



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Estudio de la incorporación de indio en
estructuras de pozos cuánticos de materiales
III-N por epitaxia de haces moleculares**

Tesis que presenta

Jorge Iván Hernández Martínez

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Máximo López López**

Ciudad de México

Noviembre, 2022

ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE INDIO EN ESTRUCTURAS DE
POZOS CUÁNTICOS DE MATERIALES III-N POR EPITAXIA DE
HACES MOLECULARES

JORGE IVÁN HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

ASESOR: MÁXIMO LÓPEZ LÓPEZ

AUTOR

FECHA

FIRMA

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas involucradas en mi desarrollo como persona y como estudiante a lo largo de mi vida, que con su merito y esfuerzo pude llegar a completar esta etapa de mi vida. En especial quisiera agradecer a:

- A mis Padres y a Sandra Juárez que fueron el principal cimiento para la construcción de mi vida profesional y ayudarme a ser la persona que soy ahora.
- Se agradece al Dr. Máximo López López, por haber propuesto el tema, y dirigido este trabajo, así como permitirme formar parte de un excelente grupo de trabajo.
- Al Dr. Sergio Tómas y el Dr. Jaime Santoyo por aceptar revisar mi trabajo.
- Se agradece el apoyo técnico del Dr. Ángel Guillen, Dr. Rogelio Frago, Dr. Ciro Falcony y al Dr. Yuriy Koudriavtsev por su apoyo brindado durante la caracterización de mis muestras.
- Al Dr. Salvador Gallardo y la Dr. Yenny Casallas, por compartir sus consejos y observaciones durante mi trabajo de investigación.
- Agradezco a mis amigos del laboratorio de MBE, Raúl, Rubén, Ángel, Mario, Horacio, Fernando por su apoyo en el laboratorio, y esos buenos momentos que tuvimos.

- A Mariana del Castillo, así como a la coordinación de física, por su apoyo durante toda la maestría.
- Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por la gran calidad de posgrado que me brindó.
- A mis profesores que estuvieron involucrados en mi desarrollo como estudiante.
- Se agradece al CONACYT por la beca proporcionada durante la maestría.

¡GRACIAS A TODOS!

Resumen

La energía de banda prohibida (bandgap) de los materiales semiconductores III-N se puede variar en un amplio rango de energía (0.7-6.2 eV) cambiando las concentraciones de Ga, In y Al en aleaciones del tipo AlGaInN. Además, heteroestructuras de este tipo en forma de pozos cuánticos emiten luz de manera muy eficiente [(Camacho-Reynoso et al., 2022)]. Sin embargo, el mecanismo de incorporación de los átomos de indio en aleaciones III-N es todavía poco conocido. Por ello, en este trabajo se estudia la incorporación de In en heteroestructuras de pozos cuánticos de $In_xGa_{1-x}N$ e $In_xAl_{1-x}N$ incrustados en barreras de Ga(Al)N crecidas por epitaxia de haces moleculares (MBE) sobre sustratos de Si(111). Los sustratos de Si fueron limpiados por el método Ishizaka-Shiraki [(Ishizaka and Shiraki, 1986)] y luego introducidos en el sistema MBE. Para obtener una buena calidad en la interfaz entre el sustrato de Si y los materiales III-N, se usó una capa colchón (buffer) de AlN para reducir las diferencias térmicas y de parámetros red con el Si, esta capa de AlN también previene la formación de una capa amorfa de SiN en la interfaz. Se estudió el efecto en la concentración de indio en los QW de InGaN e InAlN al variar la temperatura de crecimiento. En el caso de las heteroestructuras de InAlN también se investigaron los cambios en concentración de In para tres técnicas epitaxiales: MBE convencional, Epitaxia por Migración Aumentada (MEE) y Epitaxia por Modulación del Metal (MME). La concentración de In en las muestras se obtuvo por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). Las propiedades estructurales se estudiaron por difracción de rayos X (XRD), microscopía de electrones secundarios (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Las propiedades ópticas de las muestras se evaluaron mediante espectroscopía por fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

Abstract

The bandgap energy of III-N materials can be varied over a wide energy range (0.7-6.2 eV) by introducing indium atoms to form semiconductor alloys of the type AlGaInN. Furthermore, in the form of quantum wells (QW), III-N alloys emit light very efficiently [(Camacho-Reynoso et al., 2022)]. However, the mechanism of incorporation of indium atoms in III-N materials is still poorly understood. For this reason, in this work we studied the indium incorporation in $In_xGa_{1-x}N$ and $In_xAl_{1-x}N$ QW's heterostructures embedded in Ga(Al)N barriers grown by molecular beam epitaxy (MBE) on Si(111) substrates. The Si substrates were cleaned by the Ishizaka-Shiraki method [(Ishizaka and Shiraki, 1986)] and then introduced into de MBE system. In order to obtain high-quality III-N epilayers on Si substrates, an AlN buffer layer was used to reduce the lattice and thermal mismatch with Si, this AlN buffer also prevents the formation of an amorphous SiN layer at the interface. We studied the effect of varying the growth temperature on the concentration of indium in the InGaN and InAlN QW's. For the case of the InAlN heterostructures, the In concentration was also investigated for three epitaxial techniques: conventional MBE, migration enhanced epitaxy (MEE) and metal modulated epitaxy (MME). The In concentration in the samples was obtained by secondary ion mass spectrometry (SIMS). The structural properties were studied by x-ray diffraction (XRD), secondary electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The optical properties of the nanostructures were evaluated by photoluminescence and cathodoluminescence spectroscopy.

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de Tablas	XIII
1. Introducción	1
2. Fundamentos	5
2.1. Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) . . .	5
2.1.1. Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)	6
2.1.2. Mecanismos de Crecimiento por MBE	8
2.1.3. Crecimiento de compuestos III-N por MBE	9
2.1.4. Descripción equipo MBE utilizado	10
2.2. Técnicas de crecimiento por MBE	11
2.3. Incorporación de Indio en Heteroestructuras III-N	12
3. Desarrollo Experimental	15
3.1. Lavado Químico	15
3.2. Diseño de Heteroestructuras	17
3.2.1. Heteroestructura GaN/InGaN	18
3.2.2. Heteroestructura AlN/InAlN	20
3.2.2.1. Capa de AlN	20
3.2.2.2. Pozos cuánticos de InAlN	21
3.3. Crecimiento de heteroestructuras sobre Silicio (111)	27
3.3.1. Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MBE convencional	29
3.3.2. Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MEE	30

3.3.3.	Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MME	32
4.	Resultados y Discusión	33
4.1.	Caracterización de Heteroestructuras GaN/InGaN	33
4.1.1.	Análisis RHEED	33
4.1.2.	Caracterizaciones Morfológicas	37
4.1.2.1.	Microscopía óptica	37
4.1.2.2.	SEM Superficial y Transversal	38
4.1.2.3.	AFM	40
4.1.3.	Caracterizaciones químicas y calidad cristalina	41
4.1.3.1.	Caracterización EDS, SIMS	41
4.1.3.2.	Caracterización XRD	43
4.1.4.	Propiedades ópticas	45
4.1.4.1.	Caracterización óptica por Fotoluminiscencia	45
4.2.	Caracterización de Heteroestructuras AlN/InAlN	49
4.2.1.	Análisis RHEED	49
4.2.2.	Caracterizaciones Morfológicas	52
4.2.2.1.	Microscopía óptica	52
4.2.2.2.	SEM Superficial y Transversal	53
4.2.2.3.	AFM	58
4.2.3.	Caracterizaciones químicas y calidad cristalina	59
4.2.3.1.	Caracterización EDS, SIMS	59
4.2.3.2.	Caracterización XRD	63
4.2.4.	Propiedades ópticas	72
4.2.4.1.	Caracterización óptica por cátodoluminiscencia	72
5.	Conclusiones y trabajo a futuro	75
	Referencias	81

Índice de figuras

1.1. Band Gap de diferentes materiales III-N vs constante de red (Shih et al., 2022)	1
1.2. Estructuras más comunes de compuestos III-N a) Estructura Wurtzita (hexagonal) b)Zinc- blenda (cúbica).	2
2.1. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas sobre sustrato: a) Volmer-Weber b)Frank-van der Merwe c) Stranski-Krastanov (Fornari et al., 2018)	9
3.1. Heteroestructura general deseada.	18
3.2. Heteroestructura con QW de InGaN teórica esperada.	19
3.3. Heteroestructura con pozos cuánticos de InAlN con barreras de AlN teórica esperada.	21
3.4. Heteroestructura de pozos cuánticos de InAlN y barreras de AlN teórica esperada por método MEE.	23
3.5. Secuencias de apertura de obturadores por método MEE durante el crecimiento de a) Barrera b) QW1 c)QW2 d) QW3	25
3.6. Secuencias de apertura de obturadores por método MME durante el crecimiento de a) Barrera b) QW1 c)QW2 d) QW3	26
3.7. Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas del crecimiento de heteroestructura GaN/InGaN por técnica de MBE convencional.	28

3.8.	Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas del crecimiento de heteroestructuras AlN/InAlN por técnica de MBE convencional.	30
3.9.	Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas de crecimiento de heteroestructuras por las técnicas de MEE y MME	31
4.1.	Patrón de difracción RHEED de heteroestructuras GaN/InGaN	33
4.2.	Análisis de los patrones RHEED de los primeros segundos de depósito de la capa de Al a) separación entre spots RHEED en el tiempo b) cambio de intensidad de patrón RHEED en el tiempo	35
4.3.	Modelo de crecimiento relacionado con la variación en la intensidad en patrón RHEED.	36
4.4.	Análisis RHEED Capa GaN	36
4.5.	Fotografías tomadas con microscopio óptico de la superficie de las películas de GaN/InGaN crecidas a una temperatura de: a) $500^{\circ}C$ b) $550^{\circ}C$	38
4.6.	Micrografías SEM superficial de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato.	38
4.7.	Micrografías SEM transversal de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato.	39
4.8.	Mediciones de la superficie por AFM para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas.	40
4.9.	Mediciones EDS a 10 kV para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a)Muestra 674 crecida a $500^{\circ}C$ b)Muestra 675 crecida a $550^{\circ}C$	41
4.10.	Perfiles SIMS para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a)Muestra 674 crecida a $500^{\circ}C$ b)Muestra 675 crecida a $550^{\circ}C$. Las líneas verticales indican la posición de pozos cuánticos	42
4.11.	Difractogramas XRD para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a)Muestra 674 crecida a $500^{\circ}C$ b)Muestra 674 crecida a $550^{\circ}C$	44

4.12. Difractogramas XRD de capas de InGaN de diferente concentración molar (0.01 a 0.36), crecidas sobre buffer de GaN por MBE (Shen et al., 2000)	45
4.13. Espectros de fotoluminiscencia para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a)Muestra 674 crecida a 500°C b)Muestra 674 crecida a 550°C	46
4.14. Análisis de PL con Ley de Vegard usando datos de SIMS de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato	47
4.15. Patrones de difracción RHEED de heteroestructuras AlN/InAlN crecidas por MBE, MEE y MME a diferentes temperaturas.	49
4.16. Análisis RHEED en primeros segundos de capa AlN a)cambio de separación entre spots en el tiempo b)cambio de intensidad de patrón RHEED en el tiempo.	51
4.17. Fotografías tomadas con microscopio óptico de la superficie de las películas de AlN/InAlN por la técnica de MBE convencional con una temperatura de sustrato de: a) 650°C b) 600°C c)550°C ; por la técnica de MEE a una temperatura de: d) 500°C e) 450°C; por la técnica de MME con temperatura de f) 450°C. (Nota: El cambio en el color se debe al polarizador usado en el microscopio para mejorar la visibilidad de la superficie)	52
4.18. Micrografías SEM superficial de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados.	54
4.19. Micrografías SEM transversal de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados	56
4.20. Espesores obtenidos por Micrografías SEM transversal de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados.	57
4.21. Imágenes AFM con su respectiva rugosidad media en un barrido de un área de $1\mu m^2$ organizadas de acuerdo a la temperatura del crecimiento y su método de epitaxia correspondiente.	58

4.22. Rugosidad de las muestras de AlN/InAlN en función de la temperatura del sustrato y del modo de epitaxia utilizado.	59
4.23. Mediciones EDS a 20kV para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.	60
4.24. Perfiles SIMS para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.	62
4.25. Difractogramas XRD para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.	64
4.26. Difractogramas XRD alrededor de pico de AlN(002). La línea en color rojo es un ajuste teórico sobre los datos experimentales de reflexiones de una capa coherente de 80 celdas unitarias(≈ 39 nm) de espesor.	66
4.27. Deconvolución de difractograma XRD para muestra por MEE a $450^{\circ}C$ asociado a $In_xAl_{1-x}N$	67
4.28. Deconvolución de difractograma XRD para muestra por MME a $450^{\circ}C$ asociado a $In_xAl_{1-x}N$	70
4.29. Cambio del parámetro de red c ($d_{hkl}=c/2$ para AlN(002)) como función del número de celdas unitarias.	71
4.30. Difractogramas XRD alrededor de pico de AlN(002). La línea en color azul corresponde a un ajuste teórico sobre los datos experimentales de reflexiones de una capa coherente de 50 celdas unitarias (≈ 24.8 nm) de espesor, considerando el gradiente de composición de la Figura 4.29.	71
4.31. Perfil de SIMS de muestra por MME donde se muestra en color amarillo la capa coherente del último pozo que produce los patrones de interferencia en la Figura 4.30	72
4.32. Espectros de cátodoluminiscencia para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.	73
4.33. Gráfico de concentración molar x (In) VS energía de banda prohibida para distintos parámetros de bowing.	74

Índice de Tablas

3.1. Parámetros de crecimiento para AlN por MBE (Zambrano (2022))	19
3.2. Condiciones de crecimiento para buffer GaN (Zambrano (2022))	20
3.3. Parámetros utilizados para Barreras en Heteroestructuras GaN/InGaN	20
3.4. Parámetros usados en los Pozos (QW) para las diferentes muestras crecidas de GaN/InGaN	20
3.5. Diferentes condiciones de crecimiento para buscar optimizar la capa de AlN.	21
3.6. Parámetros utilizados para las barreras en las tres primeras muestras por MBE convencional	22
3.7. Parámetros usados en los Pozos (QW) para las diferentes muestras crecidas por MBE convencional	23
3.8. Parámetros usados en las barreras para las diferentes muestras crecidas por MEE	24
3.9. Parámetros usados en los QW para las diferentes muestras crecidas por MEE	24
3.10. Secuencia de apertura de celdas en barrera y en QW por MEE	24
3.11. Secuencia de apertura de celdas en barrera y en QW por MME	25
3.12. Parámetros usados en las barreras para muestra crecida por MME	27
3.13. Parámetros utilizados en QW para muestra por MME	27
4.1. Parámetros de red y energía de gap de los nitruros del grupo III a temperatura ambiente (Gil, 1998)	37

4.2.	Composición química de las películas a diferentes temperaturas de GaN/InGaN medidas por EDS.	41
4.3.	Concentraciones molares de In en muestras InGaN crecidas a diferente temperatura.	43
4.4.	Composición química de las heteroestructuras AlN/InAlN, para diferentes métodos de crecimiento epitaxial y las diferentes temperaturas utilizadas	61
4.5.	Concentraciones de In para cada pozo cuántico, para las diferentes técnicas y sus temperaturas de crecimiento.	63
4.6.	Distancias interplanares y parámetros de red obtenidos usando los resultados de XRD para la muestra por MEE.	68
4.7.	Concentraciones molares de In con diferentes valores de parámetro de bowing para los picos alrededor de AlN(002) de difractograma de XRD.	69

Capítulo 1

Introducción

Los materiales del tipo III-N poseen gran número de propiedades que no tienen otros semiconductores, lo que los hace un área activa de investigación y desarrollo científico actual. Entre las capacidades únicas de los materiales III-N se encuentran un alto voltaje de ruptura dieléctrica y un ancho de banda prohibida directa que se extiende desde el infrarrojo con el InN (0.7 eV) hasta el ultravioleta con el GaN (3.4 eV) o incluso hasta el ultra violeta profundo con el AlN (6.2 eV) (ver Figura 1.1).

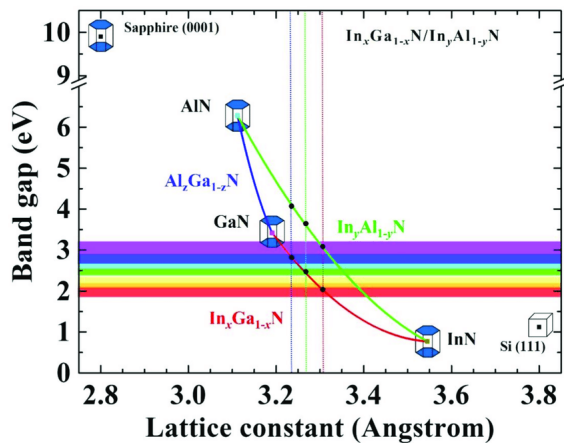


Figura 1.1: Band Gap de diferentes materiales III-N vs constante de red (Shih et al., 2022)

Claramente se puede cubrir por completo el espectro de luz visible, por lo tanto, pozos cuánticos de aleaciones III-N como InGaN son ampliamente utilizados en estos días en diodos emisores de luz comerciales (LED's)(Shih et al., 2022). Así como su utilización en transistores de alta potencia, o aplicaciones en el área fotovoltaica, ya que cubre gran parte del espectro solar.

