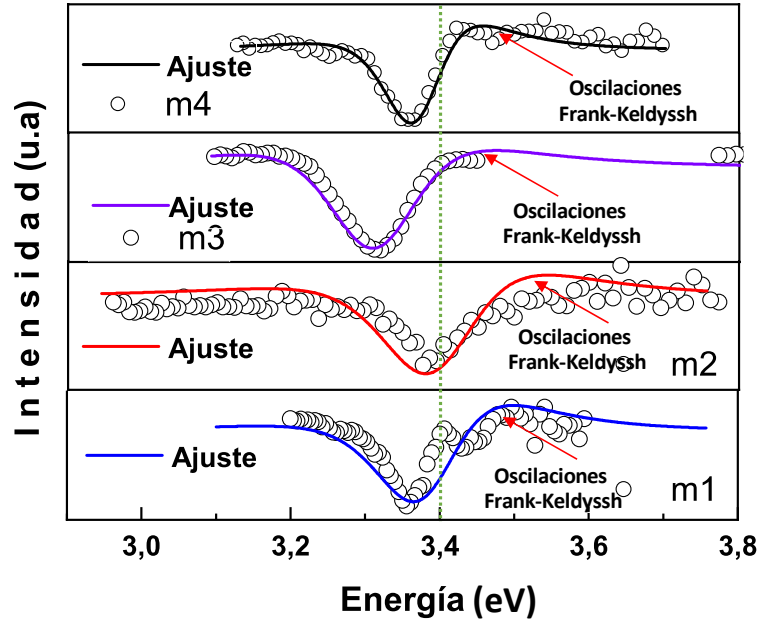


Figura 4. 28. Espectros de Fotorreflectancia.

En la figura 4.28 se muestran los espectros de fotorreflectancia (curvas con círculos) de las películas. Todos los espectros presentan oscilaciones (indicadas con flechas rojas) por encima del ancho de banda prohibido del GaN (línea verde) estas oscilaciones son atribuidas al efecto Franz-Keldysh. Este efecto se presenta cuando hay un campo eléctrico alto incorporado en las epicapas [81]. Para encontrar el valor de la brecha prohibida se realizaron ajustes a los espectros empleando el modelo de tercera derivada de Aspnes [82]. Los ajustes a este modelo se muestran como líneas continuas en los espectros, el valor de la brecha prohibida (E_g) y el ancho de línea (γ) se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Valores de brecha prohibida (E_g) y ancho de línea (γ).

Muestra	E_g (eV)	γ (meV)
m1	3.386	126
m2	3.395	147
m3	3.313	137
m4	3.373	90

Se puede apreciar un desplazamiento hacia bajas energías en los valores del ancho de banda prohibida obtenidos por PR con respecto a la energía comúnmente aceptada de 3.4 eV para el GaN.

Es conocido que un aumento en la densidad de portadores conduce al llenado de estados en la banda de conducción, cambiando así el inicio en el borde de absorción a mayores energías, este efecto fue encontrado de forma independiente por Moss y Burstein en 1954 [76], y es conocido como desplazamiento de Burstein-Moss (BMS). En materiales semiconductores de banda prohibida estrecha es más fuerte este efecto debido a que la masa efectiva aumenta con el valor de la banda prohibida aproximadamente como $m^*/m_0 \propto E_g/20eV$ y la densidad de estados $D(E)$ es proporcional a $m^{*3/2}$ en materiales de tres dimensiones. Por lo tanto, un semiconductor de ancho de banda prohibida amplio conduce a una mayor densidad de estados, que solo pueden ser llenados por concentraciones de electrones más altas, que son más difíciles de llenar para semiconductores de ancho de banda prohibida amplia [80].

Otro efecto por considerar es el de la renormalización del ancho de banda prohibida (BGR), que disminuye la energía de banda prohibida cuando se incrementa la densidad de portadores debido a la interacción electrón-electrón y electrón-ión [80].

En la figura 4.29 podemos ver el comportamiento del BGR y BMS en función de la concentración de portadores (n). Observamos que el corrimiento total será el resultado de la competencia entre ambos efectos, BGR y BMS, que dependerá de la concentración de portadores. Para una concentración de portadores del orden de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ la suma de estos dos efectos se anula. Sin embargo, en los valores de la brecha prohibida que encontramos experimentalmente se observa un corrimiento a bajas energías, como se mencionó anteriormente. Un efecto que causa un corrimiento a bajas energías es el de un esfuerzo residual de tipo tensión, como el que se encontró por medio de espectroscopía Raman (Fig. 4.20).

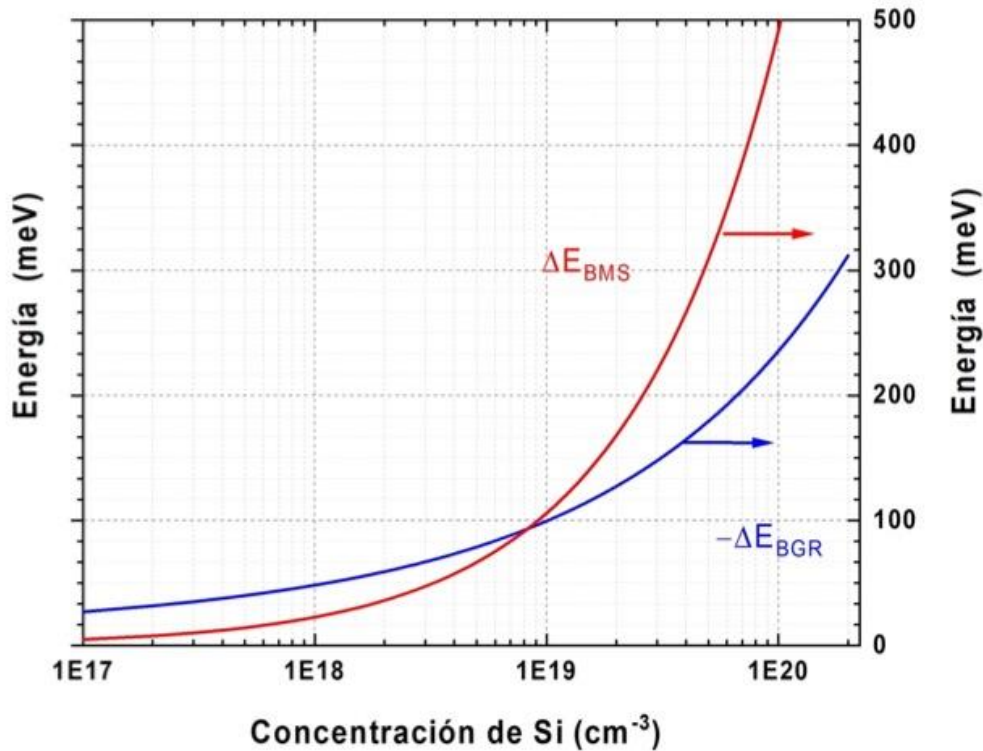


Figura 4. 29. Gráfica de efecto BMS y BGR contra concentración de portadores (n) para GaN.

Sin embargo, en un primer cálculo este esfuerzo residual causa un corrimiento a bajas energías de solo algunos meV, por lo que no alcanza a compensar el efecto de BGR, que es el dominante en la región de alto dopaje. Es necesario realizar un cálculo más detallado considerando todos estos efectos para poder dar una explicación adecuada de los valores de la brecha prohibida del GaN altamente dopado que encontramos experimentalmente.

4.2.5 Caracterización eléctrica y su comparación con la simulación.

Para las mediciones de efecto Hall y corriente-voltaje, fue necesario realizar un proceso de fotolitografía a las muestras, el cual se describe en el Capítulo 3, de Desarrollo Experimental.

Una vez terminado el proceso de fotolitografía se procedió a evaporar contactos de Ni/Au con espesores de 30/30 nm para cada capa del metal. Terminado este proceso se procedió a realizar la medición de efecto Hall, la medición de efecto Hall se llevó a cabo con

una corriente de 1 mA y un campo magnético de 5500 Gauss. En la tabla 17 se enlistan los resultados obtenidos.

Tabla 17. Mediciones de efecto Hall.

Muestra	Concentración de portadores (cm⁻³)	Movilidad de electrones (cm²/Vs)
m1	8.00x10 ¹⁷	345.0
m2	4.39x10 ¹⁹	21.0
m3	2.09x10 ²⁰	37.9
m4	2.20x10 ²⁰	29.5

La movilidad electrónica para la muestra menos dopada, m1, es de 345 cm²/Vs. Vemos que, como es de esperar, al aumentar la densidad de dopaje la movilidad disminuye a valores del orden de 30 cm²/Vs.

Las mediciones de corriente-voltaje (I-V) se muestran en la figura 4.30, observamos un comportamiento tipo diodo que cambia dependiendo de la muestra. Los parámetros de diodo obtenidos de estas curvas se resumen en la tabla 18.

Tabla 18. Datos obtenidos a partir de las curvas corriente-voltaje

Muestra	Corriente de Saturación (mA)	Voltaje de Ruptura (V)	Voltaje de umbral (V)
m1	16.5	-0.12	0.02
m2	16.0	-0.19	0.11
m3	10.7	-0.47	0.14
m4	-	-	-

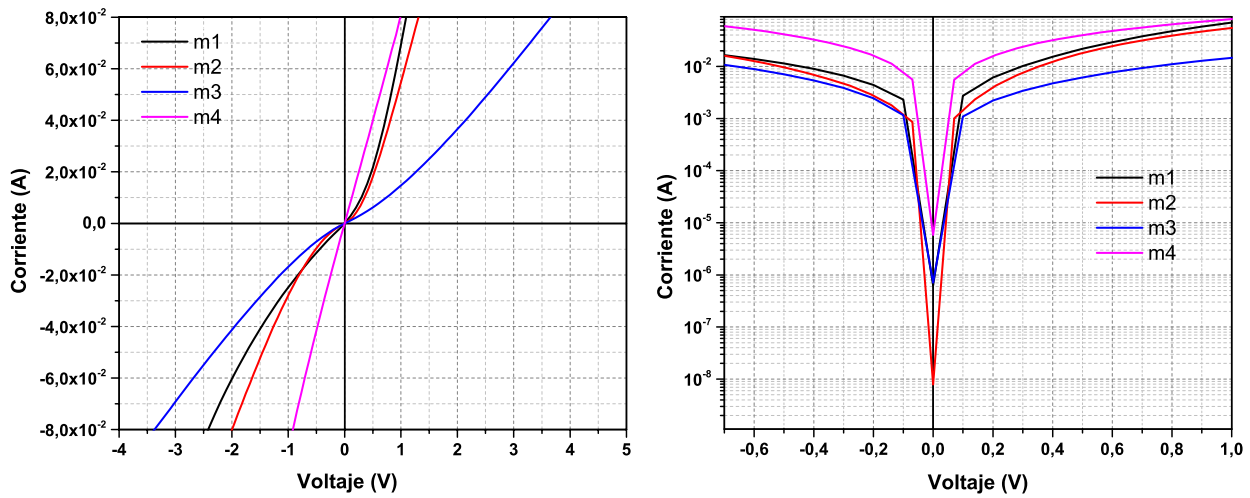


Figura 4. 30. Mediciones I-V de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) dopada con silicio.

Para tener una comparación con los datos obtenidos experimentalmente, realizamos simulaciones de curvas I-V en heteroestructuras n-GaN/AlN/p-Si. Empleamos el software Atlas de Silvaco, con los valores obtenidos de movilidad mediante efecto Hall y otros parámetros de la heteroestructura que se presentan en la tabla 17. Se hicieron los ajustes empleando el modelo de movilidades propuesto por Albrecht. En la figura 4.31 se muestran los datos obtenidos mediante el simulador Atlas de Silvaco, del lado izquierdo de la figura se muestra una polarización inversa y del lado derecho se muestra una polarización directa.

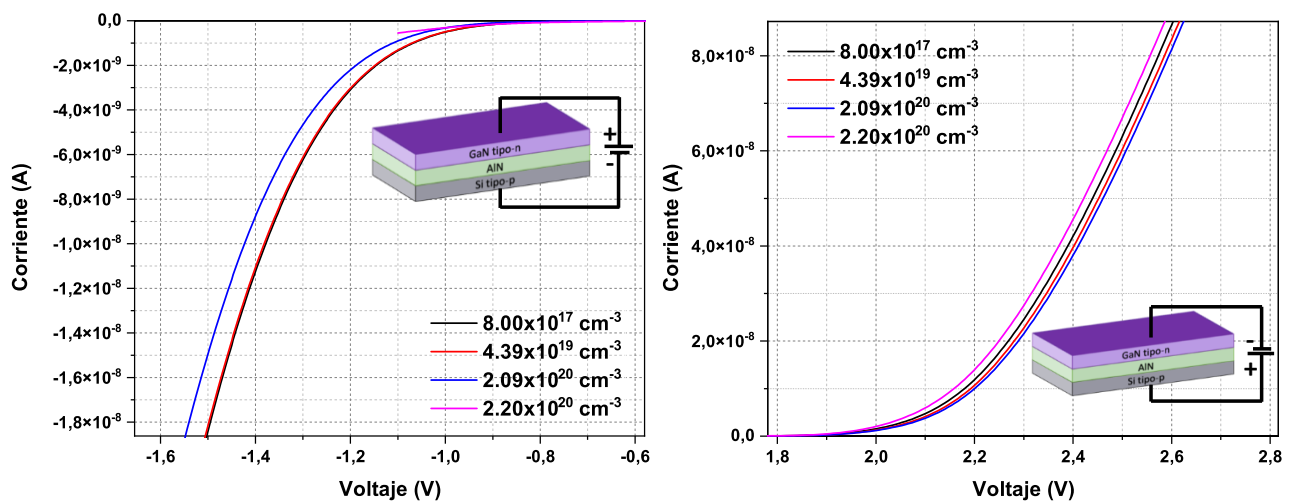


Figura 4. 31. Curvas I-V obtenidas a partir de la simulación en Silvaco.

Tabla 19. Datos obtenidos a partir de la simulación en Silvaco.

Concentración de portadores (cm⁻³)	Voltaje de Ruptura (V)	Voltaje de umbral (V)
8.0x10¹⁷	-1.1	2.00
4.39x10¹⁹	-1.1	2.05
2.09x10²⁰	-1.2	2.10
2.2x10²⁰	-	1.80

En la tabla 19 se enlistan los datos obtenidos de la simulación de la heteroestructura n-GaN/AlN/p-Si(111) con diferentes concentraciones de electrones la capa de GaN. Notamos que al aumentar la concentración de portadores de la capa de n-GaN de $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $2.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, tanto el voltaje de ruptura como el voltaje de umbral aumentan ligeramente. Como se puede observar en la tabla 4.10, esta tendencia se observa también en las heteroestructuras reales. Sin embargo, los valores de los voltajes de umbral y de ruptura obtenidos experimentalmente son pequeños en comparación con la simulación. Esto puede ser causado por la alta densidad de defectos cristalinos en la interfaz GaN/substrato, como se puede observar en la imagen TEM de la figura 4.20(a). Una simulación más detallada, por ejemplo, cambiando la densidad de estados en las interfaces nos podría ayudar a determinar el efecto de los defectos cristalinos en las características I-V.

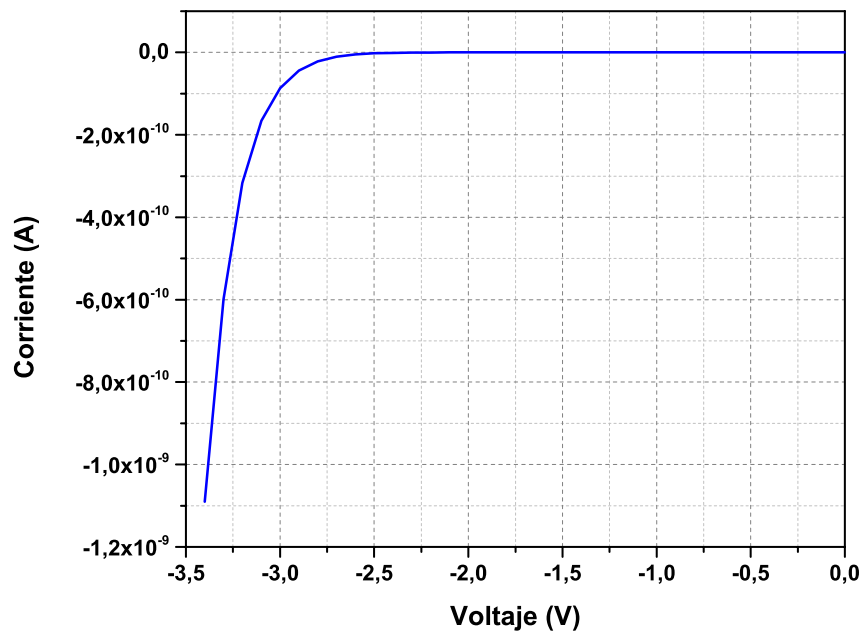
Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro

El objetivo principal de esta tesis fue el estudio de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) crecida por epitaxia de haces moleculares, la cual se llevó a cabo en dos partes, la primera parte fue el estudio de la heteroestructura AlN/Si(111), con diferentes temperaturas de sustrato y de esta forma obtener las condiciones óptimas de crecimiento para la película de amortiguamiento de AlN, la segunda parte, fue el estudio de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) cuando se dopa la capa de GaN con silicio. Las conclusiones a las que se llegaron son las siguientes:

- En el crecimiento y caracterización de la película de AlN se llegó a la conclusión de que a menores temperaturas de sustrato ($T_{\text{Sub}}=830^{\circ}\text{C}$) la calidad del material es mejor en comparación con temperaturas mayores de sustrato ($T_{\text{Sub}}=860^{\circ}\text{C}$). Esto se pudo concluir a partir de las caracterizaciones realizadas a la película, ya que a medida que la temperatura de sustrato se fue disminuyendo, las propiedades ópticas y estructurales de la película fueron mejorando.
- Se crecieron heteroestructuras GaN/AlN/Si(111) dopadas con silicio, la concentración de portadores para las películas de GaN varió desde $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ hasta $2.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.
- De acuerdo con las mediciones de XRD y TEM la densidad de defectos cristalinos disminuye al aumentar la densidad de dopaje.
- De la respuesta ópticas que se estudio mediante PL. Notamos un cambio positivo en esta propiedad al aumentar la concentración del dopante en las películas de GaN, ya que se observo una disminución en la emisión de la banda en el amarillo la cual no es deseable en películas de GaN.
- Fue posible realizar mediciones de I-V a la heteroestructura y lograr obtener un comportamiento rectificante, que a su vez fue comparado con una simulación mediante Atlas de Silvaco.