Entre otras cualidades de estos materiales semiconductores, está la alta estabilidad térmica y química, incluso en ambiente corrosivos, cualidades que se derivan de la elevada energía de enlace entre el nitrógeno y los metales como el Ga, Al e In.

Los nitruros del grupo III pueden cristalizar en tres tipos de estructuras cristalinas: wurtzita (hexagonal compacto), zinc-blenda (cúbico) y rocksalt (con estructura de cloruro sódico). Las dos primeras son las más comunes, siendo la estructura wurtzita la más estable a temperatura ambiente, mientras que la zinc-blenda es metaestable.

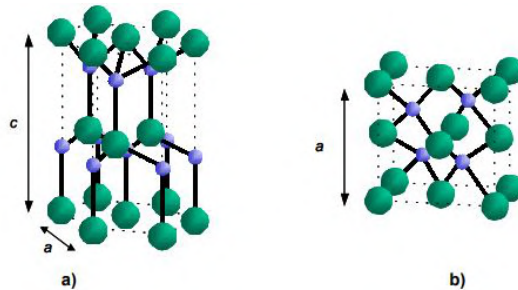


Figura 1.2: Estructuras más comunes de compuestos III-N a) Estructura Wurtzita (hexagonal) b)Zinc- blenda (cúbica).

A pesar de las muchas ventajas que tienen estos semiconductores, uno de los principales problemas de los materiales III-N reside en la falta de sustratos económicos de alta calidad cristalina, que ofrezcan un buen acople de red que puedan servir para realizar un crecimiento epitaxial. En la actualidad los sustratos con mejor resultado para un crecimiento epitaxial de estos materiales son el Zafiro y el Carburo de Silicio, pero el alto costo de estos sustratos limita sus aplicaciones. Por lo que existe un gran interés

en el crecimiento sobre sustratos más económicos como el Si.

Los materiales III-N sobre silicio ofrecen un potencial atractivo para su manufactura por su costo-beneficio. Ya se tienen reportado crecimientos de alta calidad sobre sustratos de Si (Takeuchi et al., 1991), así como LED'S y detectores UV (Osinsky et al., 1998).

Las grandes complicaciones de crecer compuestos III-N de forma epitaxial sobre Si son varias, una de ellas es la fuerte tendencia de formación de Nitruro de Silicio (Si_3N_4) que es amorfo y se puede generar en la interfaz evitando así tener una buena epitaxia. Además en el caso del GaN sobre silicio se presenta una gran desacople en las constantes de red (19 %) y una diferencia en los coeficiente de expansión térmica(48 %(*Krost and Dadgar*, 2002)), lo que puede resultar en capas de GaN de baja calidad.

Para afrontar el problema de la reactividad química del Silicio en la interfaz entre el sustrato 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 (*Krost and Dadgar*, 2002).

A pesar de los retos que conlleva crecer sobre Si, es un material prometedor para el crecimiento de estructuras con incorporación de In como lo son las aleaciones $In_xAl_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$, donde se tiene reportes de estudios de estos crecimiento por distintas técnicas como MBE, MOVPE, y sputtering (*Bhuiyan et al.*, 2020).

Además, debido a la gran diferencia natural de los materiales base (InN, AlN y GaN), así como las diferentes temperaturas óptimas de crecimiento de cada uno, no se ha obtenido aún un estudio completo de la incorporación de In en todo el rango de composición de las aleaciones $In_xAl_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$. Debido a la mala calidad cristalina estas aleaciones no se comprenden lo suficiente y hay muchos puntos que no han sido aclarados a lo largo de toda la composición. De hecho específicamente en la aleación $In_xAl_{1-x}N$ es apenas conocido su comportamiento al incorporar In (*Bhuiyan et al.*, 2020), por lo que un estudio completo es necesario para poder fabricar capas de alta calidad en todo el rango de composición.

Este trabajo busca sumar más información en el estudio de estas aleaciones, que pudieran llevar a comprender mejor los efectos que tiene la temperatura de crecimiento y distintas técnicas epitaxiales en la incorporación de indio en pozos cuánticos.

La forma en que se encuentra estructurada la tesis es la siguiente:

- El capítulo 2 explica los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión más detallada de este trabajo de tesis, como por ejemplo el mecanismo de crecimiento por epitaxia por haces moleculares, así como las distintas técnicas utilizadas durante el proceso de caracterización.
- El capítulo 3 está dedicado a explicar la preparación y crecimiento epitaxial de las diferentes heteroestructuras investigadas en este trabajo.
- En el capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados obtenidos en la caracterización de las heteroestructuras de GaN/InGaN y AlN/InAlN, haciendo una comparativa entre sus resultados.
- El capítulo 5 resume las conclusiones más importantes de todo el trabajo y se comenta la posibilidad de trabajo a futuro como continuación de la investigación de esta tesis.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)

Existen diversas técnicas de crecimiento para materiales semiconductores, entre ellas se encuentra la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares o MBE, del inglés Molecular Beam Epitaxy. Esta técnica consiste en la evaporación de materiales por medio de celdas de efusión, en un ambiente de ultra alto vacío (UHV, del inglés Ultra-High Vacuum) ($\times 10^{-10}$ torr), que serán depositado sobre la superficie de un material cristalino, como puede ser Si, Arseniuro de Galio, entre otros. A presión atmosférica, la evaporación de material sería de forma descontrolada en todas direcciones, pero en el régimen de UHV el radio de choque entre partículas está en el rango de 1 metro, lo que hace posible que el material que sale de la celda tenga la forma de un haz bien definido, con una ligera dispersión. Precisamente de ahí el nombre Epitaxia por Haces Moleculares. Entre las ventajas que ofrece esta técnica, es tener un alto control de los materiales a depositar lo que permite el crecimiento de heteroestructuras y multicapas epitaxiales de semiconductores con una alta cristalinidad, con un control preciso del espesor y composición. También se tiene un control sobre los elementos circundantes al crecimiento producto del UHV y por lo mismo reduce la posibilidad de la incorporación de algún contaminante.

La técnica sigue siendo objeto de estudio, sobre todo en los últimos años con la gran demanda de semiconductores para dispositivos LED's, celdas solares, entre otros; donde cada vez se buscan materiales con las mejores propiedades que brinden una mejor eficiencia en propiedades como emisividad, potencia o de absorción.

En este capítulo se describen los principios básicos de la técnica MBE empleada en este trabajo, utilizada para sintetizar películas delgadas en estructuras de pozos cuánticos de GaN/InGaN y AlN/InAlN, así como los distintos procedimientos epitaxiales dentro del sistema MBE que se utilizaron en este trabajo.

2.1.1. Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)

El desarrollo de la técnica MBE comienza en la década 1970 con los trabajos de Alfred Y. Cho (Wang, 2012). El crecimiento por esta técnica es de forma epitaxial, lo que significa que el material que se deposita sobre un sustrato, copia la misma estructura cristalina. Es por eso que esta técnica, para poder ejecutarse de la forma adecuada, requiere de un sustrato con una buena calidad cristalina en su superficie y que sirva como precursor para poder obtener una calidad de película con una densidad de defectos cristalinos la más baja posible. El crecimiento se produce mediante interacciones de haces atómicos o moleculares que constituyen al material a crecer, con la superficie del sustrato, el cual se mantiene a una temperatura adecuada para el crecimiento.

Los flujos de haces moleculares se logran en un ambiente de UHV, donde el recorrido libre medio de las moléculas es mayor a las dimensiones de la cámara de vacío. Por lo tanto los haces moleculares no interactúan entre sí, y pueden alcanzar el sustrato. Este haz de material se genera calentando el material de forma controlada y muy precisa, hasta pasar su punto de fusión. Dependiendo de la temperatura del material, será el flujo o número de partículas por unidad de tiempo y por unidad de área que llegarán al sustrato. Adicionalmente los flujos pueden ser interrumpidos de forma rápida y controlada colocando obturadores en las salidas de la celdas de efusión.

Para poder tener las condiciones de UHV es necesario un sistema sofisticado de evacuación, basado en una serie de bombas iónicas, turbo-moleculares, criogénicas además de un criopanel al interior del reactor de crecimiento.

La velocidad de depósito típica en esta técnica puede variar dependiendo de los flujos suministrados sobre el sustrato, pero están en el orden de 0.1-1 monocapas por segundo, por lo que permite tener un control a un nivel muy preciso de hasta una monocapa atómica, con lo que abre la posibilidad de creación de heteroestructuras con espesores controlados y a la vez con superficies muy planas.

Ese nivel de control en varios parámetros, le dan a la epitaxia por haces moleculares la capacidad de desarrollar diferentes capas epitaxiales en una misma estructura, con composiciones químicas diferentes y precisas; así mismo permite la obtención de interfaces abruptas entre las diferentes capas de materiales, o permite agregar impurificaciones moduladas.

Una característica más que le da cierta ventaja a MBE sobre otras técnicas de crecimiento, es la posibilidad de realizar un análisis in-situ durante el crecimiento, con técnicas como RHEED (del inglés Reflection High Energy Diffraction), que requiere de condiciones de UHV y que por la misma razón en muchas otras técnicas no es posible utilizar.

En la técnica RHEED un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra a un ángulo de alrededor de 1° . Debido al ángulo rasante, RHEED puede brindar información relevante del crecimiento en tiempo real, como por ejemplo: la diferencia de los parámetros de red entre las interfaces de dos materiales, qué tipo de reconstrucciones superficiales se están dando e incluso el mecanismo de crecimiento que se está teniendo mientras se deposita material.

A continuación, se explican los principales mecanismos conocidos en MBE.

2.1.2. Mecanismos de Crecimiento por MBE

En la literatura se habla de tres mecanismos de crecimientos básicos de películas delgadas sobre un sustrato: Volmer-Weber, Stranski-Krastanov y Frank-van der Merwe (que llevan el nombre de sus principales precursores). Estos pueden ocurrir dependiendo de los parámetros experimentales y las diferencias entre parámetros de red entre las capas.

En el modo de crecimiento tipo Volmer-Weber, la interacción entre los átomos absorbidos es mucho más fuerte entre ellos que con la superficie del sustrato, lo que lleva a la formación de clústeres o islas tridimensionales (3D). Conforme avanza el crecimiento, las islas crecen y expanden su volumen, llenando poco a poco las capas inferiores, pero donde su altura excede el alto de una monocapa, y por tanto generando una superficie rugosa. Este modo se muestra gráficamente la Figura 2.1(a).

En el modo Frank-van der Merwe, los átomos absorbidos en la superficie tienen una interacción muy fuerte con la superficie, lo que permite la formación completa de una monocapa, antes de que la siguiente comience. Este modo también es conocido por lo mismo, como crecimiento monocapa por monocapa o crecimiento 2D. Este modo es mostrado en 2.1(b).

El último mecanismo llamado Stranski-Krastanov, es una mezcla de los otros dos mencionados. En este modo los átomos absorbidos comienzan a crecer capa por capa, hasta que un espesor crítico es alcanzado, el cual depende de propiedades físicas específicas de cada material. Entonces se produce un relajamiento de la energía elástica acumulada, resultando en la formación de islas o estructuras 3D, como se muestra gráficamente en la Figura 2.1(c)

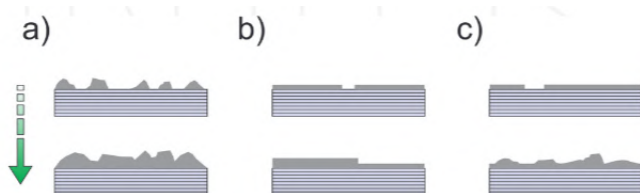


Figura 2.1: Mecanismos de crecimiento de películas delgadas sobre sustrato: a) Volmer-Weber b) Frank-van der Merwe c) Stranski-Krastanov (Fornari et al., 2018)

Cada uno de estos modos de crecimiento es importante, ya que cada uno tiene sus diferentes aplicaciones, por ejemplo, para la creación de estructuras de baja dimensionalidad como puntos cuánticos, se ha utilizado un crecimiento en forma de islas, en el que los parámetros en el modo Volmer-Weber, determinan la densidad, tamaño y distribución de las islas.

2.1.3. Crecimiento de compuestos III-N por MBE

En el caso de los crecimientos de materiales III-N, se utilizan celdas Knudsen convencionales, que calientan el metal (Al, Ga, In) hasta llevarlo a su punto de fusión, y que más tarde serán depositados sobre un sustrato. Para el caso del nitrógeno, como este es un gas inerte en su forma N_2 , es necesario producir especies reactivas de nitrógeno. Se han utilizado diversas formas para obtener nitrógeno reactivo como: el uso de amoníaco, fuente de chorros supersónicos (supersonic jet sources), resonancia de ciclotrón de electrones (ECR), fuentes de plasma por radiofrecuencia RF y fuentes de iones. Cada técnica tiene su área de estudio, pero una de las más utilizadas es la generación de especies de nitrógeno reactivas por medio de un plasma RF, muchas veces conocido como MBE asistido por plasma.

Encontrar los parámetros óptimos de crecimiento para estos compuestos es hoy en día un tema de estudio, puesto que se tienen varios factores a considerar para obtener una estructura de buena calidad para una aplicación determinada. Por ejemplo los flujos de los compuestos III con relación al flujo de N, si se quiere tener un crecimiento tipo capa por capa o 2D con una

buena coalescencia, es necesario mantenerse en un régimen estequiométrico entre ambos elementos o incluso ligeramente rico en metal. Mientras que si se quieren estudiar nanocolumnas, nanocables o estructuras verticales, es necesario depositar los materiales en un régimen rico en nitrógeno que produce un crecimiento en 3D.

La temperatura del sustrato, en donde llegan los átomos a tratar de copiar la estructura cristalina, juega un papel importante. Por ejemplo, para el crecimiento de compuestos como AlN, debido a la alta temperatura de fusión del Al (del orden de 660°C) se requiere una temperatura de sustrato sobre los 850°C para poder favorecer el desplazamiento de los átomos sobre la superficie y obtener una mejor coalescencia. Pero claramente dependiendo del compuesto, es la temperatura que se debe utilizar para su crecimiento, ya que por ejemplo para InN, la temperatura de fusión del In es de 156°C , por lo que al utilizar una temperatura muy alta, se corre el riesgo de una re-evaporación del indio sobre la superficie del sustrato, y por lo tanto tendremos una deficiencia de metal en la estequiometría entre el In y N.

2.1.4. Descripción equipo MBE utilizado

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un sistema de MBE instalado en el Cinvestav unidad Zacatenco en el departamento de Física, de la marca Riber modelo Compac 21 destinado a la investigación de crecimiento de materiales III-V y III-N. El sistema cuenta con tres cámaras de vacío conectadas secuencialmente, separadas por cortinas, y que cuentan con su propio sistema de bombas. Cada cámara tiene su propio propósito; la cámara pequeña es de introducción de muestras, donde se permite la entrada de los sustratos al sistema. Al ser de tamaño pequeño, un buen vacío (10^{-7} torr) se puede recuperar en poco tiempo (1-2 horas) después de ser abierta. Después, por medio de un brazo magnético se pueden mover los sustratos a la segunda cámara, conocida como de análisis, ya que cuenta con una mesa de trabajo, un rack para guardar muestras, así como un sistema de XPS, donde se pueden desarrollar caracterizaciones justo después del crecimiento. Esta cámara tiene bombas que logran alcanzar el UHV del orden de los 10^{-10} torr.

Después la muestra es transportada por medio de otro brazo magnético a la cámara principal. La cámara principal está recubierta internamente por un criopanel que ayuda a bajar aún más la presión, ya que al hacerle pasar nitrógeno líquido, la baja temperatura sirve como una trampa fría, ayudando a disminuir aún más la presión, y que durante el crecimiento, los átomos o moléculas que no lograron adherir al sustrato, se adhieran al criopanel. En esta cámara es donde se coloca el sustrato y es posible llegar al orden de 10^{-10} o incluso 10^{-11} torr.

El sistema cuenta con una fuente de radiofrecuencia para la generación de plasma, para poder producir las especies reactivas de nitrógeno, así como un sistema RHEED con un haz con un ángulo de incidencia rasante no mayor a 3° sobre la superficie de la muestra, que luego es difractado a una pantalla de fósforo donde se observan los patrones generados.

2.2. Técnicas de crecimiento por MBE

Dentro de la epitaxia por haces moleculares, existen diversas técnicas, que cambian entre sí, por la forma (secuencia) en que se deposita el material sobre el sustrato. Cada una tiene sus ventajas y desventajas, así como sus aplicaciones.

De forma general, las más utilizadas y estudiadas son tres: MBE convencional, MEE (del inglés Migration Enhanced Epitaxy) y MME (del inglés Metal Modulated Epitaxy), las cuales se describen a continuación.

1. MBE convencional.

Por técnica de MBE convencional, nos referimos al proceso de crecimiento, donde los flujos de los elementos primarios a utilizar se suministran de una manera constante durante el tiempo que dure el depósito de la capa. Esto se logra simplemente dejando los obturadores de las celdas abiertas al mismo tiempo. Este proceso a diferencia de los otros, cuenta con una mayor velocidad de crecimiento, debido al flujo constante de los elementos que logran llegar al sustrato. Para obtener una estructura de buena calidad, en este proceso típicamente se emplean altas tempe-

raturas de sustrato ($700 - 850^{\circ}\text{C}$) para generar una mayor movilidad del material sobre la superficie y lograr capas uniformes.