Se deja como perspectiva a futuro, el desarrollo de los siguientes puntos:

- A partir de las heteroestructuras obtenidas realizar mediciones con diferentes longitudes de onda para ver si las heteroestructuras presentan un fenómeno de fotocorriente.
- Sintetizar heteroestructuras GaN/AlN/Si(111) con diferentes espesores de la capa de AlN; partiendo de una simulación, la cual se muestra abajo, se observa que el voltaje de ruptura aumenta cuando se aumenta 10 nm más a la capa de AlN, este efecto del incremento del voltaje de ruptura puede ser aprovechado para diferentes dispositivos semiconductores como por ejemplo, un detector de radiación ionizante ya que estos dispositivos requieren de un voltaje de ruptura alto para su operación.



- Realizar la optimización de los contactos ya que en cualquier dispositivo semiconductor requieren de una buena calidad para evitar resistencias en serie o algún otro fenómeno que perjudique a la medición.

Trabajos presentados

Congreso 2020

Mg- and Si Doping of GaN layers by molecular beam epitaxy, **Mario Alberto Zambrano Serrano**, Briseida Guadalupe Perez Hernández, Marlene Camacho Reynoso, Marcos Macias Mier, Yenny Lucero Casallas Moreno, Ángel Guillén, Salvador Gallardo Hernández, Máximo López López. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

Congreso 2019

Effect of the temperature in the nucleation layer of GaN by molecular beam epitax, **Mario Alberto Zambrano Serrano**, Marlene Camacho Reynoso, Marcos Macias Mier, Briseida Guadalupe Perez Hernández, Yenny Lucero Casallas Moreno, Salvador Gallardo Hernández, Máximo López López. XXVIII international materials research congress 2019, Cancún, México.

Publicaciones

- Control of the formation of self-assembled nano-voids at the GaN/GaAs interface. Briseida G. Pérez-Hernández, **Mario A. Zambrano-Serrano**, Salvador Gallardo-Hernández, Yenny L. Casallas-Moreno, Ángel Guillén-Cervantes and Máximo López-López, Applied Physics Express 2021 14 (8), 085507.
- Study of the heavily p-type doping of cubic GaN with Mg. C. A. Hernández-Gutiérrez, Y. L. Casallas-Moreno, Victor-Tapio Rangel-Kuoppa, Dagoberto Cardona, Yaoqiao Hu, Yuri Kudriatsev, **M. A. Zambrano-Serrano**, S. Gallardo-Hernandez & M. Lopez-Lopez, Scientific Reports, 2020 (10), 16858.
- Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy. Macias, M. Casallas-Moreno, Y.L., Camacho Reynoso, **Zambrano-Serrano, M.A.**, Perez- Hernández, B.G., Yee-Redón, C.M., Gurevich, Y.G., López-López M., Cruz-Orea, A. Journal of Applied Physics, 2020, (128), 135301.

Effects of heavy Si doping on the structural and optical properties of n-GaN/AlN/Si(111) heterostructures. **M A Zambrano-Serrano**, Carlos A Hernández, O de Melo, M Behar, S Gallardo-Hernández Y L Casallas-Moreno, A Ponce, A Hernandez-Robles, D Bahena-Uribe, C M Yee-Rendón M López-López. *Materials Rese Exp*, 2022, (9), 065903.

Referencias

- [1] G. Fisher, M. R. Seacrist, and R. W. Standley, "Silicon crystal growth and wafer technologies," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. SPL CONTENT, pp. 1454–1474, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2012.2189786.
- [2] O. Ambacher, "Growth and applications of group III-nitrides," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 20, pp. 2653–2710, 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/20/001.
- [3] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1363–1398, 1994, doi: 10.1063/1.358463.
- [4] J. I. Deitz, D. W. McComb, and T. J. Grassman, "Advancement of Heteroepitaxial III-V/Si Thin Films through Defect Characterization," *Microsc. Microanal.*, vol. 22, no. S3, pp. 1538–1539, 2016, doi: 10.1017/s1431927616008539.
- [5] T. Lei, K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas, "Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 7, pp. 4430–4437, 1993, doi: 10.1063/1.354414.
- [6] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967, doi: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [7] K. H. Ploog and O. Brandt, "Doping of group III nitrides," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 3, pp. 1609–1614, 1998, doi: 10.1116/1.581128.
- [8] T. Mattila and A. Seitsonen, "Large atomic displacements associated with the nitrogen antisite in GaN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 1474–1477, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.1474.
- [9] F. Koschnick, K. Michael, J. M. Spaeth, B. Beaumont, and P. Gibart, "Optical detection of electron nuclear double resonance on a residual donor in wurtzite GaN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. R11042–R11045, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.R11042.
- [10] C. G. Van de Walle, "Interactions of hydrogen with native defects in GaN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 16, pp. R10020–R10023, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.R10020.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "In situ monitoring and Hall measurements of

- GaN grown with GaN buffer layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 11, pp. 5543–5549, 1992, doi: 10.1063/1.350529.
- [12] D. K. Gaskill, A. E. Wickenden, K. Doverspike, B. Tadayon, and L. B. Rowland, “The effect of organometallic vapor phase epitaxial growth conditions on wurtzite GaN electron transport properties,” *J. Electron. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1525–1530, 1995, doi: 10.1007/BF02676805.
- [13] E. Butter, G. Fitzl, D. Hirsch, G. Leonhardt, W. Seifert, and G. Preschel, “The deposition of group III nitrides on silicon substrates,” vol. 59, pp. 25–31, 1979.
- [14] A. Krost and A. Dadgar, “GaN-based optoelectronics on silicon substrates,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 77–84, 2002, doi: 10.1016/S0921-5107(02)00043-0.
- [15] H. Marchand *et al.*, “Metalorganic chemical vapor deposition of GaN on Si(111): Stress control and application to field-effect transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 7846–7851, 2001, doi: 10.1063/1.1372160.
- [16] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, “THE PREPARATION AND PROPERTIES OF VAPOR-DEPOSITED SINGLE-CRYSTAL-LINE GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 327–329, Nov. 1969, doi: 10.1063/1.1652845.
- [17] PANKOVE JI, MILLER EA, and BERKEYHEISER JE, “GaN Electroluminescent diodes,” *R.C.A. Rev.*, vol. 32, no. 3, pp. 383–392, 1971, doi: 10.1109/iedm.1971.188400.
- [18] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 5, pp. 353–355, Feb. 1986, doi: 10.1063/1.96549.
- [19] 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.
- [20] J. R. Arthur, “Molecular beam epitaxy,” *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1, pp. 189–217, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4).
- [21] H. Freller and K. G. Günther, “Three-temperature method as an origin of molecular beam epitaxy,” *Thin Solid Films*, vol. 88, no. 4, pp. 291–307, 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90169-9.
- [22] G. A. Martin *et al.*, “Gallium Nitride Epitaxy on Silicon: Importance of Substrate

- Preparation,” *MRS Proc.*, vol. 395, no. 2, p. 67, Feb. 1995, doi: 10.1557/PROC-395-67.
- [23] L. T. Romano and T. H. Myers, “The influence of inversion domains on surface morphology in GaN grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 24, pp. 3486–3488, 1997, doi: 10.1063/1.120367.
- [24] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, “Efficiency of NH₃ as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 3, pp. 350–352, 1998, doi: 10.1063/1.120733.
- [25] N. Grandjean and J. Massies, “GaN and Al_xGa_{1-x}N molecular beam epitaxy monitored by reflection high-energy electron diffraction,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 13, pp. 1816–1818, 1997, doi: 10.1063/1.119408.
- [26] S. N. Mohammad, W. Kim, A. Salvador, and H. Morkoç, “Reactive molecular-beam epitaxy for wurtzite GaN,” *MRS Bull.*, vol. 22, no. 2, pp. 22–28, 1997, doi: 10.1557/S0883769400032528.
- [27] L. Lu *et al.*, “Study of GaN thin films grown on vicinal SiC (0001) substrates by molecular beam epitaxy,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, pp. 957–960, 2002, doi: 10.1088/0268-1242/17/9/310.
- [28] S. V. Novikov, A. J. Kent, and C. T. Foxon, “Molecular beam epitaxy as a growth technique for achieving free-standing zinc-blende GaN and wurtzite Al_xGa_{1-x}N,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 63, no. 2, pp. 25–39, 2017, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2017.04.001.
- [29] S. Fernández-Garrido, J. Grandal, E. Calleja, M. A. Sánchez-García, and D. López-Romero, “A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si(111),” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, pp. 5–8, 2009, doi: 10.1063/1.3267151.
- [30] J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand, and K. F. Brennan, “Electron transport characteristics of GaN for high temperature device modeling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 9, pp. 4777–4781, 1998, doi: 10.1063/1.367269.
- [31] D. M. Caughey and R. E. Thomas, “Carrier Mobilities in Silicon Empirically Related to Doping and Field,” *Proc. IEEE*, vol. 55, no. 12, pp. 2192–2193, 1967, doi: 10.1109/PROC.1967.6123.