2. Metal Modulated Epitaxy (MME).

La epitaxia por metal modulado o MME (del inglés Metal Modulated Epitaxy) es una técnica de crecimiento aplicada a los nitruros del grupo III, en donde los flujos de metal (Ga, Al o In) son modulados en patrones de periodos cortos, mientras el flujo de nitrógeno se mantiene constante. Combinado con un sistema RHEED, en esta técnica se puede identificar el régimen del crecimiento, y proporcionar información valiosa sobre la movilidad en la superficie. Esta técnica se ha usado en crecimientos de GaN, InGaAs y AlN, y los resultados muestran, que incluso a bajas temperaturas ($400 - 600^{\circ}\text{C}$), la calidad del material y los tamaños de granos sobre la superficie pueden ser mejorados, gracias a la mejora de la difusión de la capa de adsorción superficial proporcionada por la capa de metal acumulada. (Xing et al., 2019).

3. Migration Enhanced Epitaxy (MEE).

A diferencia de la técnica de MME, en esta técnica los flujos de todos los elementos a utilizar para el crecimiento se suministran de forma alternada, incluyendo al N. Lo que resulta en un mayor control sobre los elementos que llegan a la superficie del sustrato. También se han reportado capas epitaxiales más limpias de contaminantes, producto de los materiales en forma gaseosa circundantes en la cámara, así como un mayor control en la incorporación de nuevos materiales y dopantes. (Horikoshi, 2016).

2.3. Incorporación de Indio en Heteroestructuras III-N

En los últimos años se le ha prestado atención al Nitruro de Indio (InN) ya que es un buen prospecto para dispositivo de celdas solares, así como para dispositivos emisores de luz como los LED's. Esto debido a que la energía de band gap se encontró recientemente que no correspondía a 1.9 eV, sino que se ha encontrado más bien corresponde a 0.63 eV (Terashima et al., 2006). Esto trae consigo muchas aplicaciones en el estudio de heteroestruc-

turas III-N con incorporación de InN, ya que por ejemplo la energía de band gap del GaN es de 3,4 eV, por lo que crear una aleación entre ambos nitruros puede cubrir un gran espectro que va desde el infrarrojo (InN) hasta el ultravioleta (GaN) dada por la cantidad de indio incorporada en la relación $In_xGa_{1-x}N$. Esto tiene aplicaciones claramente importantes en dispositivos de celdas solares, ya que se cubre gran parte del espectro electromagnético solar, así como aplicaciones en dispositivos de emisión de luz, y donde desde hace pocos años, el estudio de estos dispositivos ha tenido un auge por tratar de buscar formas de optimizar energicamente estos dispositivos.

También en el estudio de la incorporación de In, se encuentra el AlN, otro compuesto del tipo III-N. Su investigación ha tenido menos atención en el pasado, pero recientemente se han encontrado propiedades que lo hacen el mejor prospecto de material para las barreras en estructuras de múltiples pozos cuánticos. El AlN permite crear estructuras de mejor calidad y menores defectos en sus interfaces. La gran dificultad del estudio de este ternario InAlN se debe a la facilidad de obtener separación de fases ya que hay grandes diferencias físicas y parámetros químicos entre InN y AlN comparado con InN y GaN, por ejemplo las diferencias en los parámetros de red, energías de enlaces, y las temperaturas óptimas de crecimiento (Terashima et al., 2006).

Lo complicado de crecer heteroestructuras de ternarios como InGaN o InAlN, en gran parte se debe a las diferencias en las condiciones óptimas de crecimiento. Por ejemplo en Epitaxia de Haces Moleculares, la temperatura óptima de crecimiento del GaN es alrededor de los $700^{\circ}C$, para el AlN es de $850^{\circ}C$, pero la temperatura de fusión de In es de $156^{\circ}C$, lo que provoca que el indio depositado sobre un sustrato a alta temperatura pueda ser nuevamente evaporado.

Los efectos de la temperatura de crecimiento en la incorporación de In han sido poco estudiados, por lo que este trabajo busca aportar información relevante en esta área.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1. Lavado Químico

Los substratos de Si(111) comúnmente se encuentran en condiciones ambientales normales, entonces están expuestos al oxígeno y contaminantes externos como carbono e incluso grasas. Entonces es de esperarse que la capa superficial de la oblea de Silicio no sea lo más óptima para realizar un crecimiento epitaxial sobre esta y sea necesario remover el óxido y demás contaminantes. Para ello se utilizó una técnica de lavado químico desarrollada por Ishizaka and Shiraki (1986), que ha mostrado ser efectiva y que además tiene la peculiaridad de dejar al final del lavado una capa delgada de óxido que protege la superficie limpia del Si hasta antes del crecimiento por MBE, pero que puede ser removido con facilidad con una desorción por debajo de los $800^{\circ}C$.

De forma general, la limpieza química de los substratos consiste en el siguiente procedimiento:

1. Desengrasado.

- Se procede a cubrir los substratos de agua desionizada y a introducir a un equipo de sonicación por 10 minutos.

- Se sustituye el agua desionizada por metanol y se sonica por 5 minutos.
- Se colocan en tricloroetileno hirviendo por 15 minutos.
- Se enjuagan después dos veces en metanol por 5 minutos por cada vez.

2. Calentamiento en HNO_3 .

- Se coloca sustrato en un baño de HNO_3 a $130^\circ C$ por 10 minutos, con la finalidad de desgastar la superficie oxidada y formar una nueva capa de óxido más fácil de remover.
- Después se busca remover ese óxido, y para ello, se sumerge la oblea en una solución de Ácido Fluorhídrico al 2.5 % durante 15 segundos, para después enjuagar con agua desionizada.
- El proceso se repite generalmente 3 o 4 veces, hasta que la superficie se seque uniformemente y presente un efecto de hidrofóbico con el agua desionizada.

3. Tratamiento alcalino (NH_4OH).

- Se coloca el sustrato en una solución de $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$ con una relación entre ellos de 1:1:3 a una temperatura de $90^\circ C$ por 10 minutos, lo que ayuda a crear una pequeña capa de óxido sobre la superficie.
- Nuevamente se sumerge la oblea en una solución de Ácido Fluorhídrico al 2.5 % durante 15 segundos, para después enjuagar con agua desionizada.

4. Tratamiento ácido (HCl).

- Ahora se introduce la oblea en una solución de $HCl : H_2O_2 : H_2O$ con una relación entre ellos de 3:1:1 a $90^\circ C$ y se deja durante 10 minutos para nuevamente crear una capa delgada de óxido que se quedará para proteger el sustrato durante su introducción al MBE y que podrá ser removida con facilidad con una desorción.
- Por último se enjuaga en un sonicador con agua desionizada por 10 minutos, para eliminar los compuestos residuales que pudieron haberse quedado adheridos.

5. Secado e introducción a MBE.

- Para su introducción a la cámara de introducción del MBE, primero es necesario remover completamente el agua del último paso del tratamiento químico, para ello se utiliza nitrógeno comprimido de alta pureza, que se hace incidir sobre el sustrato para secarlo completamente, ya que si no se hace, al introducirlo a ultra alto vacío, puede generar daños en el equipo por su evaporación y oxidación interna del equipo y daño en componentes electrónicos. Este último paso se realiza en el menor tiempo posible y con medidas de limpieza estrictas para evitar contaminación.

3.2. Diseño de Heteroestructuras

Con la finalidad de estudiar la incorporación de indio en heteroestructuras III-V por Epitaxia de Haces Moleculares, específicamente en estructuras tipo GaN/InGaN y AlN/InAlN, se decidió diseñar un plan de crecimiento que diera como resultado tener una estructura con una capa buffer (ver imagen 3.1) sobre el silicio (111), seguido de 3 pozos con diferentes espesores hechos con el mismo material de la capa buffer, pero con una ligera incorporación de indio, misma que sería igual en los tres. Se buscó que el espesor de los pozos fuera muy delgado, del orden de 10 nm, lo suficiente para considerarlos Pozos Cuánticos o QW (Quantum Wells) donde las dimen-

siones son tan pequeñas, que comienzan a tener efectos de confinamiento, en este caso, sobre la dirección de crecimiento.



Figura 3.1: Heteroestructura general deseada.

Claramente hay múltiples factores a considerar, como por ejemplo, las velocidades relativas de crecimiento de cada material, que dependen de la temperatura del sustrato y los flujos que se utilicen. Así como las impurezas u óxidos que puede tener sustrato, las diferencias en los parámetros de red que puede existir entre el sustrato y la capa buffer, y que pudiera generar dislocaciones en la interfaz. También y no menos importante, considerar la posibilidad de que los átomos superficiales de silicio reaccionen con el nitrógeno y formen Si_3N_4 , que es amorfo y daña completamente la superficie sobre la que se va a crecer, ya que es de suma importancia mantener una buena estructura cristalina para que el crecimiento sobre este pueda copiar esa misma estructura.

Cada tipo de heteroestructura tiene sus características propias, mismas que requieren un análisis por separado. A continuación se muestran las mejores condiciones encontradas para cada una de ellas.

3.2.1. Heteroestructura GaN/InGaN

Para poder obtener los parámetros iniciales de los cuales partir, fue necesario hacer un estudio de las condiciones adecuadas para la capa buffer.

Se tuvo que considerar crecer una capa de AlN entre el sustrato y el buffer de GaN, esto con la finalidad de reducir la diferencia térmica y de paráme-

tro de red con el silicio. Además fue importante considerar el orden en que se iba a incorporar, ya que se encontró que la mejor forma de hacerlo es depositar una capa de puro aluminio por 30 segundos con el plasma de N apagado, y después hacer una nitruración indirecta. De esta forma se evitaba tener nitrógeno en la cámara de crecimiento y que este pudiera reaccionar con el silicio del sustrato y formar Si_3N_4 , que es amorfo.

Usando datos de crecimiento de GaN y AlN reportados y bien estudiados en el grupo de investigación (Zambrano, 2022), se tomaron los parámetros con la mejor combinación adecuada entre flujo de N, flujo de Ga, flujos de Al y temperatura del sustrato. Para la capa de AlN entre el sustrato y el buffer de GaN, los parámetros utilizados son los siguientes:

$T_{Sub}(^{\circ}C)$	Flujo Al (torr)	$T_{Al}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
850	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150

Tabla 3.1: Parámetros de crecimiento para AlN por MBE (Zambrano (2022))

Después se procedió a crecer una heteroestructura con las características mostradas en la Figura 3.2

barrera GaN	22 nm
pozo 3 InGaN	4.4 nm
barrera GaN	22 nm
pozo 2 InGaN	2.6 nm
barrera GaN	22 nm
pozo 1 InGaN	1.3 nm
buffer GaN	220 nm
buffer AlN	10 nm
sustrato si(111)	

Figura 3.2: Heteroestructura con QW de InGaN teórica esperada.

Después de depositar una capa de 10 nm de AlN, se creció la capa buffer de GaN con los parámetros mostrados en la Tabla 3.2.

$T_{sub}(^{\circ}C)$	Flujo Ga (torr)	$T_{Ga}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
706	6.78×10^{-7}	988	0.6 sccm	150

Tabla 3.2: Condiciones de crecimiento para buffer GaN (Zambrano (2022))

Las barreras se crecieron bajo los parámetros mostrados en la Tabla 3.3.

Muestra	$T_{sub-Barrera}(^{\circ}C)$	$T_{Ga-Barrera}(^{\circ}C)$	Flujo Ga en Barrera(torr)
674	706	988	3.3×10^{-7}
675	706	988	3.3×10^{-7}

Tabla 3.3: Parámetros utilizados para Barreras en Heteroestructuras GaN/InGaN

Para el crecimiento de los pozos en cada estructura, se utilizaron los parámetros descritos en la Tabla 3.4.

Muestra	$T_{sub-QW}(^{\circ}C)$	$T_{Ga-QW}(^{\circ}C)$	Flujo Ga en QW(torr)	Flujo In en QW(torr)	$T_{In-QW}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
674	500	975	2.3×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150
675	550	975	2.3×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150

Tabla 3.4: Parámetros usados en los Pozos (QW) para las diferentes muestras crecidas de GaN/InGaN

3.2.2. Heteroestructura AlN/InAlN

3.2.2.1. Capa de AlN

Para obtener las mejores condiciones iniciales en las heteroestructuras AlN/InAlN se decidió hacer un estudio previo de la capa buffer de AlN para tratar de encontrar las mejores condiciones de crecimiento. En específico, se dejaron fijas la temperatura del sustrato, la potencia y el flujo de N del plasma, correspondientes a los mostrados en Cuadro 3.1. Se varió el flujo de Al, para tratar de optimizar lo mejor posible el crecimiento y encontrar el punto de inflexión estequiométrico entre un crecimiento rico en metal y rico en aluminio, y utilizar el que se obtenga ligeramente rico en metal, que como se ha reportado es el mejor punto de crecimiento por MBE.

Para ello se planearon los siguientes crecimientos:

Muestra	$T_{sub}(^{\circ}C)$	Flujo Al (torr)	$T_{Al}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
673	850	0.41×10^{-7}	1014	0.6 sccm	150
668	850	1.41×10^{-7}	1080	0.6 sccm	150
670	850	1.91×10^{-7}	1096	0.6 sccm	150
669	850	2.41×10^{-7}	1108	0.6 sccm	150
667	850	3.41×10^{-7}	1127	0.6 sccm	150

Tabla 3.5: Diferentes condiciones de crecimiento para buscar optimizar la capa de AlN.

3.2.2.2. Pozos cuánticos de InAlN

Con la capa buffer sobre el sustrato de Si(111) se decidió crecer tres Pozos cuánticos de InAlN, con la misma concentración de Indio en ellos, solo variando los espesores, siendo estos de 3, 7.5 y 10 nm. Con una separación entre ellos por una capa de AlN de 50 nm. quedando así la estructura teórica mostrada en la Imagen 3.3

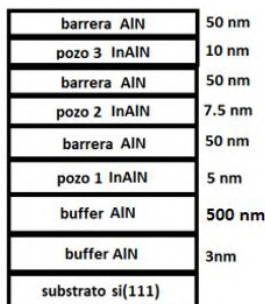


Figura 3.3: Heteroestructura con pozos cuánticos de InAlN con barreras de AlN teórica esperada.

Se realizaron estudios en función del espesor con los mismos parámetros en los pozos, para describir los efectos del porcentaje de incorporación de indio en cada uno de ellos y su respuesta óptica con cambios debidos al confinamiento de electrones. Esto considerando pozos de baja dimensiona-

lidad en la dirección de crecimiento.

Para poder incorporar el In y tener una aleación del tipo InAlN, la complicación radica en las diferentes temperaturas de crecimiento del AlN y InN, ya que el AlN se suele crecer a altas temperaturas ($850^{\circ}C$) mientras que el InN a temperaturas menores de $500^{\circ}C$. Esta diferencia de temperaturas se da debido a los diferentes puntos de fusión del Al (del orden de $660^{\circ}C$) y del In (del orden de $156^{\circ}C$). Esto obliga a bajar la temperatura del sustrato durante los QW para evitar que el indio no logre adherirse debido a su re-evaporación por la superficie caliente del sustrato.

Para poder estudiar la relación que existe entre la temperatura del sustrato y la incorporación de In, se decidió realizar los crecimientos que a continuación se explican.

Primero, por el método convencional de epitaxia de haces moleculares, que consiste en dejar abiertos los obturadores de las celdas, se realizaron tres crecimientos, en donde se utilizó para la capa buffer las condiciones para la mejor muestra obtenida del Cuadro 3.5, y en las barreras se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 3.6

Muestra	$T_{sub-Barrera}(^{\circ}C)$	$T_{Al-Barrera}(^{\circ}C)$	Flujo Al en Barrera(torr)
678	850	1108	2.41×10^{-7}
679	850	1108	2.41×10^{-7}
680	850	1108	2.41×10^{-7}

Tabla 3.6: Parámetros utilizados para las barreras en las tres primeras muestras por MBE convencional

Para el crecimiento de los pozos en cada estructura, se utilizaron los parámetros descritos en la Tabla 3.7

Muestra	$T_{sub-QW}(^{\circ}C)$	$T_{Al-QW}(^{\circ}C)$	Flujo Al en QW(torr)	Flujo In en QW(torr)	$T_{In-QW}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
678	650	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150
679	600	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150
680	550	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150

Tabla 3.7: Parámetros usados en los Pozos (QW) para las diferentes muestras crecidas por MBE convencional

Con la finalidad de encontrar los parámetros que tienen un mejor efecto en la incorporación de In, se decidió también estudiar crecimientos con la técnica por MEE (Migration-Enhanced Epitaxy), donde se busca tener un mayor control monocapa por monocapa, cerrando y abriendo los obturadores de todas las celdas, en tiempos del orden de crecimiento de una monocapa (2-4 segundos). Con el control que ofrece esta técnica, se esperaba poder bajar la temperatura de crecimiento del AlN y evitar tener que subir la temperatura en las barreras y perder por evaporación el In incorporado.

Para el estudio, se planearon 2 crecimientos por MEE con dos temperaturas de sustrato diferentes entre ellos, y que mantendrían durante todo el crecimiento. Se decidió hacer una capa buffer de AlN de la misma forma y parámetros utilizados en los crecimientos por MBE convencional. La estructura del crecimiento tendría la forma teórica mostrada en la Figura 3.4.



Figura 3.4: Heteroestructura de pozos cuánticos de InAlN y barreras de AlN teórica esperada por método MEE.

Esta vez en lugar de buscar mantener la misma concentración en los 3 pozos y solo variar el espesor, los espesores se mantendrían iguales de 10 nanómetros, y lo que cambiaría es el la secuencia y tiempos de apertura de los obturadores de las celdas durante el crecimiento de las monocapas. Para las barreras de las dos muestras los parámetros fueron:

Muestra	$T_{sub-Barrera}(^{\circ}C)$	$T_{Al-Barrera}(^{\circ}C)$	Flujo Al en Barrera(Torr)	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
681	500	1080	1.4×10^{-7}	0.6 sccm	150
682	450	1080	1.4×10^{-7}	0.6 sccm	150

Tabla 3.8: Parámetros usados en las barreras para las diferentes muestras crecidas por MEE

En los QW los parámetros fueron los siguientes:

Muestra	$T_{sub-QW}(^{\circ}C)$	$T_{Al-QW}(^{\circ}C)$	Flujo Al en QW(torr)	Flujo In en QW(torr)	$T_{In-QW}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
681	500	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150
682	450	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	150

Tabla 3.9: Parámetros usados en los QW para las diferentes muestras crecidas por MEE

En este método como se explicó, se requiere abrir y cerrar los obturadores de Al, In y N con cierta secuencia establecida y tiempos específicos, lo que daría a lugar a la forma y cantidad de cada compuesto que llega al sustrato.

La secuencia utilizada en cada uno de los pozos 1, 2 y 3 se muestra en la Tabla 3.10

Secuencia en Barreras	Secuencia en QW 1	Secuencia en QW 2	Secuencia en QW 3
Al (2s)-N (2s)	Al (2s)-N (2s)-In(1s)	Al (2s)- N (2s)-In(2s)	Al (1s)-N (2s)-In(2s)

Tabla 3.10: Secuencia de apertura de celdas en barrera y en QW por MEE

De forma gráfica, podemos ver en la Figura 3.5 el orden de apertura de los obturadores para todas las etapas de crecimiento por MEE.

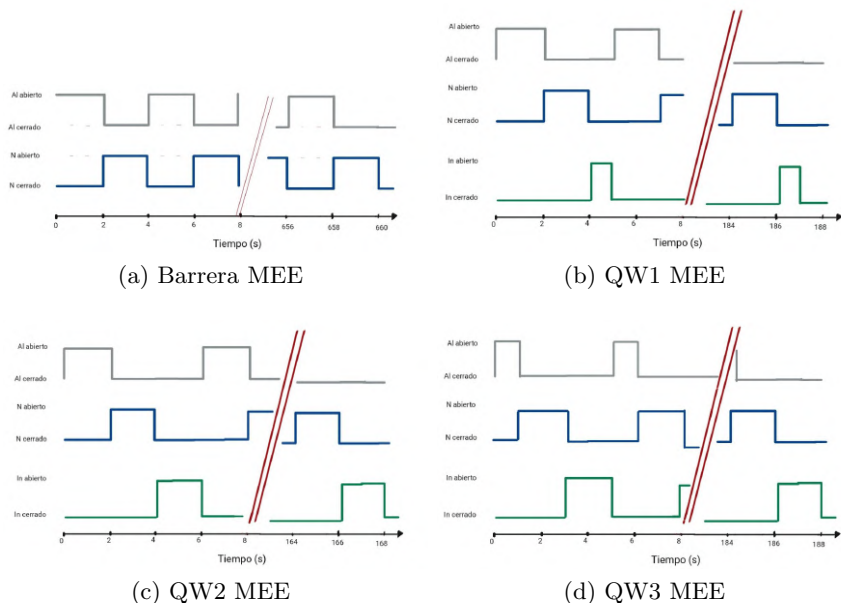


Figura 3.5: Secuencias de apertura de obturadores por método MEE durante el crecimiento de a) Barrera b) QW1 c)QW2 d) QW3

El ultimo método de crecimiento por estudiar y comparar con los dos anteriores, correspondió al método conocido como MME (Metal Modulated Epitaxy), una técnica de crecimiento a baja temperatura, en donde el flujo entre metales es modulado en periodos de tiempo cortos, mientras el flujo de nitrógeno en forma de plasma se mantiene constante.

Empleando este procedimiento se creció una muestra, con la misma estructura que las anteriores y la mostrada en la Figura 3.4, las mismas temperaturas para sustrato y celdas que el tercer crecimiento por MEE. En este caso, en la secuencia utilizada solo se modulaba el Al e In de la siguiente forma:

Secuencia en Barreras	Secuencia en QW 1	Secuencia en QW 2	Secuencia en QW 3
Al (2s)/abierto-cerrado	Al (2s)-In(1s)-todo cerrado(2s)	Al (2s)-In(2s)-todo cerrado(2s)	Al (1s)-In(2s)-todo cerrado(2s)

Tabla 3.11: Secuencia de apertura de celdas en barrera y en QW por MME

De forma gráfica, podemos ver en la Figura 3.6 la secuencia de apertura de las celdas de metal.

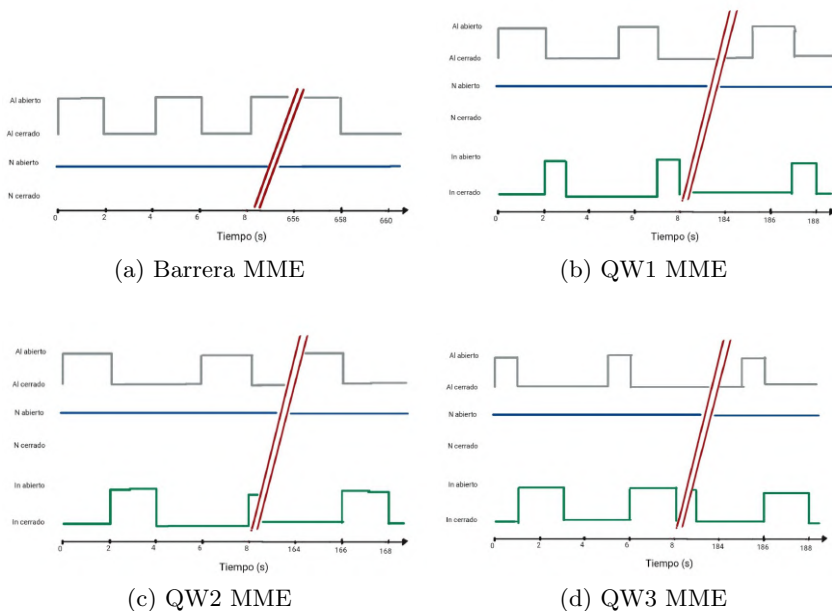


Figura 3.6: Secuencias de apertura de obturadores por método MME durante el crecimiento de a) Barrera b) QW1 c)QW2 d) QW3

En los anteriores crecimientos se utilizó una potencia de 150W para la fuente de plasma, variando solamente la temperatura de crecimiento, mientras que en este crecimiento por MME se aumentó la potencia de la fuente, para aumentar el número de moléculas de nitrógeno reactivos con el metal, y poder así estudiar un posible aumento en la concentración de In, en un régimen de crecimiento más rico en nitrógeno.

Los parámetros usados para la muestra por MME son los siguientes:

Muestra	$T_{sub-Barrera}(^{\circ}C)$	$T_{Al-Barrera}(^{\circ}C)$	Flujo Al en Barrera(Torr)	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
690	450	1080	1.4×10^{-7}	0.6 sccm	190

Tabla 3.12: Parámetros usados en las barreras para muestra crecida por MME

Muestra	$T_{sub-QW}(^{\circ}C)$	$T_{Al-QW}(^{\circ}C)$	Flujo Al en QW(Torr)	Flujo In en QW(Torr)	$T_{In-QW}(^{\circ}C)$	Flujo de N_2	Potencia RF(W)
690	450	1080	1.4×10^{-7}	2.79×10^{-7}	569	0.6 sccm	190

Tabla 3.13: Parámetros utilizados en QW para muestra por MME

3.3. Crecimiento de heteroestructuras sobre Silicio (111)

Una vez que se tienen los sustratos ya dentro del equipo y lavados con el proceso antes descrito, antes de comenzar con el crecimiento epitaxial, es necesario hacer una desorción para eliminar la capa delgada de óxido formada por el lavado químico y que ayudó a proteger el sustrato pero que ahora es necesario quitar para tener la superficie cristalina que se va a copiar lo más limpia posible. Para esto se aumenta la temperatura del sustrato (T_{subs}) lentamente hasta llegar a los $800^{\circ}C$ o hasta obtener una reconstrucción 7×7 en el patrón RHEED, lo que da indicios de tener una superficie en condiciones adecuadas para comenzar el crecimiento. Durante este proceso, es necesario monitorear la presión dentro de la cámara principal, dado que la desorción trae consigo el desprendimiento de materiales como carbón u óxidos y puede verse afectado el ultra-alto vacío al que se debe mantener el equipo.

Posteriormente, se incrementa la temperatura del sustrato a $850^{\circ}C$ y se utilizan los parámetros mostrados en la el Cuadro 3.1 para depositar la capa de AlN. Para ello se depositó una capa de Aluminio (Al) abriendo el obturador de su celda durante 30 segundos. Como se mencionó antes, este depósito corto de solo Al, es una protección para evitar que el nitrógeno activo reaccione con la superficie y formar Si_3N_4 amorfo.

Después del aluminio, se procede a encender el plasma y llegar a sus condiciones de trabajo (3.1) para nitrurar el Al de forma no intencional durante 5 minutos, esto se logra dejando los obturadores de Al y N cerrados, y solo utilizando el nitrógeno remanente en la cámara y que no llega a la muestra directamente en forma de haz.

Después de los 5 minutos, se comienza a crecer la capa buffer, y para ello se abren simultáneamente los obturadores de los elementos a utilizar. En el caso del GaN, la celda de Galio y Nitrógeno, y en el caso de AlN los obturadores de Aluminio y Nitrógeno. Los parámetros utilizados para el AlN son los mostrados en la Tabla 3.5. En el caso del GaN, se tomaron las condiciones mostradas en la Tabla 3.2.

Después de la capa buffer se procedió a depositar los pozos cuánticos y sus barreras. Para las estructuras de GaN/InGaN se utilizaron los valores mostrados en las Tablas 3.3 y 3.4, donde se modificó la temperatura del sustrato durante cada etapa de crecimiento de acuerdo la Figura 3.7

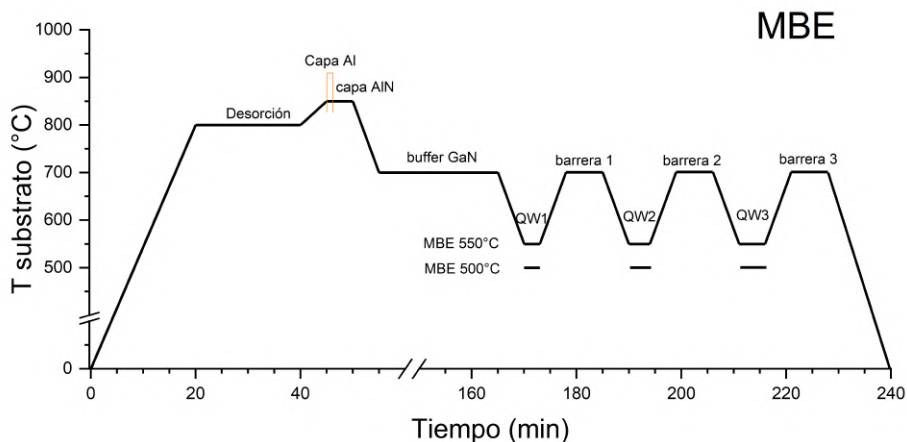


Figura 3.7: Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas del crecimiento de heteroestructura GaN/InGaN por técnica de MBE convencional.

En el caso de las estructuras de AlN/InAlN, una vez que se encontraron las mejores condiciones de crecimiento de la capa buffer de AlN tras su caracterización y análisis por distintas técnicas (mostrados en sección de resultados), se continuó con el estudio principal de este trabajo, que es la investigación de la incorporación de indio. Para ello, una nueva serie de muestras se crecieron usando tres diferentes técnicas de depósito.

3.3.1. Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MBE convencional

Después de la capa buffer, que funciona como la primera barrea con el primer pozo, se bajó la temperatura del sustrato de 850 a la temperatura requerida para el QW, y la temperatura de la celda de Al a 1080°C en un tiempo de 7 minutos, y verificando que la celda de In se encuentre a la temperatura de los 569°C requeridos. Los demás parámetros como flujo y potencia de plasma, se mantuvieron igual que en capa buffer.

Ya que las temperaturas estaban en su punto correcto para el crecimiento de los QW, se procedió a abrir los obturadores de las celdas de Al, In y N al mismo tiempo. Para el primer pozo de 5 nm, se mantuvieron abiertas por 1 minutos y 18 segundos.

Justo al terminar el tiempo del primer pozo, se cerró solamente la celda de In, y se dejaron abiertas las celdas de Al y N, al mismo tiempo que la temperatura del sustrato y la celda de aluminio elevaban su temperatura a 850 y 1108 respectivamente en un tiempo de 4 minutos. El motivo principal de este paso, era comenzar a crecer la barrera de AlN y tratar de “sellar” el pozo y evitar que el In que sí logró incorporarse, comenzara a evaporarse. Si bien, dado que la temperatura de crecimiento de AlN ronda los 850°C no se esperaba tener el mismo tipo de crecimiento a bajas temperaturas, pero era necesario comenzar a crecer mientras aumentaban las temperaturas, para una vez llegando a las temperaturas ideales, terminar de crecer la barrera durante 4 minutos más.

Para el segundo pozo de 7.5 nm, siguiendo el mismo procedimiento que en

el pozo 1, una vez terminada la barrera de AlN, se cerraron los obturadores y se comenzaron a bajar temperaturas de Al y sustrato en un tiempo de 7 minutos. Después se abrieron los tres obturadores de las celdas de Al, In y N ahora por un tiempo de 2 minutos y 3 segundos. Posteriormente se repitió también el proceso de cerrar solo In y dejar abierta Al y N mientras se suben las temperaturas en 4 minutos, y terminar con otros 4 minutos a la temperatura adecuada de la barrera de AlN.

Para el tercer pozo de 10 nanómetros, se repitió el mismo proceso del pozo 1 y 2, solo con un tiempo de 2 minutos y 45 segundos con los obturadores de Al, In y N abiertos.

Los cambios en la temperatura del sustrato a lo largo de todo el crecimiento por MBE convencional, se pueden observar en la Figura 3.8

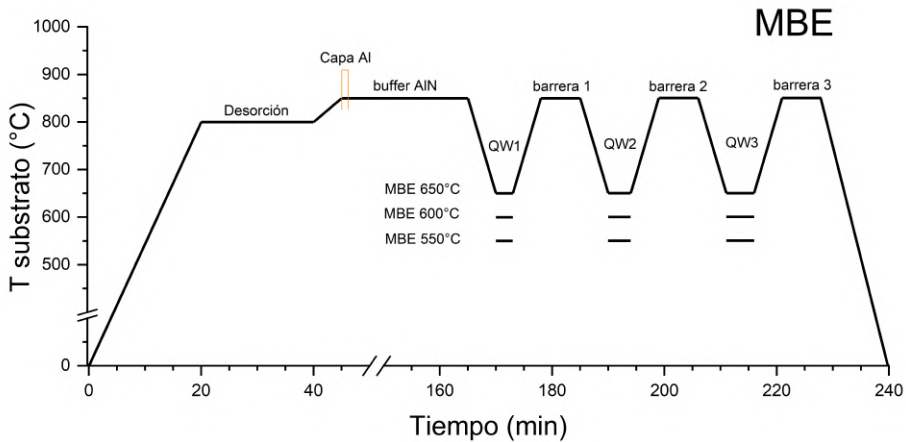


Figura 3.8: Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas del crecimiento de heteroestructuras AlN/InAlN por técnica de MBE convencional.

3.3.2. Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MEE

Nuevamente se creció una capa buffer de AlN, de la misma forma y con los mismos parámetros que los crecimientos por MBE convencional, para después bajar la temperatura del sustrato y de la celda de Al en un tiempo

de 7 minutos, hasta la temperatura requerida (Ver Tabla 3.9). Una vez alcanzada la temperatura, se utilizaron la secuencia para el primer pozo del Cuadro 3.10 durante 38 ciclos. Se tuvo un tiempo total de crecimiento de 3 minutos y 7 segundos para el QW 1.

Al terminar, sin modificar la temperatura del sustrato ni de las celdas, se continuó con la secuencia marcada en la Tabla 3.10 para las barreras, que consiste en abrir y cerrar la celda de Al y N una por vez cada dos segundos con 165 repeticiones. Una vez terminada la barrera, se continuó con el QW 2, con su secuencia correspondiente y por 28 repeticiones, para luego crecer su barrera de AlN.

Para el QW 3, se utilizaron sus parámetros correspondientes por 38 ciclos, para terminar con su respectiva barrera.