- [32] R. L. Anderson, "Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 4, no. 3, pp. 283–287, 2010, doi: 10.1147/rd.43.0283.
- [33] A. Ishizaka and Y. Shiraki, "Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 4, pp. 666–671, 1986, doi: 10.1149/1.2108651.
- [34] S. NISHIKAWA and S. KIKUCHI, "Diffraction of Cathode Rays by Calcite," *Nature*, vol. 122, no. 3080, pp. 726–726, Nov. 1928, doi: 10.1038/122726a0.
- [35] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, and R. G. Long, "A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 5, pp. 3692–3700, 1990, doi: 10.1116/1.576481.
- [36] *MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE Third Edition.* .
- [37] L. Zhang *et al.*, "Influence of stress in GaN crystals grown by HVPE on MOCVD-GaN/6H-SiC substrate," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1038/srep04179.
- [38] B. M. McSkimming, A. Alexander, M. H. Samuels, B. Arey, I. Arslan, and C. J. K. Richardson, "Metamorphic growth of relaxed single crystalline aluminum on silicon (111)," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 2, p. 021401, 2017, doi: 10.1116/1.4971200.
- [39] D. R. Dykaar *et al.*, "Late-News Paper: Large area display backplane using embedded single-crystal silicon particles," *Dig. Tech. Pap. - SID Int. Symp.*, vol. 45, no. 1, pp. 638–641, 2014, doi: 10.1002/j.2168-0159.2014.tb00167.x.
- [40] M. Alizadeh *et al.*, "Plasma-assisted hot filament chemical vapor deposition of AlN thin films on ZnO buffer layer: toward highly c-axis-oriented, uniform, insulative films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 117, no. 4, pp. 2217–2224, 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8649-z.
- [41] C. F. John *et al.*, "Corrosion behavior of ZrC particles reinforcement with Al-12Si composites by weight loss method using acidic media," *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 66, no. 1, pp. 9–16, 2018, doi: 10.24425/119053.
- [42] M. Frentrup, N. Hatui, T. Wernicke, J. Stellmach, A. Bhattacharya, and M. Kneissl, "Determination of lattice parameters, strain state and composition in semipolar III-

- nitrides using high resolution X-ray diffraction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 21, 2013, doi: 10.1063/1.4834521.
- [43] W. M. Yim and R. J. Paff, “Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 3, pp. 1456–1457, 1974, doi: 10.1063/1.1663432.
- [44] J. M. Hayes, M. Kuball, Y. Shi, and J. H. Edgar, “Temperature dependence of the phonons of bulk AlN,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 39, no. 7, pp. 6–9, 2000, doi: 10.1143/jjap.39.1710.
- [45] M. Kuball, “Raman spectroscopy of GaN, AlGa_N and AlN for process and growth monitoring/control,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 31, no. 10, pp. 987–999, 2001, doi: 10.1002/sia.1134.
- [46] V. Y. Davydov *et al.*, “Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal AlN and AlN,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 19, pp. 12899–12907, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.12899.
- [47] H. J. Trodahl, F. Martin, P. Muralt, and N. Setter, “Raman spectroscopy of sputtered AlN films: E₂(high) biaxial strain dependence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2335582.
- [48] O. Brafman, G. Lengyel, S. S. Mitra, P. J. Gielisse, J. N. Plendl, and L. C. Mansur, “Raman spectra of AlN, cubic BN and BP,” *Solid State Commun.*, vol. 6, no. 8, pp. 523–526, Aug. 1968, doi: 10.1016/0038-1098(68)90503-6.
- [49] T. Prokofyeva *et al.*, “Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 1–7, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.125313.
- [50] V. Y. Davydov *et al.*, “Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 19, pp. 12899–12907, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.12899.
- [51] V. Vasanthi Pillay and K. Vijayalakshmi, “Influence of Sputter Deposition Time on the Growth of c-Axis Oriented AlN/Si Thin Films for Microelectronic Application,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 11, no. 07, pp. 724–729, 2012, doi: 10.4236/jmmce.2012.117059.
- [52] C. Li, “Strong cathodoluminescence of AlN nanowires synthesized by aluminum and

- nitrogen,” *Mater. Lett.*, vol. 115, no. 08, pp. 212–214, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.10.065.
- [53] S. Bellucci *et al.*, “Luminescence, vibrational and XANES studies of AlN nanomaterials,” *Radiat. Meas.*, vol. 42, no. 4–5, pp. 708–711, 2007, doi: 10.1016/j.radmeas.2007.01.072.
- [54] M. López-López, M. Meléndez-Lira, and S. Goto, “Photoreflectance study of the substrate-film interface of GaAs homoepitaxial structures with different in situ substrate surface cleaning processes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 3, pp. 338–340, 1997, doi: 10.1063/1.119564.
- [55] H. Chandrasekar, K. N. Bhat, M. Rangarajan, S. Raghavan, and N. Bhat, “Thickness Dependent Parasitic Channel Formation at AlN/Si Interfaces,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16114-w.
- [56] B. Bastek, F. Bertram, J. Christen, T. Hempel, A. Dadgar, and A. Krost, “Analysis of point defects in AlN epilayers by cathodoluminescence spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1063/1.3154518.
- [57] K. Yasutake, A. Takeuchi, H. Kakiuchi, and K. Yoshii, “Molecular beam epitaxial growth of AlN single crystalline films on Si (111) using radio-frequency plasma assisted nitrogen radical source,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 4, pp. 2140–2147, 1998, doi: 10.1116/1.581321.
- [58] R. Gröger, M. Barczewski, and P. Von Blanckenhagen, “Al nanocluster growth on Si(111) and Si(100) surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 454, no. 1, pp. 761–765, 2000, doi: 10.1016/S0039-6028(00)00120-5.
- [59] G. Ferro, H. Okumura, T. Ide, and S. Yoshida, “RHEED monitoring of AlN epitaxial growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 210, no. 4, pp. 429–434, 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(99)00891-X.
- [60] Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura, “GaN heteroepitaxial growth on silicon nitride buffer layers formed on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 6, pp. 827–829, 1998, doi: 10.1063/1.122014.
- [61] E. S. Hellman, “The polarity of GaN: A critical review,” *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, no. January 1998, 1998, doi: 10.1557/S1092578300000831.
- [62] T. Metzger *et al.*, “Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission

- electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry,” *Philos. Mag. A*, vol. 77, no. 4, pp. 1013–1025, Apr. 1998, doi: 10.1080/01418619808221225.
- [63] A. M. Sanchez *et al.*, “Si doping effect on the defect structure in GaN/AlN/Si(111) heteroepitaxial systems,” *Bol. La Soc. Esp. Ceram. Y Vidr.*, vol. 39, no. 4, 2000.
- [64] L. C. FELDMAN, J. W. MAYER, and S. T. PICRAUX, “CHAPTER 9 - IMPURITY-DEFECT INTERACTIONS,” L. C. FELDMAN, J. W. MAYER, and S. T. B. T.-M. A. by I. C. PICRAUX, Eds. San Diego: Academic Press, 1982, pp. 193–211.
- [65] H. Harima, “Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 38, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/38/201.
- [66] Y. Zeng *et al.*, “Raman analysis of e2 (High) and a1 (lo) phonon to the stress-free gan grown on sputtered aln/graphene buffer layer,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 24, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/app10248814.
- [67] M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Prawer, K. W. Nugent, Y. Z. Tong, and G. Y. Zhang, “Temperature dependence of Raman scattering in single crystal GaN films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 21, pp. 3125–3127, 1999, doi: 10.1063/1.124083.
- [68] J. H. Ryu *et al.*, “Stress-relaxed growth of n-GaN epilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 18, 2012, doi: 10.1063/1.4710561.
- [69] D. Zhao and D. Zhao, “Analysis of the growth of GaN epitaxy on silicon,” *J. Semicond.*, vol. 39, no. 3, 2018, doi: 10.1088/1674-4926/39/3/033006.
- [70] O. Martínez, M. Avella, J. Jiménez, B. Gérard, R. Cuscó, and L. Artús, “Optical properties of epitaxial lateral overgrowth GaN structures studied by Raman and cathodoluminescence spectroscopies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 7, pp. 3639–3644, 2004, doi: 10.1063/1.1786670.
- [71] C. Kisielowski *et al.*, “Strain-related phenomena in GaN thin films,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 24, pp. 17745–17753, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.17745.
- [72] M. T. Robinson and O. S. Oen, “The channeling of energetic atoms in crystal lattices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 30–32, 1963, doi: 10.1063/1.1753757.
- [73] L.-L. Chao *et al.*, “Nonuniform Morphology and Luminescence Properties of a Molecular Beam Epitaxy GaN Film from Atomic Force Microscopy, Scanning

- Electron Microscopy and Cathodoluminescence,” *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 2, p. e7, 1997, doi: DOI: 10.1557/S1092578300001332.
- [74] C. Trager-Cowan *et al.*, “Structural and luminescence imaging and characterisation of semiconductors in the scanning electron microscope,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1361-6641/ab75a5.
- [75] E. Ejder, “Refractive index of GaN,” *Phys. Status Solidi*, vol. 6, no. 2, pp. 445–448, 1971, doi: 10.1002/pssa.2210060212.
- [76] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 4, pp. 503–505, 1996, doi: 10.1063/1.117767.
- [77] A. H. Chin *et al.*, “Photoluminescence of GaN nanowires of different crystallographic orientations,” *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, 2007, doi: 10.1364/fio.2007.sthh3.
- [78] D. G. Zhao *et al.*, “Role of edge dislocations in enhancing the yellow luminescence of n -type GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, pp. 10–13, 2006, doi: 10.1063/1.2213509.
- [79] A. Cremades, L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, and F. Scholz, “Structural and optical properties of Si-doped GaN,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 4, pp. 2812–2818, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.2812.
- [80] M. Feneberg *et al.*, “Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to 10^{20} cm⁻³,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.075203.
- [81] M. Bouzidi, Z. Benzarti, I. Halidou, S. Soltani, Z. Chine, and B. El Jani, “Photoreflectance investigation of band gap renormalization and the Burstein-Moss effect in Si doped GaN grown by MOVPE,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, no. February, pp. 273–276, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.064.
- [82] 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.