Los cambios en la temperatura del sustrato a lo largo de todo el crecimiento por la técnica de MEE, se pueden observar en la Figura 3.9

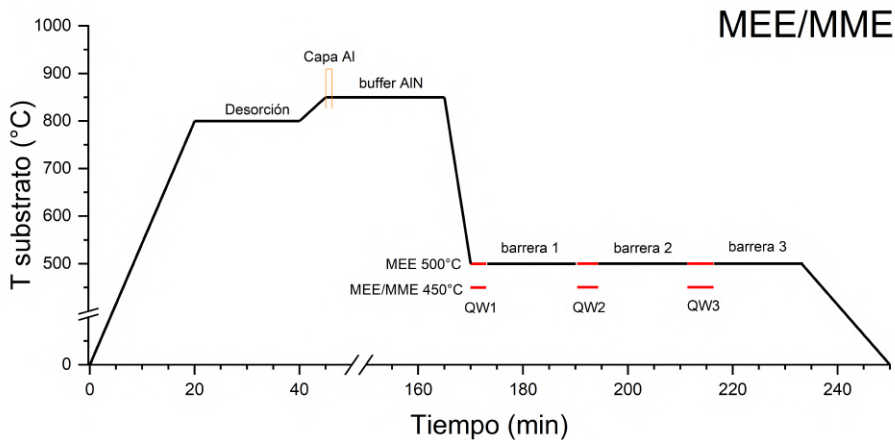


Figura 3.9: Diagrama que muestra el cambio de temperatura del sustrato durante las diferentes etapas de crecimiento de heteroestructuras por las técnicas de MEE y MME

3.3.3. Crecimientos de pozos cuánticos de InAlN por MME

Después de terminar la capa buffer, se bajaron las temperaturas de sustrato y celda de Al a las correspondientes en la Tabla 3.12 y 3.13.

Como lo indica la técnica, el nitrógeno se mantuvo con su obturador abierto todo el tiempo del crecimiento mientras el metal, ya sea solo aluminio o el conjunto aluminio e indio se modulaban de acuerdo a la secuencia de la Tabla 3.11 para cada uno de los pozos y barreras.

Una vez terminado cada uno de los crecimientos, se procedió a bajar lenta y controladamente la temperatura del sustrato, hasta llegar a una temperatura ambiente.

Los cambios en la temperatura del sustrato a lo largo de todo el crecimiento por la técnica de MME, tienen la misma secuencia que los crecimientos por MEE y que se pueden observar en la Figura 3.9

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Caracterización de Heteroestructuras GaN/InGaN

4.1.1. Análisis RHEED

Durante el crecimiento de la estructura GaN/InGaN, se monitoreó en tiempo real, el patrón de difracción de RHEED, que indica cómo se va desarrollando el crecimiento. En la Figura 4.1, lo primero que se puede notar es un aumento en la intensidad y patrón lineal después de la desorción del sustrato de Si, e incluso en la muestra 674 se observa una reconstrucción superficial, indicando que se tiene una buena superficie para realizar el crecimiento.

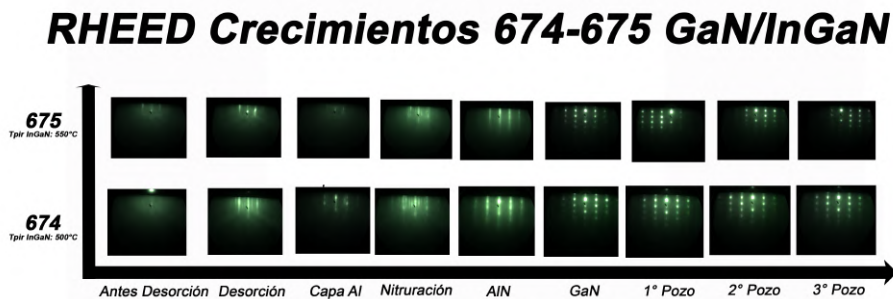


Figura 4.1: Patrón de difracción RHEED de heteroestructuras GaN/InGaN

En la capa de puro aluminio depositada durante 30 segundos, se observa que la intensidad del patrón RHEED se oscurece. Este es un comportamiento esperado, que indica que el aluminio sobre la superficie no se está incorporando uniformemente capa por capa, sino que se está desplazando y forma una superficie un poco irregular, que se traduce en menor intensidad del RHEED. Pero se observa que al nitrurar este aluminio en la cuarta etapa del crecimiento, este recupera intensidad, un patrón lineal e incluso se observa un patrón correspondiente al llamado “Al/Si(111) γ -phase”, que es usado como superficie inicial para crecimientos de AlN, producto de una buen enlazado con el silicio, y evitando correctamente la nitruración del Si(111) que pudiera formar Si_3N_4 de estructura amorfa (Yasutake et al., 1998).

Después, en la capa de AlN se puede observar un patrón lineal, lo que indicaría que se tiene un crecimiento bidimensional (2D). Pero observando con mayor detenimiento, dentro de las líneas se observan puntos a lo largo de ellas, lo que da indicios de un crecimiento de estructuras sobre la superficie.

En la capa de GaN, sin lugar a dudas se observa un patrón lineal, pero punteado, lo que indicaría que se conserva una estructura cristalina, pero el crecimiento es de tipo 3D tipo nanocolumnas, que más tarde se confirmó mediante SEM transversal y AFM. El mismo patrón RHEED se conserva a lo largo del crecimiento restante.

También, por medio de un análisis de la intensidad y el cambio en la separación entre los spots del patrón RHEED en el tiempo, fue posible analizar cada etapa del crecimiento y hacer un análisis más detallado. En la interfaz entre el sustrato y la primera capa de Al se encontró lo mostrado en las Figura 4.2.

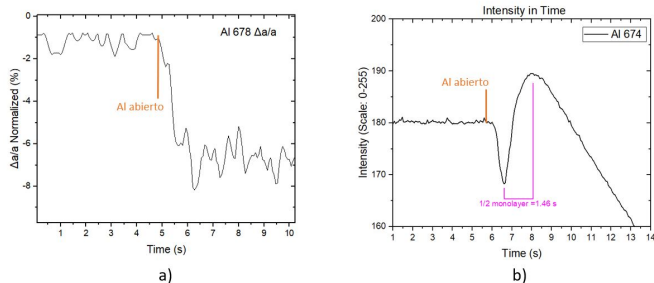


Figura 4.2: Análisis de los patrones RHEED de los primeros segundos de depósito de la capa de Al a) separación entre spots RHEED en el tiempo b) cambio de intensidad de patrón RHEED en el tiempo

Se observa que el cambio en la separación entre los spots disminuye en un 6 % en promedio, lo que se puede traducir en un aumento en el parámetro de red en la interfaz entre el sustrato y la capa de aluminio depositada.

Además, la variación en la intensidad que se observa en la Figura 4.1 en la capa de aluminio, se midió su evolución en el tiempo y se encontró que justo al abrir la celda de aluminio, se produce aproximadamente una media oscilación en la intensidad, para después caer abruptamente. Esto indica dos cosas, la primera es que ese tiempo de media oscilación podría corresponder al tiempo que llevó formarse media monocapa que es de 1.46 segundos, ya que mientras la intensidad cae durante la oscilación indica que se está generando un depósito de material, y por lo tanto se comienza a tener una superficie rugosa, mientras que cuando comienza a aumentar indicaría que la superficie está recobrando una superficie plana donde se produce una mayor intensidad de difracción. Esto corresponde perfectamente a la teoría en que se realiza la epitaxia, y que esquemáticamente se observa en la Figura 4.3.

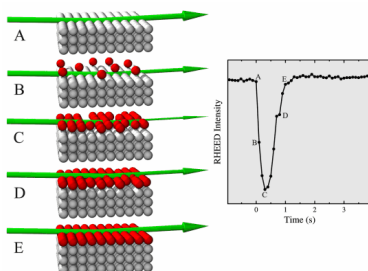


Figura 4.3: Modelo de crecimiento relacionado con la variación en la intensidad en patrón RHEED.

Después de media oscilación se observa también que la intensidad cae drásticamente, esto se puede deber a una sobre saturación de metal y formación rugosa de la superficie. Cuando se cierra el obturador después de 30 segundos, observamos que la intensidad tiende a recuperarse. Eso indicaría una recuperación de la superficie, en la que la alta movilidad del aluminio sobre el sustrato comienza a rellenar los espacios vacíos y nivelar su superficie.

Claramente esta capa de aluminio no podría depositarse durante un tiempo más allá de los 30 segundos, ya que el exceso de metal, al no estar nitrurando, podría coalescer y metalizarse, por lo que el RHEED se obscurecería completamente y simplemente se tendría crecimiento en bulto y no cristalino.

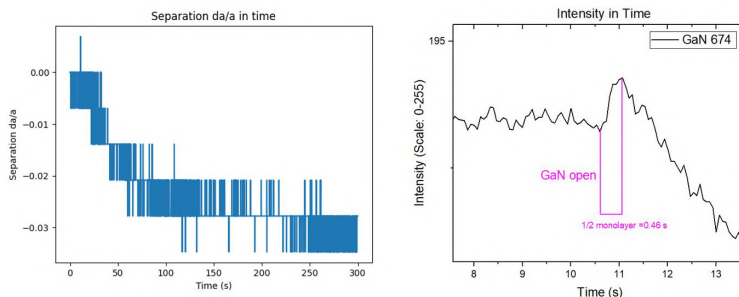


Figura 4.4: Análisis RHEED Capa GaN

En el caso de la interfaz del GaN con AlN, el comportamiento difiere un poco al anterior, ya que se observa que la distancia entre los spots en el RHEED, se acercan entre sí mientras pasa el tiempo de crecimiento del GaN. El hecho que este movimiento sea de solo un 3% indicaría que los parámetros de red entre el AlN y GaN difieren en ese mismo orden de magnitud, y que de hecho así es, ya que en la literatura se puede encontrar que los parámetros de red para la estructura hexagonal compacta o wurtzita (α -AlN, α -GaN, α -InN) les corresponden los siguientes valores (Gil, 1998):

	Parámetros de red (Å)	EG(300k) (eV)
β -AlN	a=4.38	5.11 (teórico)
α -AlN	a=3.112 c=4.982	6.2
β -GaN	a=4.52	3.2
α -GaN	a=3.189 c=5.185	3.39
β -InN	a=4.98	2.2 (teórico)
α -InN	a=3.548 c=5.705	1.89, 0.9

Tabla 4.1: Parámetros de red y energía de gap de los nitruros del grupo III a temperatura ambiente (Gil, 1998)

Al analizar cómo cambia la intensidad en el tiempo se observa que se tiene una media oscilación que se realiza en un corto tiempo de casi medio segundo, pero es complicado saber si corresponde a una media oscilación completa o no alcanzó a terminar, ya que desde el primer momento del crecimiento de GaN mostró spots de transmisión (punteado).

4.1.2. Caracterizaciones Morfológicas

4.1.2.1. Microscopía óptica

En la Figura 4.5 se muestran las fotografías tomadas con un microscopio óptico tipo Nomarski de la superficie de las muestras obtenidas de GaN/InGaN. Se puede observar que a esta escala de observación, ambas muestras presentan superficies muy lisas y sin la presencia de gotas metálicas.

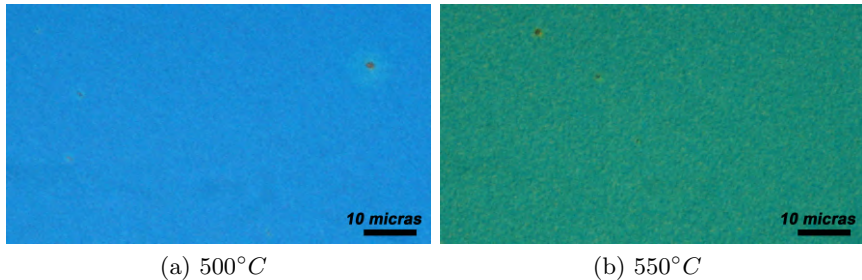


Figura 4.5: Fotografías tomadas con microscopio óptico de la superficie de las películas de GaN/InGaN crecidas a una temperatura de: a) 500°C b) 550°C

4.1.2.2. SEM Superficial y Transversal

Las muestras se sometieron al estudio de caracterizaciones morfológicas, tales como SEM superficial y transversal.

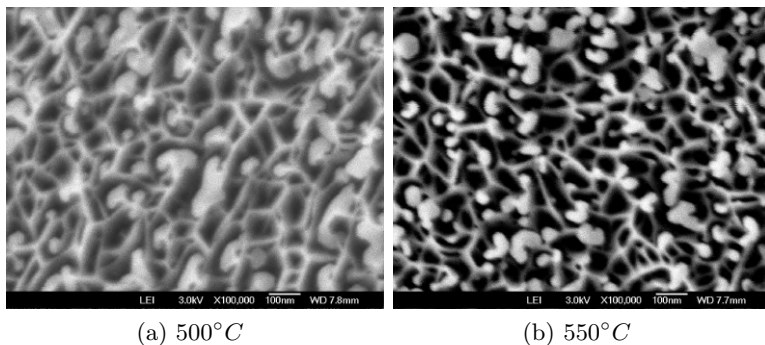


Figura 4.6: Micrografías SEM superficial de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato.

Al observar las superficies de ambas muestras en la Figura 4.6, se observa claramente una superficie que no logro coalescer, y en vez de eso se formó una estructura con crecimientos columnares, con uno de sus lados menores a los 30 nanómetros. También se observa que la muestra a la temperatura

de 500°C cuenta con un ligero aumento de lo que parecen ser concentraciones de metal.

Clivando la muestra y haciendo una micrografía SEM de forma transversal, se corrobora que efectivamente se tienen nanocolumnas crecidas de forma vertical en la dirección de crecimiento.

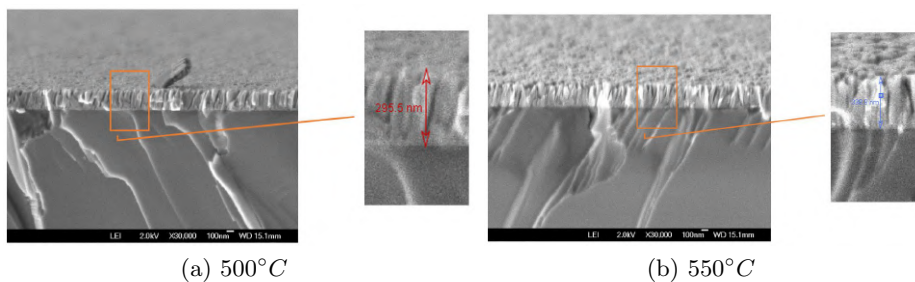


Figura 4.7: Micrografías SEM transversal de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato.

Se obtuvo un espesor medido por SEM transversal de 295 nm en la muestra crecida a 500°C mientras que para la muestra a 550°C un espesor de 338.8nm, este ligero cambio en la velocidad de crecimiento se podría asociar a que el GaN tiene una mejor incorporación al sustrato a mayor temperatura, ya que la temperatura de crecimiento del GaN normalmente es arriba de los 700°C .

4.1.2.3. AFM

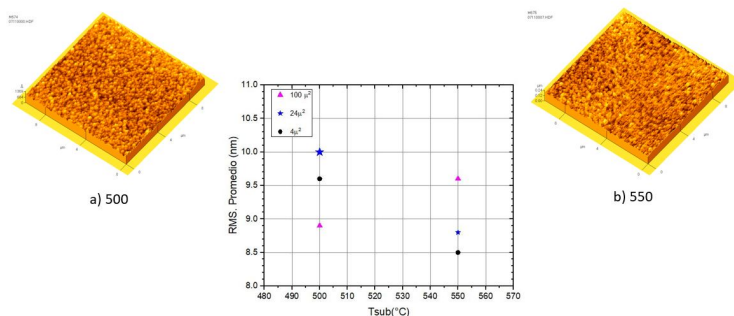


Figura 4.8: Mediciones de la superficie por AFM para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas.

El estudio por AFM de la superficie de las películas se muestra en la Figura 4.8. Las mediciones que se presentan en la figura, corresponden a un área de barrido de $2 \mu\text{m}^2$, $25 \mu\text{m}^2$ y $100 \mu\text{m}^2$ para cada una de las muestras.

Se observa que la rugosidad RMS promedio más alta en la muestras a 500°C es de 10 nanómetros, mientras que para la muestra a 550°C es de 9.6 nm. En general para las diferentes áreas de barrido, se observa una ligera superficie más plana en la muestra a más alta temperatura. La rugosidad superficial en las películas está relacionada con el modo de crecimiento que se presenta en MBE, si bien en ambas muestras se observan crecimientos columnares, se puede pensar que esas columnas tienen menos diferencia una entre otra para la muestra crecida a 550°C . Además el hecho que se tenga una mayor temperatura en el sustrato da lugar a que aumente la movilidad de los átomos en la superficie y se tenga en promedio una superficie ligeramente plana.

4.1.3. Caracterizaciones químicas y calidad cristalina

4.1.3.1. Caracterización EDS, SIMS

Para poder comprobar la composición química de nuestras muestras, en primera instancia se les realizó una medición por EDS, mostrado en la Figura 4.9.

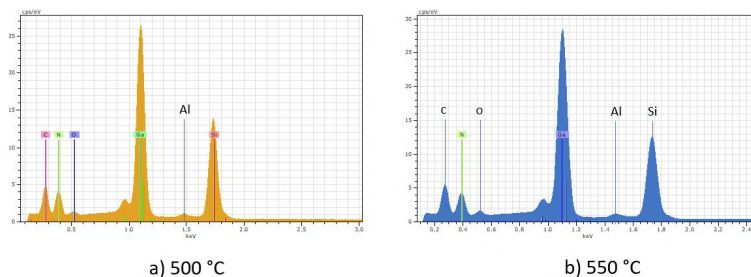


Figura 4.9: Mediciones EDS a 10 kV para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a)Muestra 674 crecida a 500°C b)Muestra 675 crecida a 550°C

En las mediciones de EDS se encontraron los compuestos esperados como Al, Si, Ga, N, y otros no tan deseados como el O y C, pero dado que es una medición que se hace una vez la muestra está expuesta al ambiente, es de esperarse que se obtenga oxígeno y carbono, muy probablemente de la superficie.