Apéndice A

Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).

La técnica de caracterización in-situ RHEED, es una herramienta analítica para caracterizar películas delgadas durante el crecimiento por epitaxia de haces moleculares, ya que es muy sensible a la estructura superficial y a la morfología. La implementación de un sistema RHEED requiere como mínimo de un cañón de electrones de alta energía (10-50KV), una pantalla de fosforo y una superficie en donde el haz de electrones incide de forma rasante (bajo un ángulo de incidencia de $0-3^\circ$) en la figura A.1 se muestra el arreglo convencional de un sistema RHEED.

Realizado por primera vez por Nishikawa y Kikuchi en 1928 [34], el sistema RHEED ha adquirido una gran importancia debido a su compatibilidad con los métodos de deposición epitaxiales de películas delgadas. Cuando los electrones inciden sobre la superficie del sustrato estos son difractados por los átomos en la superficie generando un patrón de difracción característico de cada material que puede ser observado en una pantalla de fosforo.

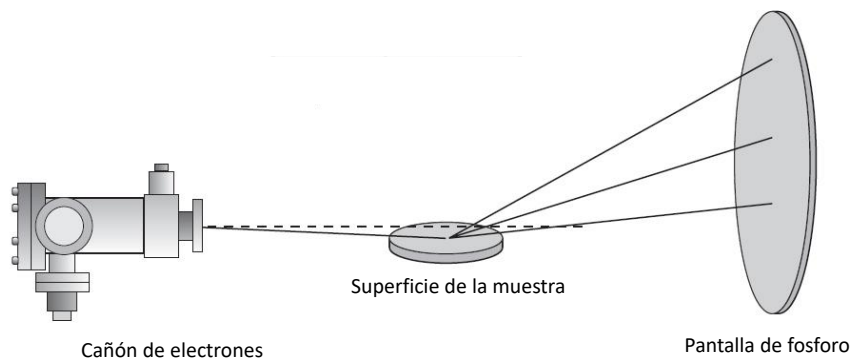


Figura A. 1. Configuración típica de un sistema RHEED.

La construcción geométrica del patrón de difracción de electrones mediante la técnica RHEED se muestra en la figura A.2, donde la superficie del sustrato se considera como una red de difracción bidimensional, cuya red recíproca está formada por barras infinitas

perpendiculares al plano de la muestra. El patrón de difracción es la intersección de las barras con la esfera de Ewald, cuyo radio esta dado por la ecuación A.1.

$$|k| = 2\pi/\lambda \quad (A.1)$$

En esos puntos se satisface la condición $k - k_i = G$ donde k es el vector de onda de los electrones dispersados y G es el vector arbitrario de la red recíproca y se cumple $|k| = |k_i|$ [34]. La técnica RHEED permite identificar las reconstrucciones superficiales dado que

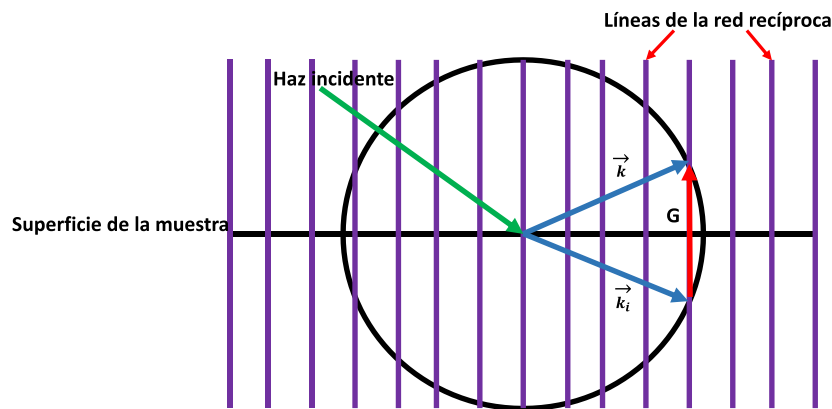


Figura A. 2. Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED. Los electrones inciden en la muestra con un vector \vec{k}_i y son dispersados en la superficie con vector de onda \vec{k} .

cada reconstrucción de la superficie tiene asociada un patrón de difracción característico. La figura A.3 presenta un método para medir la velocidad de crecimiento empleando a técnica RHEED. Partiendo de una superficie de substrato plano se observa un máximo de intensidad del haz especular. A medida que se crece material, la intensidad del haz especular disminuye, asociado a la formación de islas bidimensionales en la superficie que dispersan el haz especular. La intensidad alcanza un mínimo con la máxima densidad de islas bidimensionales, aproximadamente con un recubrimiento de la superficie de 0.5 ML. A partir de este punto, la intensidad del haz especular aumenta con el recubrimiento hasta recuperar el máximo al completar 1 ML, en que recuperamos la condición inicial. De esta manera la intensidad del haz especular oscila de forma periódica, con un periodo de oscilación que es igual al tiempo de formación de 1 ML.

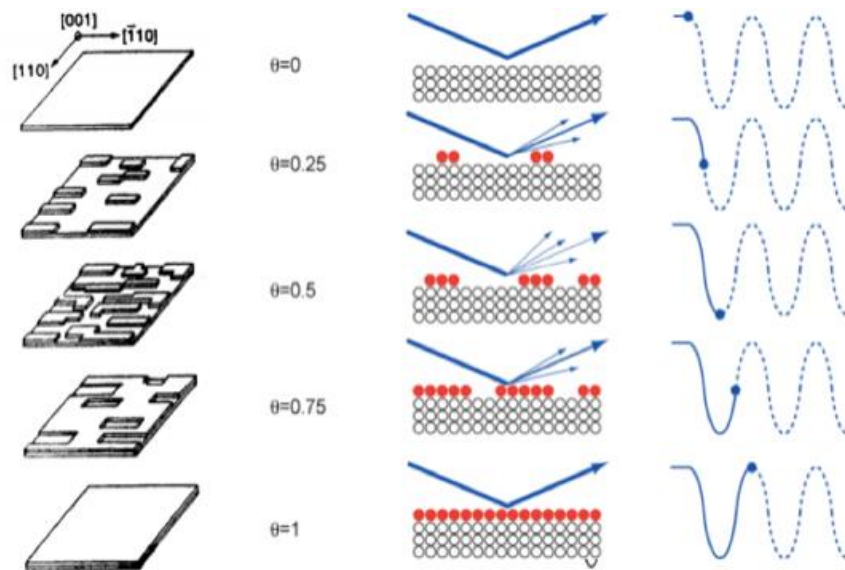


Figura A. 3. Representación esquemática de las oscilaciones del haz de electrones de una patrón de difracción RHEED en el crecimiento de una monocapa.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de rayos X por Dispersión de Energía (EDS), Patrón de Canalización de Electrones (ECP) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La microscopía electrónica SEM se realiza mediante un barrido con un haz de electrones con una energía de aceleración entre 1 a 30 keV. Los electrones que son retrodispersados desde la superficie de la muestra son los que forman la imagen. Un microscopio electrónico proporciona una imagen de hasta 100,000 aumentos, lo que permite estudiar la morfología de la muestra a nivel nanométrico. En este trabajo de tesis se tomaron dos tipos de imágenes, un tipo de imagen es de la superficie y el otro tipo de imagen es de sección transversal.

Para realizar la medición de la muestra mediante SEM es necesario que la muestra no sea eléctricamente aislante, debido a que los electrones del haz incidente pueden acumularse en la superficie y cargarla negativamente. Lo que conlleva a que los electrones del haz sean repelidos por los que ya están en la superficie. Esto en ocasiones se puede remediar depositando una película de oro de espesor nanométrico, afortunadamente para nuestros crecimientos la estructura cristalina del GaN fue lo suficientemente buena y por ende su conductividad, de tal forma que no fue necesaria tal preparación adicional.

En la figura A.4 se presenta un diagrama esquemático de las partes principales de un microscopio electrónico de barrido. De la figura se puede observar el arreglo optoelectrónico que el SEM utiliza en la producción, aceleración de electrones, este arreglo también se utiliza para enfocar los electrones sobre la superficie de la muestra. Para la formación de las imágenes es necesario capturar los electrones secundarios con el detector adecuado para ello.

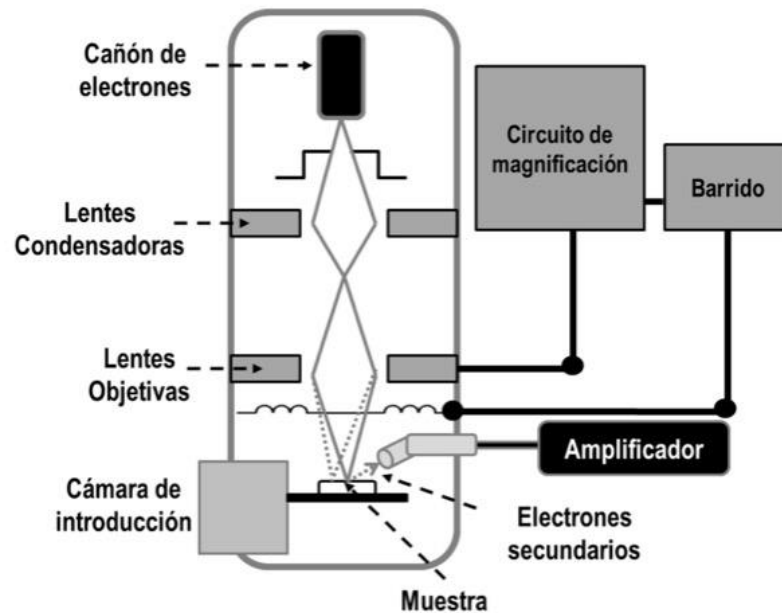


Figura A. 4. Diagrama esquemático de un sistema SEM y sus principales elementos.

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, conocida como EDS, es una técnica que proporciona la composición química de los compuestos. Esta técnica de caracterización de materiales por lo general está incorporada a un microscopio SEM y funciona como un aditamento. El proceso de interacción de los electrones con la materia da como resultado la composición de las películas a estudiar. En la figura A.5, se presenta un diagrama esquemático de las posibles interacciones de los electrones con la superficie de la película.

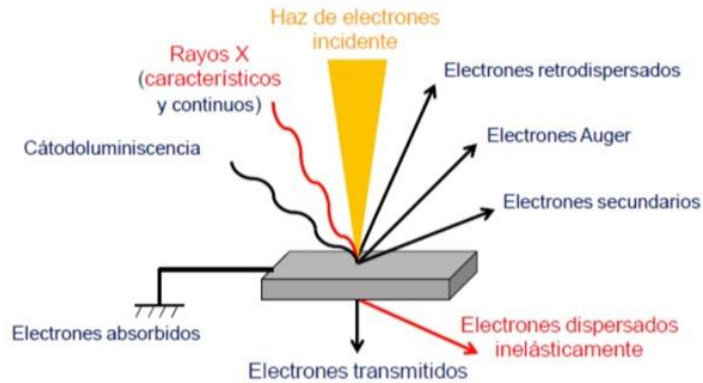


Figura A 5. Diagrama esquemático de posibles interacciones de los electrones con la superficie de la muestra.

Cuando se bombardea un semiconductor con un haz de electrones, estos son capaces de arrancar electrones de los orbitales más internos del átomo con los que el haz llegue a interactuar. Esta interacción produce que el átomo quede ionizado y en algún momento un electrón de una capa más externa sea liberado del átomo generando un hueco en el orbital, el cual es ocupado por un segundo electrón de una capa interna que haya termalizado. Cuando esto ocurre el átomo emite energía para volver a su estado base, lo cual se lleva a cabo a la longitud de onda de rayos X. Un detector es capaz de discernir el tipo de rayo X según el orbital del átomo que lo emite, por lo cual, cada elemento tiene una longitud de onda característico y puede ser identificado con exactitud.

Cuando un haz de electrones incide en un cristal a un ángulo ligeramente mayor que el ángulo de Bragg penetra más profundo en el material que el haz incidente a un ángulo ligeramente menor que el ángulo de Bragg. La penetración de los electrones en el material es afectada por dispersiones inelásticas de electrones por los átomos del material. Ya que la intensidad de los electrones retrodispersados es proporcional al grado de dispersiones inelásticas, la intensidad de los electrones retrodispersados, provocan un cambio en el ángulo de Bragg. Resultando en una línea de contraste que corresponde a un conjunto de planos cristalinos. En consecuencia, si el haz incidente, se escanea en ángulo en dos direcciones en forma secuencial, aparecen varios pares de líneas paralelas denominadas patrón de canalización (ECP) de electrones. Estas líneas corresponden a planos de la red cristalina que conforma al material.

El microscopio de fuerza atómica (AFM), se basa en la fuerza que es percibida por una punta flexible, denominada cantiléver, cuando esta se aproxima de forma oscilante a la superficie de una muestra. Debido a este fenómeno se puede obtener una imagen de la topografía en la superficie de la muestra. En la figura A.6 se ilustra el diagrama esquemático de un microscopio de fuerza atómica, así como también las partes principales del microscopio, donde 1) posicionador, 2) cantiléver, 3) Punta de interacción, 4) láser, 5) fotodetector y 6) película a estudiar. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra provoca que el brazo tenga una deflexión debido a las fuerzas intermoleculares. Esta deflexión se mide mediante la reflexión de haz de un láser en la parte superior del cantiléver que posteriormente es registrado por el detector. Las fuerzas interatómicas que contribuyen a la deflexión del cantiléver son fuerzas de Van der Waals. En este trabajo se utilizó el modo

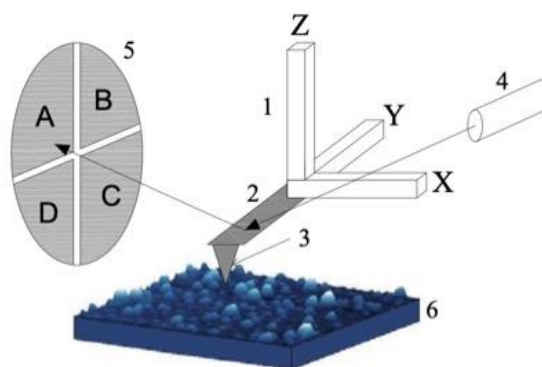


Figura A. 6. Esquema de Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

contacto para la medición de las películas, ya que en este modo nos permite medir la topografía de la muestra deslizando la punta sobre la superficie de la muestra

Difracción de Rayos X.

Esta técnica de caracterización estructural permite medir, de una manera rápida y no destructiva, la periodicidad de planos de la red cristalina, por tanto, valores de las constantes de red de la celda unitaria. También se puede obtener información sobre variaciones en la orientación de los granos de un policristal y de la composición del material.

La descripción mas simple, y a la vez útil de la difracción de rayos X por un cristal se basa en las observaciones de Bragg: un haz de rayos X, incidente sobre una red cristalina tridimensional, será difractado cuando el ángulo de incidencia cumpla la condición de Bragg, expresada como:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (A. 2)$$

Donde n es el orden de la difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia entre los planos difractantes (hkl) y θ el ángulo de incidencia y 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.

La figura A.7 muestra un esquema de un difractómetro de rayos X. Básicamente consta de los siguientes elementos:

- Un tubo de rayos X, que en su interior contiene un blanco de material metálico (generalmente cobre), que es bombardeado por un haz de electrones acelerados por un potencial eléctrico de alta intensidad, generando la emisión de rayos X. El espectro emitido posee ciertas líneas de alta intensidad, características del material utilizado como blanco y del voltaje de aceleración. En 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 Å.

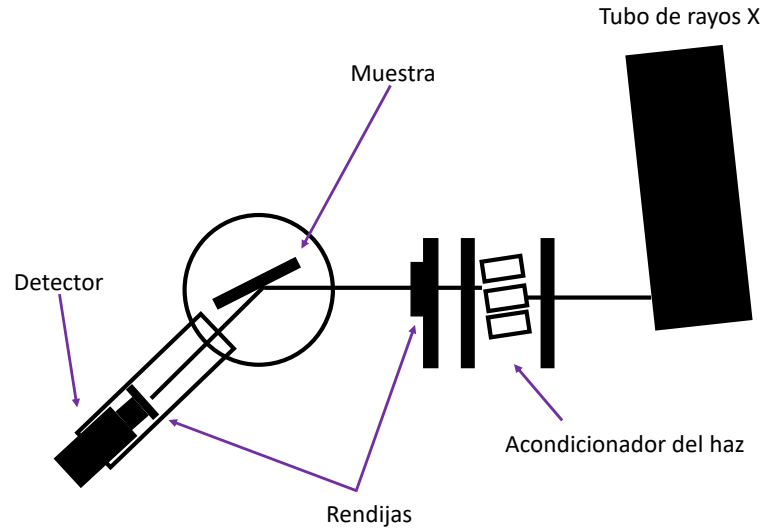


Figura A.7. Esquema de un difractómetro de rayos X.

- Un acondicionador de haz de rayos X, que elimina la divergencia angular, así como todos los componentes espectrales del haz, excepto la línea de emisión que interesa (1.54056 Å).
- El portamuestras, montado sobre un conjunto de goniómetros que permiten alinear correctamente la muestra respecto al haz incidente, así como rotarla durante la medición para poder acceder al mayor número de puntos del espacio recíproco que describen al material.
- El detector, se encarga de registrar la intensidad del haz difractado por la muestra, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS). También posee un goniómetro que permite la alineación correcta y la posibilidad de girarlo durante la medición.

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

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, se definen dos tipos de configuraciones, dependiendo de si el detector permanece fijo (ω ó *rocking curve*) o si se mueve a la vez que la muestra ($\theta/2\theta$), y que se describen a continuación.