El análisis de la composición química por EDS (atom %) entre los elementos de mayor importancia en este trabajo se muestran la Tabla 4.2.

No. Muestra	$T_{substrato-QW}(^{\circ}C)$	Ga [at. %]	N [at. %]
674	500°C	46.83	53.17
675	550°C	39.58	60.42

Tabla 4.2: Composición química de las películas a diferentes temperaturas de GaN/InGaN medidas por EDS.

Se puede observar que la relación estequiométrica cambió ligeramente con

la temperatura, aunque para asegurar dicha afirmación se requerirían más muestras, pero lo que si parecen coincidir ambas muestras, es en que el crecimiento se dio en un régimen rico en nitrógeno, lo que ocasionó que el crecimiento se diera en forma de nanocolumnas.

Como es de notar, el In no se encontró, por lo tanto la incorporación de indio debió ser muy pobre o en un orden de magnitud no detectable por EDS. Por esta razón se procedió a medir las muestras por SIMS, los resultados se muestran en la Figura 4.10.

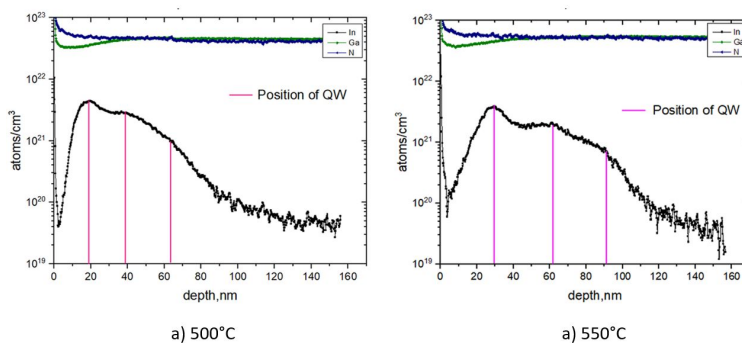


Figura 4.10: Perfiles SIMS para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a) Muestra 674 crecida a 500°C b) Muestra 675 crecida a 550°C . Las líneas verticales indican la posición de pozos cuánticos

En los perfiles de SIMS, se puede observar que para las dos muestras a diferentes temperaturas, sí se observa una incorporación de In, pero la concentración molar de In respecto al Ga en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es muy baja y de hecho corresponde a las siguientes:

No. Muestra	$T_{substrato-QW}(^{\circ}C)$	x- QW 1	x- QW 2	x- QW 3
674	500°C	0.020	0.064	0.123
675	550°C	0.001	0.04	0.08

Tabla 4.3: Concentraciones molares de In en muestras InGaN crecidas a diferente temperatura.

Claramente al bajar la temperatura se observó una mayor incorporación de indio, pero tuvo un efecto negativo en la separación de las interfaces entre pozos y barreras. Esto se debe a que al bajar la temperatura, las velocidades de crecimiento y la calidad de las barreras disminuye, ya que nos alejamos más de la temperatura óptima para crecimiento de GaN, lo que se traduce en barreras más rugosas, y por lo tanto una posible interdifusión de In en ellas. Es por eso que no observamos pozos cuadrados bien definidos en los perfiles de mediciones de SIMS, además sumado a los propios efectos directos de la medición, que imposibilita obtener perfiles de pozos cuadrados, y más bien se observan como Gaussianas.

4.1.3.2. Caracterización XRD

Mediante XRD se buscó caracterizar las propiedades estructurales de las muestras, para tener así una comparativa directa de los efectos del cambio de la temperatura y de la diferente concentración de indio obtenida en SIMS.

Los difractogramas de ambas muestras se observan en la Figura 4.11.

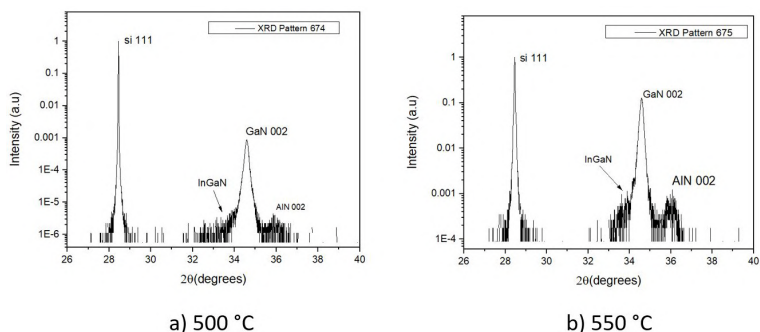


Figura 4.11: Difractogramas XRD para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a) Muestra 674 crecida a 500°C b) Muestra 674 crecida a 550°C

En los difractogramas de la Figura 4.11, se observa que ambas muestras presentan el pico de Si(111) en $2\theta = 28.42^\circ$, el pico asociado al GaN hexagonal en la dirección (002) en $2\theta = 34.59^\circ$ y el pico de AlN hexagonal en la dirección (002) en $2\theta = 36.28^\circ$.

Donde difieren ambos difractogramas es en el rango de los 33° a los 34.5° en 2θ , donde se observan pequeños bultos entre el ruido de la medición. En la muestra de los 500°C ese bulto está ligeramente desplazado hacia la izquierda y parece ensancharse. Notemos que cuando hay una mayor incorporación de In, se observa que el pico de InGaN se desplaza a ángulos menores, (Shen et al., 2000) el mismo efecto que nosotros observamos, como se puede comparar con la Figura 4.12.

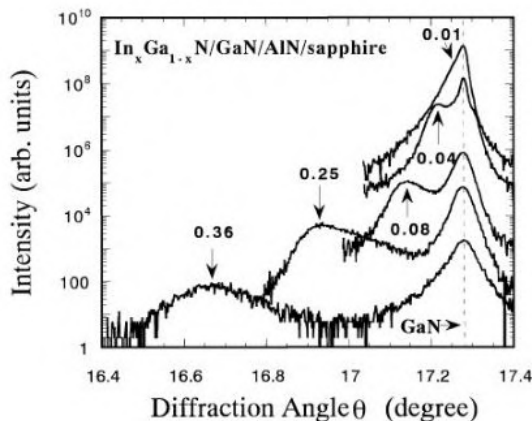


Figura 4.12: Difractogramas XRD de capas de InGaN de diferente concentración molar (0.01 a 0.36), crecidas sobre buffer de GaN por MBE (Shen et al., 2000)

Comparado con lo publicado en artículos, como por ejemplo en (Shen et al., 2000), para las concentraciones molares encontradas en SIMS, se debería observar en XRD un pico alrededor de los 34° , que es precisamente donde se obtiene una especie de hombro en nuestros difractogramas. El hecho de no tener un solo pico definido como en la Figura 4.12, es debido a que se tienen 3 concentraciones de In diferentes en la misma muestra, lo que ocasiona un traslape de la información proveniente de cada pozo, y se obtenga la información del conjunto.

4.1.4. Propiedades ópticas

4.1.4.1. Caracterización óptica por Fotoluminiscencia

Como se observó una ligera incorporación de In, se le realizó fotoluminiscencia a las muestras, dando los siguientes espectros:

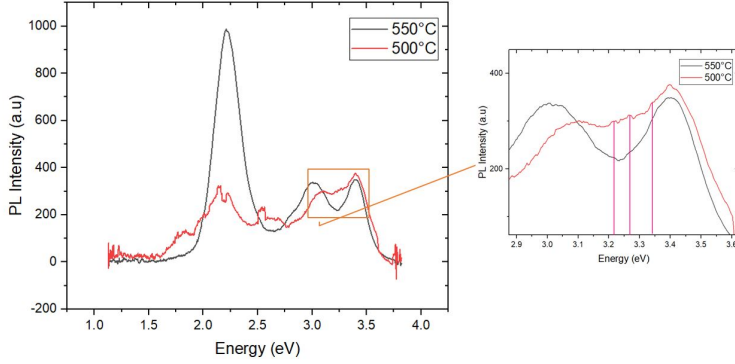


Figura 4.13: Espectros de fotoluminiscencia para las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas a) Muestra 674 crecida a 500°C b) Muestra 674 crecida a 550°C

En la Figura 4.13 se observan varias emisiones, por ejemplo, una alrededor de los 2.2 eV, la cual es conocida comúnmente como emisión de la banda amarilla y ha sido relacionada como vacancias de Galio (Huayong et al., 2012). La emisión en 3.4 eV se puede atribuir al borde cercano a la banda prohibida (NBE) del GaN hexagonal (Chin et al., 2007).

Se observa que la muestra crecida a mayor temperatura, presenta con mayor intensidad la emisión de la banda amarilla, lo que podría suponer mayores defectos.

La energía de la banda prohibida (band gap) relacionada con la composición de indio en la aleación InGaN, puede ser simulada con la interpolación entre los valores de los band gap los dos binarios InN y GaN, introduciendo un parámetro b que reduce la dependencia lineal, y conocido como parámetro de bowing (Melo et al., 2022):

$$E_g^{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = (1-x)E_g^{\text{GaN}} + xE_g^{\text{InN}} - bx(1-x) \quad (4.1)$$

En la actualidad el parámetro de bowing no tiene un valor bien determinado, pero se han usado valores en el rango de 0 a 4 eV. Este parámetro es objeto de discusión en la literatura, pero diversos autores han reportado resultados con un bowing de 1.4 eV (Pelá et al., 2011), 3.5 eV (Vurgaftman et al., 2001) y 0 (dependencia lineal), estos valores son los que se utilizaron

en este trabajo de tesis.

Utilizando los valores de las concentraciones molares encontrados en SIMS, mostrados en la Tabla 4.3, y utilizando la ley de Vegard (Ecuación 4.1) así como los 3 distintos parámetros de bowing descritos anteriormente, es posible, encontrar la energía de band gap de la aleación y en una primera aproximación, sin considerar efectos de confinamiento cuántico o doblamiento de las bandas de conducción y de valencia debido a la polarización espontánea y campos piezoeléctricos que se generan en los semiconductores III-V, sobre todo al crecer en la dirección polar (como la hexagonal (001)) (Kafar, 2018).

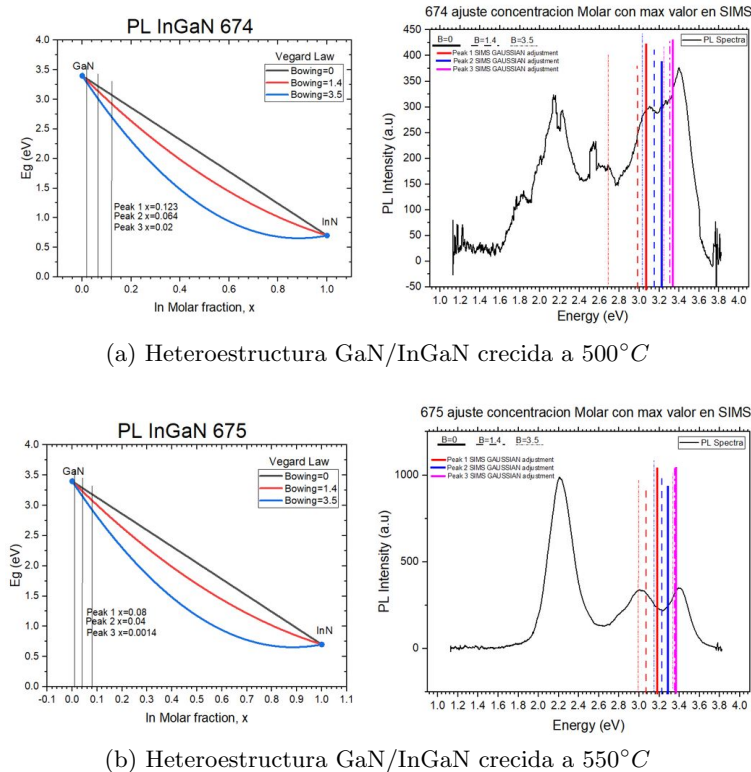


Figura 4.14: Análisis de PL con Ley de Vegard usando datos de SIMS de las películas de GaN/InGaN a diferentes temperaturas de sustrato

Como se puede observar en la Figura 4.14, se obtuvo para cada concentración de cada pozo su cruce con el gráfico de la ley de Vegard para los distintos parámetros de bowing para obtener la energía de band gap teórica que tendría la aleación, y a la derecha las gráficas de fotoluminiscencia (PL) mostrando donde corresponderían las líneas de emisión.

En la muestra crecida a más baja temperatura, se observa que hay una emisión sobre los 2.6 eV, y justo la emisión del Pozo 3 con un parámetro de bowing de 3.5, coincide en la misma zona (aunque ligeramente desplazado a la derecha), mientras que las demás líneas de emisión de los pozos para distintos bowing, aparecen en la zona de los 3 eV a los 3.3 eV. Justo donde aparecen varios picos de emisión traslapados entre sí, y que podrían corresponder por lo tanto, a las emisiones de los Pozos 2 y 3 más delgados y con menor concentración molar de In.

También se puede observar que ninguna concentración encontrada y con ningún parámetro de bowing utilizado, se ajustó a la emisión en el amarillo sobre los 2.2 eV, ya que para tener un pico en esa posición debido a la incorporación de In en la aleación, tendría que ser alrededor de $x = 0.3$, lo cual es un valor muy alejado a lo esperado. Por lo tanto se vuelve a corroborar la posible emisión por defectos de estructura como vacancias de Ga (Huayong et al., 2012).

En la muestra crecida a mayor temperatura (550°C) se observa que la emisión sobre los 3 eV, puede estar asociada al Pozo 3 de mayor tamaño y concentración de indio, mientras que para los otros pozos más delgados, se deberían de encontrar más cerca a la emisión de los 3.4 eV del band gap del GaN, pero que por ser bajas concentraciones, y una baja emisión, se pudieran ocultar las emisiones de mayor intensidad.

4.2. Caracterización de Heteroestructuras AlN/InAlN

4.2.1. Análisis RHEED

Durante el crecimiento de las Heteroestructuras con pozos cuánticos de AlN/InAlN crecidas por las diferentes técnicas epitaxiales explicadas en la sección 3, se monitoreó el RHEED para observar los cambios del patrón de difracción en cada etapa del crecimiento.

3.3

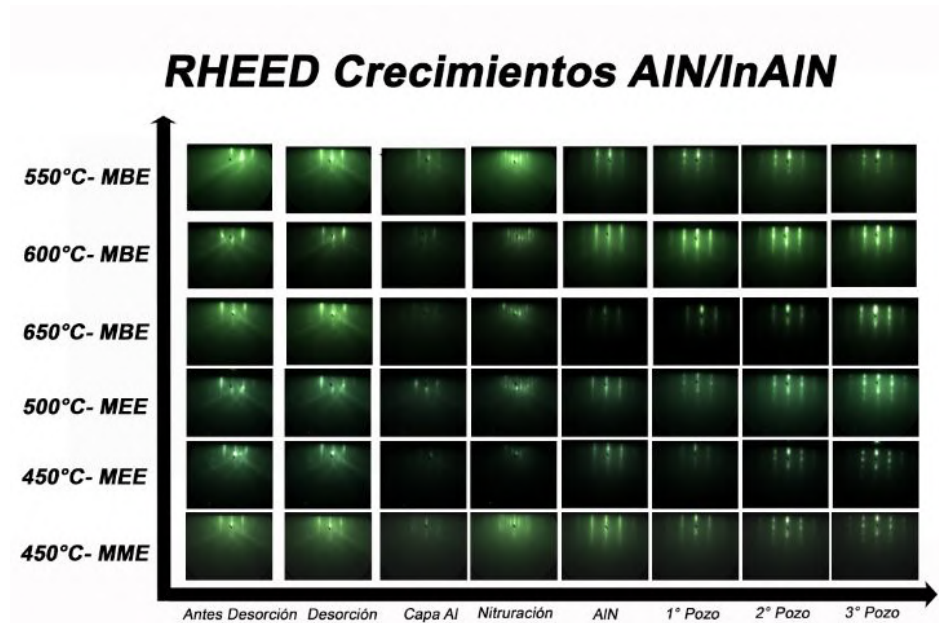


Figura 4.15: Patrones de difracción RHEED de heteroestructuras AlN/InAlN crecidas por MBE, MEE y MME a diferentes temperaturas.

En la figura 4.15, se observa que durante las primeras etapas del crecimiento hasta la nitruración, el comportamiento del RHEED se dio de la misma forma que en crecimientos de GaN/InGaN, ya que en estas etapas del crecimiento son exactamente los mismos parámetros y misma metodología de crecimiento, por lo que el análisis es el mismo.

Donde sí existe un cambio (con respecto a GaN/InGaN) es en la capa de AlN, que corresponde a la capa buffer de estas heteroestructuras, y donde después de un tiempo de crecimiento de 2 horas, para un total de 500 nanómetros (teóricamente), se terminó con un patrón lineal en todas las muestras. Donde comienzan a aparecer puntos de transmisión, excepto en la crecida por MME que durante el buffer, se decidió cambiar la potencia del Plasma a 190W (en vez de los 150 utilizada en todas las anteriores), esto con el fin de tratar de mejorar la capa buffer con respecto a los anteriores que sirvieron de referencia. Los puntos de transmisión en la capa buffer dan indicios de un crecimiento no completamente en 2D (capa por capa), sino que hay una probable generación de estructuras en 3D sobre la superficie. En las muestras crecidas por MBE convencional y MEE, en el buffer de AlN se tienen patrones similares, pero con intensidades diferentes. Esto tiene que ver más con problemas de ajuste de enfoque y posicionamiento del haz de electrones sobre la muestra, pero que dependido del operador, puede quedar ajustado de forma diferente.

En la etapa de los Pozos, se observa un cambio notorio de lineal a un patrón puntual, donde para las muestras con menor temperatura se observa cada vez más un patrón degradado (mayor número puntos de transmisión). Este cambio indicaría formación de mayores estructuras en 3D conforme se baja la temperatura. Este hecho se pudo corroborar por SEM y AFM (mostrado en las subseccion 4.2.2).

Haciendo un análisis del cambio de la intensidad de los puntos (spots) en el tiempo, así como el cambio en el espaciamento entre ellos, fue posible obtener la información de la interfaz del buffer y es mostrada en la Figura 4.16.

3.3

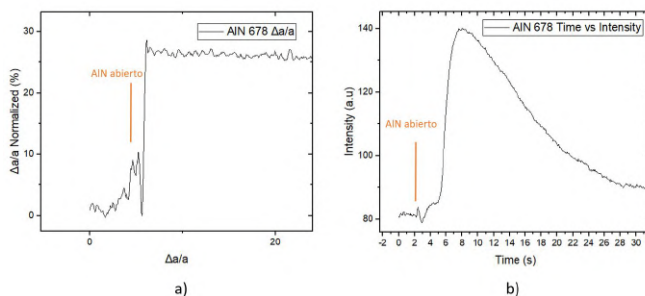


Figura 4.16: Análisis RHEED en primeros segundos de capa AlN a)cambio de separación entre spots en el tiempo b)cambio de intensidad de patrón RHEED en el tiempo.

A diferencia de cuando se deposita la capa de puro aluminio sobre la superficie del Si (111), ahora la separación en los puntos es considerable, por lo que se pudo medir un cambio en el parámetro de red en alrededor de un 25 %.

Mientras que en los primeros instantes de haber depositado la capa, en la intensidad se observa una oscilación de dos segundos, para luego aumentar drásticamente la intensidad, y finalmente disminuir. Observamos que en los tiempos de pausa, los periodos donde sólo el N está abierto, la intensidad se recupera.

La primera oscilación que se observa puede corresponder a la formación de la primera monocapa, pero después hay un aumento en la intensidad, que de acuerdo a otros autores que han observado el mismo fenómeno en estructuras III-V, el aumento de intensidad, puede ser atribuido a una dispersión intensa de electrones proveniente del metal. Después mientras el crecimiento continua, y por una sobreacumulación de metal en la superficie, genera una capa líquida así como acumulación de gotas, que da como resultado la disminución en la intensidad del RHEED hasta un punto de acumulación crítico, donde la intensidad llega a un mínimo. En este nivel el resultado es que la superficie está llena de gotas o pequeños crecimientos 3D que poco a poco comienzan a llenar los espacios en la superficie (Li et al., 2020).

4.2.2. Caracterizaciones Morfológicas

4.2.2.1. Microscopía óptica

En la Figura 4.17 se muestran las fotografías tomadas con un microscopio óptico de la superficie de las muestras obtenidas por diferentes técnicas y temperaturas de AlN/InAlN .

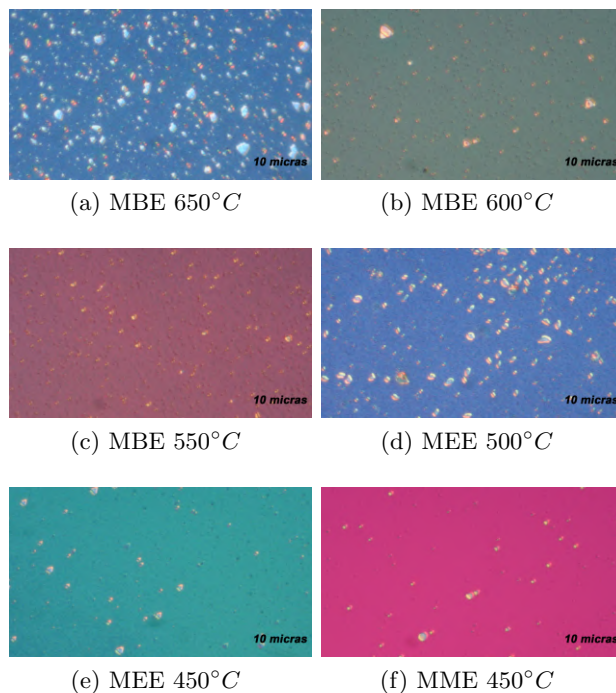


Figura 4.17: Fotografías tomadas con microscopio óptico de la superficie de las películas de AlN/InAlN por la técnica de MBE convencional con una temperatura de sustrato de: a) 650°C b) 600°C c) 550°C ; por la técnica de MEE a una temperatura de: d) 500°C e) 450°C ; por la técnica de MME con temperatura de f) 450°C . (Nota: El cambio en el color se debe al polarizador usado en el microscopio para mejorar la visibilidad de la superficie)

Se obtuvieron en todas las muestras superficies muy planas, pero con go-

tas metálicas en la superficie, lo que indica un régimen de crecimiento con exceso de metal que no logró nitrurarse, desencadenando en la formación de cúmulos en la superficie en forma de gotas.

Podemos observar un patrón en el cambio en la densidad de gotas en cada una de las muestras, por ejemplo para los crecimientos por MBE convencional al bajar la temperatura del sustrato, puede observarse como fue disminuyendo la densidad de gotas metálicas. Lo mismo ocurrió con los crecimientos por la técnica de MEE, donde el crecimiento a más baja temperatura resultó en una superficie con menor densidad de gotas metálicas.

4.2.2.2. SEM Superficial y Transversal

El estudio principal de este trabajo de tesis es el estudio de la incorporación de indio en estructuras de pozos cuánticos de materiales III-V, pero no solo es necesario estudiar las composiciones químicas y cristalinas para las diferentes temperaturas de sustrato y métodos de crecimiento epitaxial, sino que también se pueden obtener conclusiones interesantes al observar la morfología de las muestras y observar los cambios que tuvieron las muestras al variar los parámetros. En la Figura 4.18 se muestran las mediciones SEM superficial, ordenadas de acuerdo a su temperatura de crecimiento, así como el método de crecimiento utilizado.

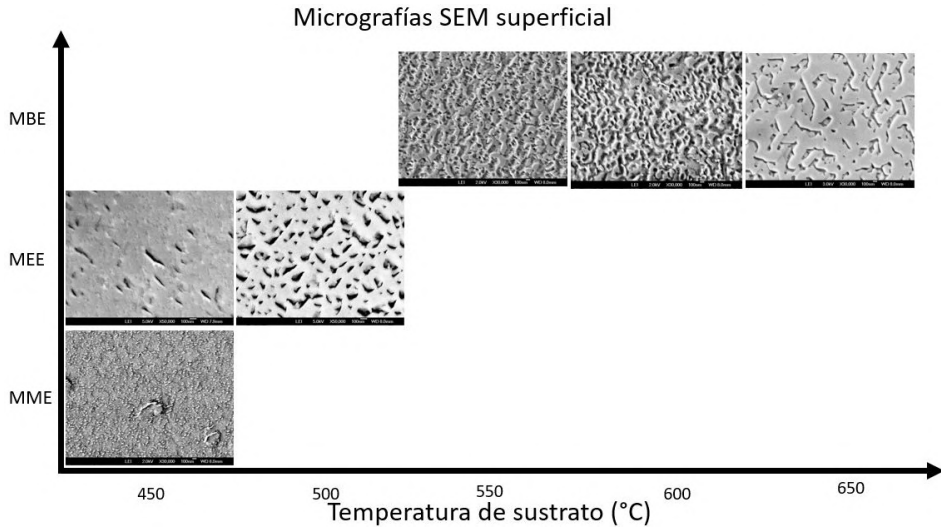


Figura 4.18: Micrografías SEM superficial de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados.

En la Figura 4.18 se observa que para las muestras crecidas por MBE convencional (obturadores abiertos durante el tiempo de crecimiento), conforme se disminuyó la temperatura de sustrato para lograr obtener una mayor incorporación de indio, la superficie cambió de forma, aparentemente adoptó una mayor rugosidad (en AFM se explica porque no es del todo cierto). En la muestra por MBE a 650°C se observa un crecimiento que parece ser capa tras capa, pero donde una capa no termina de completarse cuando ya está iniciando la siguiente, lo que podría provocar que se generen mesetas o espacios donde se pueden observar las capas anteriores.

En los crecimientos por MBE convencional a más baja temperatura (600 y 550°C) se observa un comportamiento de la superficie similar entre ambos, donde a diferencia de la muestra a 650°C , al alejarnos más de la temperatura ideal de crecimiento del AlN, parece tener un efecto de una menor coalescencia entre las capas, y donde terminan creciendo estructuras en 3D que poco a poco van completando las capas. Este método es conocido como método de Volmer-Weber, y se da principalmente por una interacción

entre los átomos absorbidos con el substrato, lo que lleva a la formación de cúmulos tridimensionales en formas de islas. (Fornari et al., 2018). Es posible que como la temperatura de fusión del aluminio es alrededor de los 660°C al bajar la temperatura abajo de ese valor, exista menos movilidad del aluminio en la superficie, y por tanto de preferencia al crecimiento tipo Volmer-Weber.

También se observa que para los crecimientos de tipo MEE y MME, nuevamente parece regresar a una superficie más uniforme, esto puede deberse a que este tipo de métodos se ha registrado en la literatura que funcionan muy bien para crecimientos a baja temperatura, como en nuestro caso (Horikoshi et al., 1988).

Específicamente con las muestras por MEE se podría hablar de un crecimiento tipo Frank-van der Merwe, o de capa por capa, mientras que en la de MME se tiene lo que parece ser una buena coalescencia, pero con estos puntos distribuidos por toda la superficie, con un diámetro sobre los 40 nanómetros.

Comparando con artículos publicados sobre puntos cuánticos, se habla de distribución de estructuras 3D por toda la superficie, en el rango de los 10 a 35 nanómetros, con una media centrada en los 25 nm (Wei Huang et al., 2014). Entonces es probable que se tenga un tipo de crecimiento conocido como Stranski-Krastanov, que es una mezcla del tipo capa por capa (Frank-van der Merwe) y del tipo de generación de clústers (Volmer-Weber), con pequeñas estructuras, que incluso pudieran ser puntos cuánticos de AlN o InAlN.

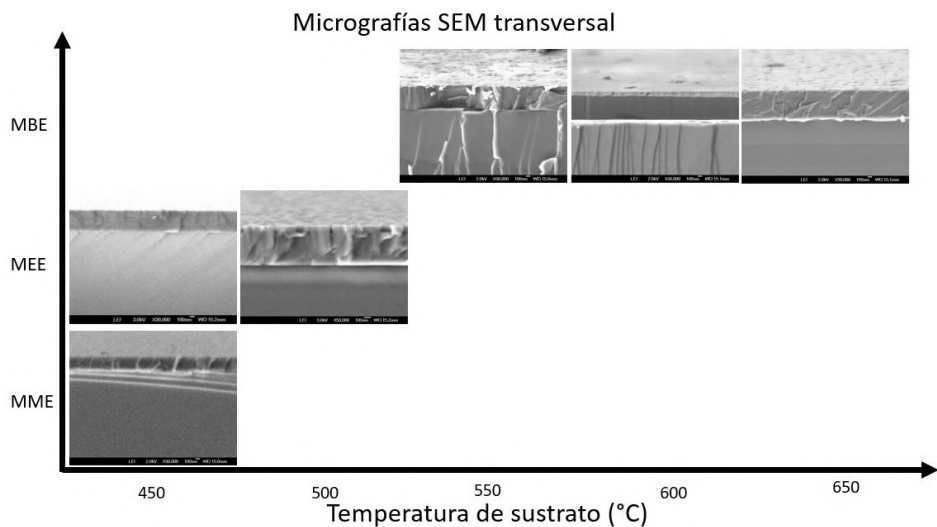


Figura 4.19: Micrografías SEM transversal de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados

En la Figura 4.19 se observan las micrografías SEM transversales de todas las muestras, y donde se observa a pesar de variar en un amplio margen la temperatura de crecimiento, se sigue teniendo un crecimiento uniforme y no del tipo columnar, como en las muestras de GaN/InGaN.

Los espesores de las heteroestructuras medidos por SEM transversal se muestran en la Figura 4.20

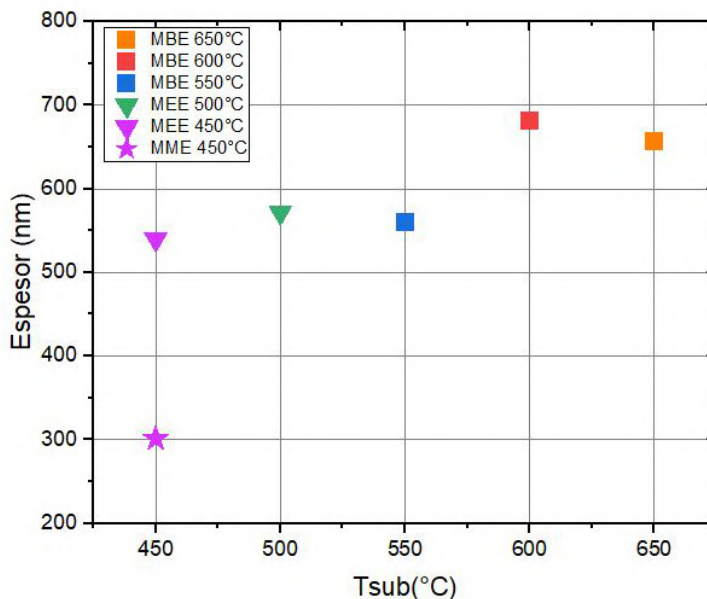


Figura 4.20: Espesores obtenidos por Micrografías SEM transversal de las películas de AlN/InAlN a diferentes temperaturas de sustrato con los diferentes métodos de epitaxia utilizados.

Se puede observar en la Figura 4.20 que para las muestras crecidas por método MBE convencional, entre los 600 y 650°C el espesor se mantiene, aunque exista un cambio en la morfología superficial de la muestra, pero para los 550°C aunque los parámetros y formas de crecimiento es el mismo (excepto de la temperatura del sustrato en los pozos), se observa una reducción del espesor considerable de un 17% aproximadamente, que responde directamente a la temperatura del sustrato aparentemente.

Entre las muestras por MBE y MEE existe una diferencia de espesores, pero se debe recordar que son métodos diferentes: mientras en MBE convencional, los obturadores se dejan abiertos, se deposita mayor cantidad de material por unidad de tiempo, en MEE y MME, existen pausas para depositar metal y luego nitrurarlo. Entonces la velocidad de crecimiento es menor, y por cuestiones de costos que conlleva, resultó imposible poder equiparar los espesores.

Entre las muestras por MEE, se observa un cambio en los espesores entre ellas de un 20 %, y este cambio en este caso no obedece específicamente al cambio en la temperatura, ya que como se explicó en la sección 3.2.2.2, las dos muestras además de bajar la temperatura en la parte de los pozos, se decidió bajar el flujo de aluminio en un 28 % con la finalidad de tratar de eliminar las gotas de aluminio de la superficie, vistas desde un microscopio óptico.

Para la muestra por MME debe recordarse que solo tiene una capa buffer de 200 nanómetros, por lo que es de esperarse que sumado al crecimiento de los pozos, su espesor no sea mayor a 300 nm.

4.2.2.3. AFM

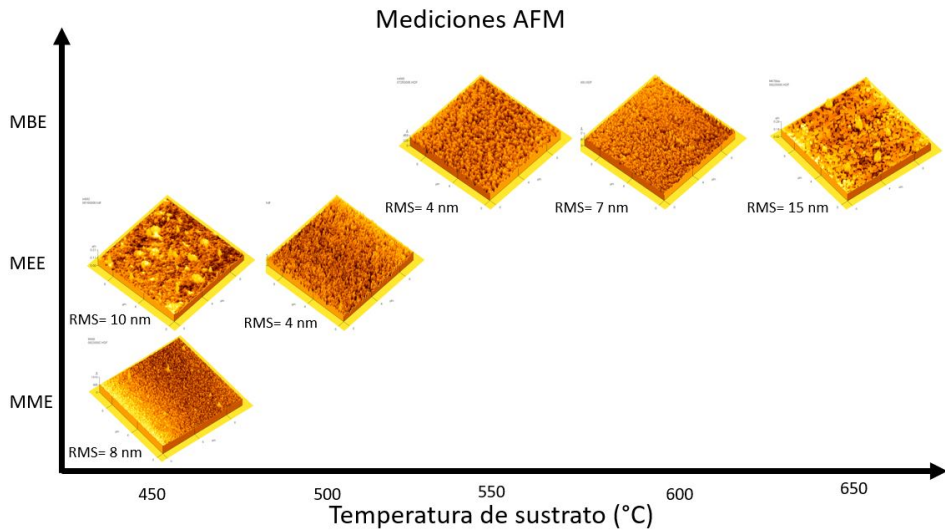


Figura 4.21: Imágenes AFM con su respectiva rugosidad media en un barrido de un área de $1\mu m^2$ organizadas de acuerdo a la temperatura del crecimiento y su método de epitaxia correspondiente.

En la Figura 4.21 se observan las imágenes de AFM para cada muestra analizada.