- Medidas con el detector fijo (*rocking curve*). En este tipo de medición, la muestra gira alrededor del ángulo de Bragg de la reflexión determinada, manteniendo el detector (sin rendija) y fijo en la posición que da la máxima intensidad difractada. A este tipo de medición se le denomina tradicionalmente *rocking curve*, en la figura A.8 se representa una muestra de composición uniforme, pero que contiene dos regiones cristalinas (1 y 2) ligeramente desorientados entre sí. Inicialmente el sistema está alineado de tal 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 inclinar la muestra, de la forma indicada en la figura A.8 dejará de existir 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 película van formando el ángulo de Bragg a medida que se va inclinando la muestra. La información se recoge en el valor de la anchura a media altura (*full width at half maximum*, FWHM) de las reflexiones que aparecen en el difractograma.
- Mientras más ancho sea el pico, mayor desorientación existe. Esta configuración de medición es muy útil en materiales como el GaN, donde el grado de desorientación de los microcristales, determina la calidad cristalina.

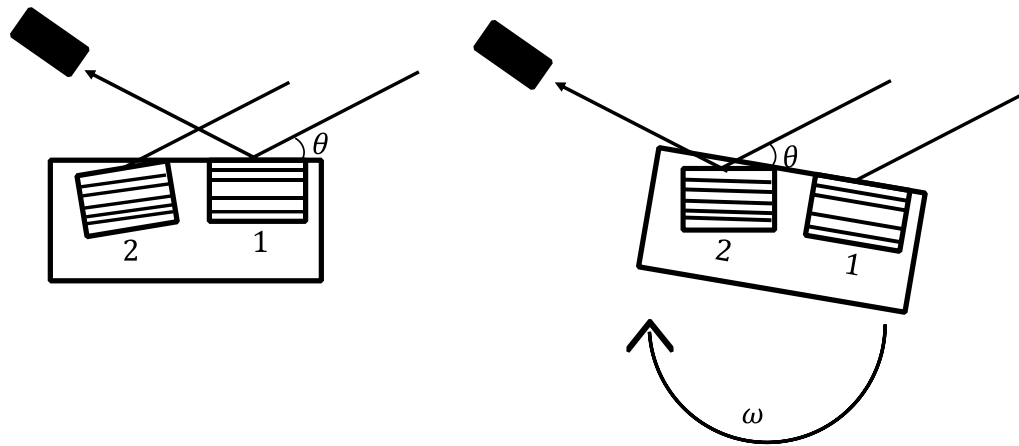


Figura A.8. Esquema de una medición rocking curve.

Si los planos difractantes son perpendiculares a la dirección de crecimiento de la epicapas se habla de reflexiones simétricas (como lo es la (0002) en el GaN), y si no, se determinan reflexiones asimétricas. El ancho 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.

Caracterización óptica por: Elipsometría, Raman, Reflectividad UV-Vis, Fotoluminiscencia, Catodoluminiscencia y Fotorreflectancia.

La Elipsometría es una técnica para realizar mediciones de espesores e índice de refracción de películas delgadas [36]. Esta técnica se basa en la medida de los cambios de estado de polarización de un haz de luz cuando se refleja en la superficie bajo análisis.

En la Figura A.9 se muestra el principio de operación de un elipsómetro. El láser envía un haz de luz monocromático no polarizado, cuando este haz incide en el polarizador, la reflexión total interna solo permite la salida de luz polarizada linealmente. El compensador cambia la luz linealmente polarizada por luz polarizada elípticamente. Los ángulos de P (polarizador) y C (compensador) pueden ajustarse a cualquier estado de polarización variando de lineal a circular. La luz elípticamente polarizada se refleja en la muestra y se

convierte en una luz polarizada linealmente, este haz pasa a través de un analizador, que es similar al polarizador, y el ángulo de A es ajustado para la salida mínima del fotodetector.

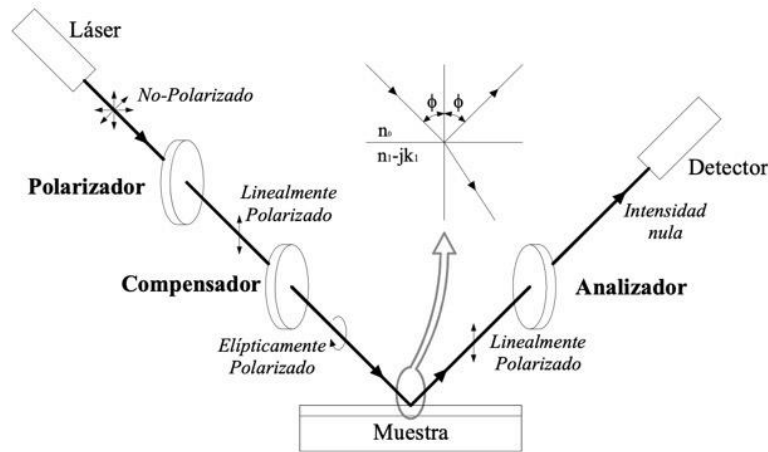


Figura A.9. Diagrama esquemático de un elipsómetro.

Una vez terminado el crecimiento se midió el grosor e índice de refracción de las películas mediante el elipsómetro. Finalmente, los datos tomados tanto del analizador como del polarizador son procesados mediante un programa que automáticamente proporciona los valores tanto del espesor como del índice de refracción de las muestras medias.

La espectroscopia Raman es un fenómeno de dispersión inelástica de la luz. Esta técnica se basa en el efecto que tiene la luz cuando interacciona con los enlaces en una molécula, el fotón incidente excita a los electrones hasta un estado virtual, la transición posterior del electrón hasta un nivel electrónico fundamental da lugar a la emisión de un fotón (el cual se denomina dispersado). Dicha dispersión puede ser elástica o inelástica según el nivel de vibración de partida y de llegada en el nivel fundamental. La mayor parte de la luz es elásticamente dispersada, dando lugar a la denominada dispersión Rayleigh (sin cambio en la longitud de onda de los fotones). Por otra parte, algunos fotones intercambian energía con la muestra y son dispersados inelásticamente (con un cambio en su longitud de onda), lo cual indica la pérdida o ganancia de energía, a esto se le denomina dispersión Raman.

El proceso de dispersión se describe en la figura A.10, donde la dispersión inelástica, tiene lugar cuando los fotones emitidos tienen energía diferente a los fotones incidentes, la diferencia de energía corresponde a una transición entre dos estados vibracionales de la molécula. Las dispersiones Raman pueden ser de dos tipos:

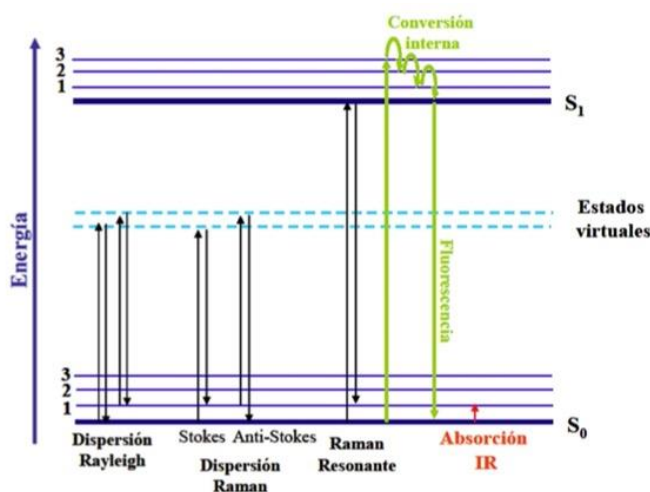


Figura A.10. esquema de dispersión Rayleigh.

- Raman Stokes, son generadas cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente, se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental.
- Raman Anti-Stokes, se producen cuando la energía del fotón dispersado es superior al incidente, se produce generalmente en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman.

Cuando la luz incide sobre un material, puede sufrir 3 fenómenos, reflexión, absorción o transmisión, cada uno de estos fenómenos depende de la naturaleza del material, el análisis de estos fenómenos proporciona información de las propiedades ópticas del material. En Reflectancia (R) se hace incidir un haz de luz con un cierto ángulo de incidencia y se mide la potencia reflejada por la muestra en el ángulo de reflexión en función de la longitud de onda es un método de análisis no destructivo, la Reflectancia esta definida como:

$$R(\lambda) = \frac{P_r}{P_i} \quad (\text{A. 3})$$

Donde R es la Reflectancia P_i es la potencia de haz incidencia y P_r la potencia del haz reflejado.

La fotoluminiscencia es la emisión de fotones generados por un material que se encuentra bajo una excitación óptica, es una técnica de caracterización no destructiva. En esta técnica se hace incidir un haz de luz sobre una muestra y se produce un fenómeno llamada foto-excitación. La fuente de luz puede ser una lámpara o un láser, para el espectro de emisión, generalmente se utiliza un monocromador. En la figura A.11 a) se muestra un diagrama de un sistema de fotoluminiscencia.

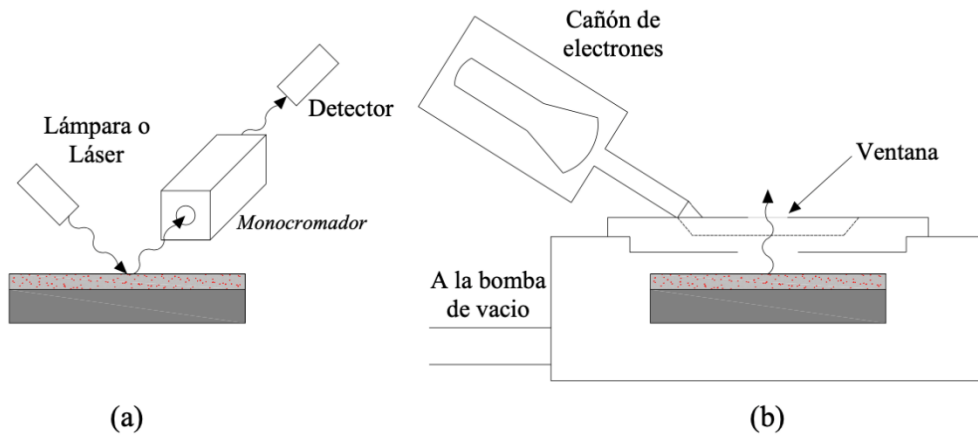


Figura A.11. Diagrama esquemático de un sistema de a) fotoluminiscencia y b) cátodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL) es la emisión de fotones generados por un material que se encuentra bajo una excitación de electrones. La medición de CL se puede realizar en un sistema que cuente con un cañón de electrones, una cámara de vacío y una ventana óptica como se muestra en la figura A.11 b). A la cual se le acoplará (empleando generalmente fibra óptica) también un sistema monocromador y un detector tal como en el caso de la fotoluminiscencia.

La fotorreflectancia (PR) es una técnica de modulación del campo eléctrico superficial en la interfaz por generación de pares electrón-hueco. Cuando un semiconductor es expuesto a condiciones ambientales, la superficie del semiconductor reacciona químicamente y se forma una capa de óxidos, dicha capa puede absorber átomos o moléculas del ambiente generando un conjunto de estados electrónicos localizados o trampas superficiales, estas trampas superficiales, crean una región de carga espacial responsables de la existencia de un campo eléctrico intrínseco y estados dentro de la banda prohibida, similar a como lo hacen las impurezas, pero localizados especialmente en la superficie generando así una densidad de estados superficiales que son ocupados por electrones del interior del cristal. Debido a la presencia de electrones en los estados superficiales se crea una barrera de potencial para los otros electrones que llegan a la superficie, esto hace que las bandas de conducción y de valencia se curven cerca de la superficie. La presencia de una alta densidad de estados superficiales hace que se modifique el nivel de fermi para mantenerlo constante en la interfase semiconductor–aire, acercándolo a energías mayores (para semiconductores tipo-n) y a energías menores (para semiconductores tipo-p).

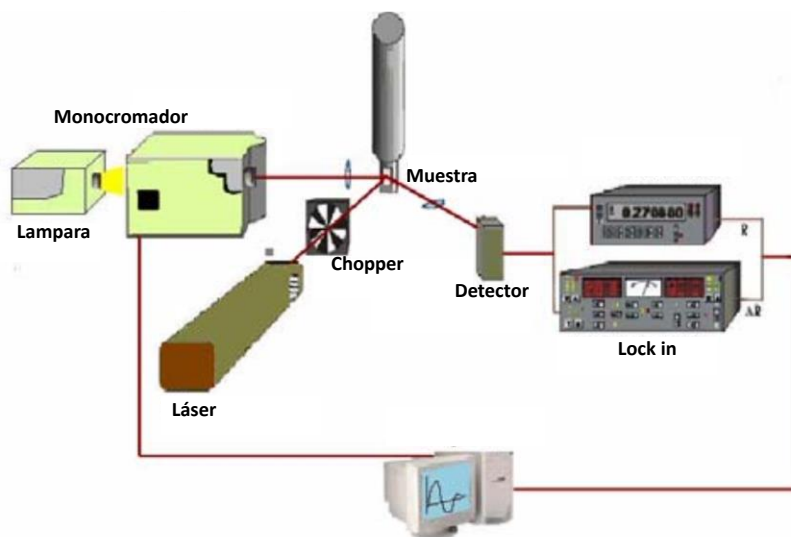


Figura A.12. Esquema de un equipo de Fotorreflectancia.

En la figura A.12 se muestra un esquema de un equipo típico de fotorreflectancia, la luz de una lámpara se hace pasar a través de un monocromador, el haz resultante es polarizado y dirigido hacia la muestra en donde es reflejada y posteriormente es registrada

por un detector. El modulador del campo eléctrico superficial es el láser, a través de la creación de pares electro-hueco.

Caracterización eléctrica por efecto Hall.

El efecto Hall es utilizado para distinguir la conductividad eléctrica de un semiconductor: ya sea tipo n o tipo p. También para medir la concentración de cargas mayoritarias y su movilidad en un semiconductor. Las mediciones por efecto Hall proporciona también la resistencia de hoja r_s y el coeficiente Hall R_H . Suponiendo que las propiedades de transporte son uniformes en todo el espesor de la película d , la resistividad de la capa ρ , concentración de portadores n (p) y movilidad μ_n (μ_p) están relacionados con los parámetros medidos experimentalmente mediante las siguientes relaciones:

$$\rho = r_s d \quad (A. 4)$$

$$n, p = \frac{r_H}{e R_H(n, p)} \quad (A. 5)$$

$$\mu_n, \mu_p = \frac{R_H(n, p)}{r_H \rho(n, p)} \quad (A. 6)$$

Donde e es la carga del electrón, r_H es el factor de scattering de Hall, que depende de los mecanismos de dispersión de los portadores y varía entre 1 y 2, aunque generalmente y como primera aproximación se toma igual a la unidad.

En la medición por efecto Hall se emplea la geometría de Van der Pauw. Algunas geometrías se muestran en la figura A.13 en donde se muestra que se puede medir la resistividad específica de una película plana de forma arbitraria si se cumplen las siguientes condiciones:

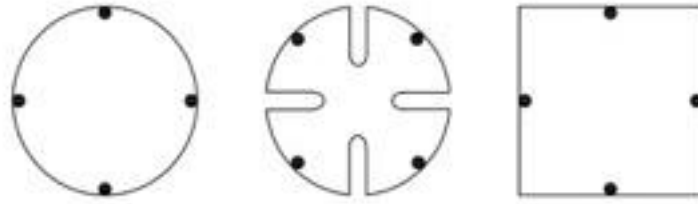


Figura A.13. Geometrías de Van der Pauw.

- Los contactos están en la circunferencia de la muestra.
- Los contactos son lo suficientemente pequeños.
- La muestra debe ser uniformemente gruesa.
- La muestra no debe contener agujeros aislados.

Las mediciones de efecto Hall de esta tesis han sido realizadas utilizando una configuración de Van der Pauw, evaporando contactos metálicos con un comportamiento óhmico en las esquinas de muestras cuadradas de un tamaño aproximado 1 X 1 cm. Los metales empleados para los contactos para la película de GaN tipo-n dopada con Si fueron una bicapa de Ni/Au con un espesor de 30 nm en cada capa.

Procesamiento por fotolitografía

La fotolitografía, es una técnica que permite transferir patrones de formas geométricas sobre la superficie de una película fotosensible (depositada previamente sobre el semiconductor a procesar) empleando una mascarilla. Es una de las técnicas de microfabricación por excelencia en el desarrollo de dispositivos semiconductores. El proceso se inicia depositando una resina fotosensible sobre la superficie de la película semiconductor. Para ello se utiliza un spinner, en el cual se hace girar la muestra para el depósito de la resina a altas velocidades (3000 rpm) angulares para formar una película de resina homogénea. Posteriormente se coloca sobre la muestra una máscara con el diseño deseado y se expone luz ultravioleta un tiempo determinado por las propiedades de la resina. La interacción con la luz UV genera un cambio químico en la resina expuesta. Finalmente, un proceso de revelado permite descubrir de resina las partes expuestas. En el caso de resinas positivas o la parte no expuesta en resinas negativas. En la figura A.14 se muestra una fotografía del sistema de fotolitografía disponible en el Departamento de Física de Cinvestav, además se muestra de forma resumida el proceso de fotolitografía

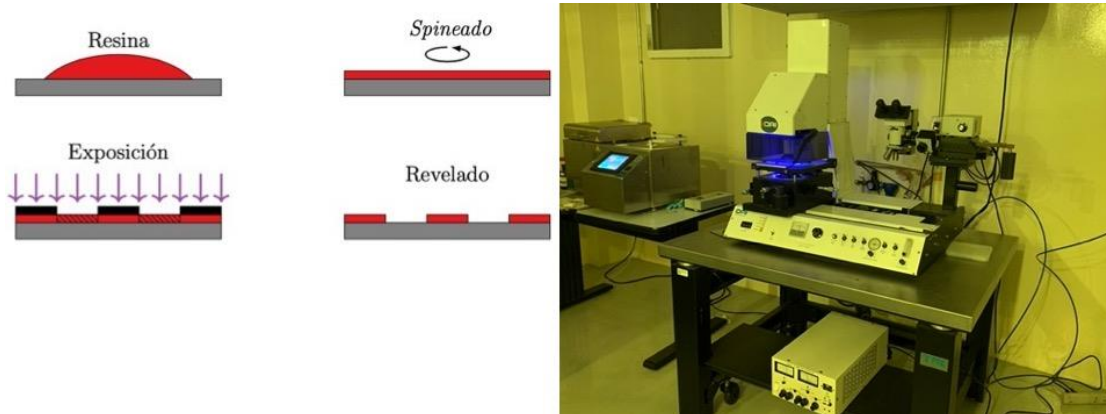


Figura A. 14. Procesos de fotolitografía y sistema de fotolitografía.