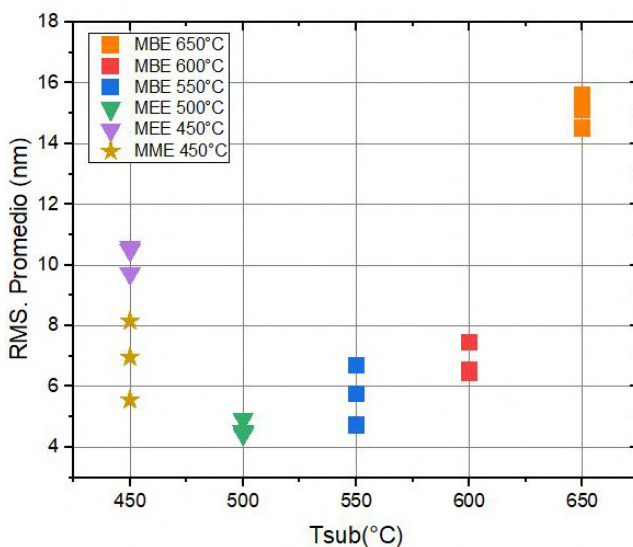


Figura 4.22: Rugosidad de las muestras de AlN/InAlN en función de la temperatura del sustrato y del modo de epitaxia utilizado.

4.2.3. Caracterizaciones químicas y calidad cristalina

4.2.3.1. Caracterización EDS, SIMS

Con la finalidad de poder medir la concentración de indio que se incorporó en nuestras estructuras, se procedió primeramente a estudiar las muestras mediante EDS. Los resultados se muestran en la Figura 4.23 y en Tabla 4.4.

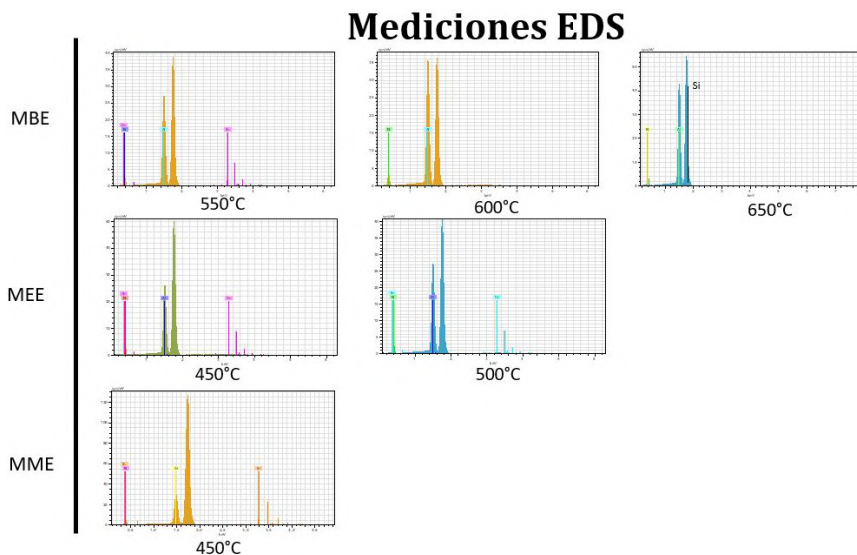


Figura 4.23: Mediciones EDS a 20kV para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.

Se puede observar en la Figura 4.23 que dentro de las composiciones químicas observadas en EDS, el In no aparece en las muestras crecidas a temperaturas mayores de 550°C , mientras que para las muestras en 550°C y debajo de esa temperatura, independientemente de la técnica, sí se registra In. También en la medición, se encontraron compuestos esperados como Al, Si, N y otros no tan deseados como O y C. Pero como se explicó en las mediciones de GaN/InGaN, es muy probable que estos provengan de la superficie y su contaminación después de ser expuesta al ambiente, un tiempo considerable, antes de haberse realizado la medición.

Los valores obtenidos de la composición química por EDS (atom %) entre los elementos de mayor importancia en este trabajo, se muestran la Tabla 4.4

Método	No. Muestra	$T_{\text{substrato-QW}}(^{\circ}\text{C})$	Al [at. %]	N [at. %]	In [at. %]
MBE	678	650°C	35.03	64.97	N/A
	679	600°C	36.48	63.52	N/A
	680	550°C	34.85	65.13	0.01
MEE	681	500°C	34.74	65.15	0.1
	682	450°C	32.92	66.90	0.18
MME	690	450°C	30.60	69.12	0.27

Tabla 4.4: Composición química de las heteroestructuras AlN/InAlN, para diferentes métodos de crecimiento epitaxial y las diferentes temperaturas utilizadas

Nuevamente observamos que no se detecta In en las muestras a 650 y 600°C , esto debido a una muy baja concentración en varios ordenes de magnitud respecto al Al o N, información que fue corroborada por SIMS más adelante.

En la muestra por MBE convencional a 550°C se observa la aparición de In, con un porcentaje atómico respecto al Al y N muy bajo. Lo mismo sucede con las otras técnicas, como por ejemplo MEE, que mientras se disminuye la temperatura, se observa un aumento de un 80% en la concentración medida.

Lo interesante de estas mediciones es que a pesar de un cambio en la temperatura de sustrato, la gran diferencia entre MBE convencional, con las técnicas por modulado, obtenemos una incorporación de indio más de un orden de magnitud mayor.

Puesto que la información mostrada en la Tabla 4.4, no corresponde a la concentración que se tiene de Indio en los pozos, sino más bien el total en una sección completa de la muestra, ya que incluso como observamos en la figura 4.23, el detector incluso alcanza a medir el sustrato de Si (111). Para tener una mejor información de la distribución, cantidad y porcentaje de incorporación de indio en cada pozo, se procedió a la medición de SIMS y cuyos resultados se muestran en la Figura 4.24.

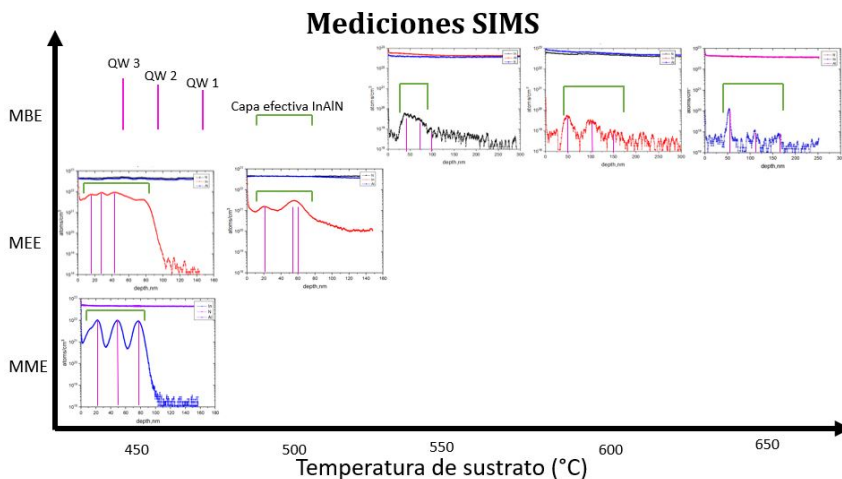


Figura 4.24: Perfiles SIMS para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.

En los perfiles de SIMS de la Figura 4.24, se puede obtener información muy importante de los efectos del cambio de la temperatura y técnica de crecimiento. El primer hecho relevante es que por la técnica de MBE convencional, el bajar la temperatura no pareció ayudar de forma sustancial a la incorporación de In, si bien, se observa un ligero aumento en algunos de los pozos, como se puede corroborar en la Tabla 4.5, las interfaces entre los pozos se van perdiendo. La razón de esto es debido a la disminución de la velocidad de crecimiento y que las barreras rugosas no logran contener bien el In en el pozo y este comienza a difundir en las capas superiores.

Para las muestras con el método de MEE, se observa una notable mayor incorporación de indio respecto a las de MBE, e incluso se observa un mayor aumento en la concentración al continuar bajando la temperatura hasta los 450°C . En este caso las interfaces parecen no ser tan definidas, que incluso en la muestra a 500°C se observa que los primeros 2 QW se fusionaron, muy probablemente debido a la difusión de In entre las capas. Para poder obtener mejores interfaces, podría sugerirse barreras de mayor espesor. El único problema sería el tiempo invertido, ya que en esta técnica las velocidades de crecimiento son muy bajas ya que se cierran y se abren los

obturadores durante tiempos del orden de una monocapa (2-4 segundos).

En la Muestra crecidas con el método de MME se observan los 3 pozos con un mismo tamaño y con interfaces muy bien definidas. Si bien, para cada pozo se esperaban concentraciones molares de In diferentes, estas no se observan.

En el tercer pozo se puede observar una caída no uniforme en forma de “hombro”, y considerando que en ese pozo de acuerdo a la Tabla 3.13 se depositó mayor cantidad de In, es muy probable que se haya dado un fenómeno de segregación y/o interdifusión. Este fenómeno ya se ha reportado antes y se encuentra asociado a la alta temperatura del sustrato así como a dislocaciones cerca de las interfaces (Kawai et al., 1993)

Método	No. Muestra	$T_{\text{sustrato-QW}} (^{\circ}C)$	x- QW 1	x- QW 2	x- QW 3
MBE	678	$650^{\circ}C$	2.94×10^{-3}	2.78×10^{-4}	1.92×10^{-4}
	679	$600^{\circ}C$	8.01×10^{-4}	5.11×10^{-4}	1.90×10^{-4}
	680	$550^{\circ}C$	1.12×10^{-3}	6.77×10^{-4}	2.67×10^{-4}
MEE	681	$500^{\circ}C$	3.54×10^{-2}	6.87×10^{-2}	
	682	$450^{\circ}C$	1.73×10^{-1}	2.30×10^{-1}	2.22×10^{-1}
MME	690	$450^{\circ}C$	2.127×10^{-1}	2.141×10^{-1}	1.965×10^{-1}

Tabla 4.5: Concentraciones de In para cada pozo cuántico, para las diferentes técnicas y sus temperaturas de crecimiento.

4.2.3.2. Caracterización XRD

De forma general, en los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 4.25, se tienen dos picos característicos que se conservan en todas las muestras, que corresponden al Si(111), que proviene justamente de nuestro sustrato y el nitruro de aluminio que proviene de nuestra capa buffer, así como de las barreras de los pozos, e incluso de los propios pozos.

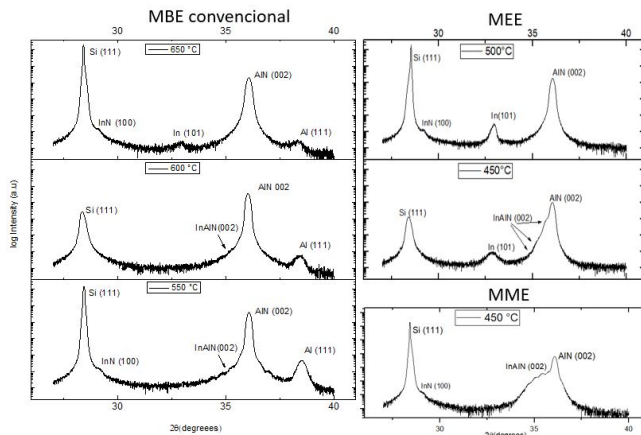


Figura 4.25: Difractogramas XRD para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.

Pero fuera de esos dos picos antes mencionados, se tiene un comportamiento singular para cada una de las muestras y se describen cada una a continuación:

1. MBE 650°C.

Se observa un pico alrededor de 32.98° en 2θ , que corresponde a In metálico en la dirección (101), además de un pico asociado al Al en la dirección (111) en 38.5° , esto indica que se tiene una cantidad de metal en exceso, que no se nitruró y formó cúmulos de puro metal. Este tipo de cúmulos, suelen verse en forma de gotas en la superficie, justamente como se observó en las imágenes de microscopio óptico. En esta muestra no se observó ningún pico característico que pudiéramos asociar a la aleación InAlN.

2. MBE 600°C.

En esta muestra, al bajar la temperatura, parte del In metálico logró convertirse en aleación InAlN, ya que no apareció el pico de In de los 32.98° , además que se observan pequeñas señales sobre la base del pico de AlN, que podrían corresponder a aleación de InAlN con muy poco contenido de In. Aquí también vemos que el pico asociado al aluminio

metálico, sigue apareciendo, lo que podría indicar que se está en un régimen rico en metal, y que se corrobora con las gotas observadas en microscopio óptico.

3. MBE 550°C.

Se observa más claramente una posible aleación de InAlN, debido a los picos sobre la base del pico de AlN (002) que discutiremos con detalle más adelante. Nuevamente aparece el pico de aluminio. Parece haber un crecimiento rico en metal, por lo que se generaron gotas en la superficie.

También se observa en la base del pico de AlN (002) lo que pudieran corresponder a picos asociados a la aleación de InAlN, pero dado la periodicidad con la que aparecen y además que también se encuentran del lado derecho, es posible que se tengan interferencias en XRD.

Este fenómeno de interferencia puede ser simulado mediante el ajuste teórico de un patrón de difracción (considerando una perfecta coherencia cristalina y una superficie sin rugosidad) descrito por la Ecuación 4.2 (John et al., 2021).

$$I(\theta) \propto \left(\frac{\sin(2\pi n d_{hkl} \sin(\frac{\theta}{\lambda}))}{\sin(2\pi d_{hkl} \sin(\frac{\theta}{\lambda}))} \right)^2 \quad (4.2)$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos (hkl) (2.49 Å para AlN(002)), λ es la longitud de onda de los rayos-x (1.542 Å para fuente CuK_{α}), y n es el número total de celdas unitarias que generan la difracción.

Haciendo el ajuste teórico de la Ecuación 4.2 al difractograma XRD podemos observar en la Figura 4.26 que una capa coherente de 80 celdas unitarias de AlN se ajusta muy bien a los datos experimentales.

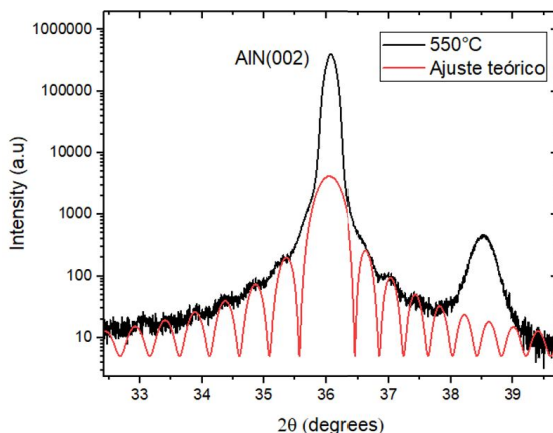


Figura 4.26: Difractogramas XRD alrededor de pico de AlN(002). La línea en color rojo es un ajuste teórico sobre los datos experimentales de reflexiones de una capa coherente de 80 celdas unitarias (≈ 39 nm) de espesor.

El correcto ajuste para para los primeros picos, indicaría una buena cristalización para las primeras celdas unitarias de la capa coherente.

Es posible que dada la baja incorporación de indio, otro picos asociados a la aleación se pierdan entre los picos satélites.

4. MEE 500°C.

Nuevamente aparece indio en la dirección (101), pero no se observa aluminio, esto podría deberse a la forma y orden que se llevó el crecimiento por MEE, ya que como se mencionó en la Sección 3 en la Tabla 3.10, el orden de apertura tenía en primer lugar al aluminio, después al nitrógeno y por ultimo al Indio. Esto señala un posible escenario de la forma en que se desarrolló el crecimiento de las capas, donde al final de cada ciclo e inicio del siguiente, observamos que se deposita indio, después aluminio y luego se nitrura, y esto puede conllevar a que el indio que se depositó primero, sea desplazado por el aluminio, quien además tiene una mayor eficiencia de ionización con respecto al nitrógeno.

5. MEE 450°C.

Al bajar más la temperatura, y con el propósito de evitar desplazar

el indio y poderlo nitrurar para formar la aleación, se decidió bajar el flujo de Al en los pozos, lo que resultó en la aparición de picos muy pegados al nitruro de aluminio, pero que claramente ya mostraban la formación de aleación InAlN. si bien, no se logró eliminar por completo el indio metálico, si tuvo efectos positivos en la formación de la aleación de InAlN.

claramente pareció existir la formación de la aleación InAlN muy notoria en XRD, por lo que se procedió a realizar una deconvolución como se muestra en la Figura 4.27, para localizar un ajuste adecuado de la posición de los picos asociados a cada concentración molar de indio.

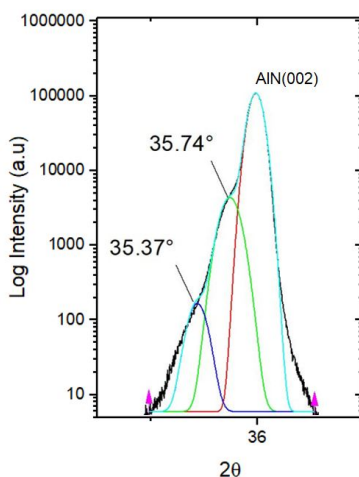


Figura 4.27: Deconvolución de difractograma XRD para muestra por MEE a $450^{\circ}C$ asociado a $In_xAl_{1-x}N$.

En el caso de la muestra a $450^{\circ}C$ por MEE, se tiene lo que parecen ser 2 picos asociados a distintas concentraciones molares de indio cada una. Utilizando las Ecuaciones (4.3) y (4.4):

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.4)$$

Donde la primera ecuación es conocida como ley de Bragg, con n como el orden de difracción, λ es la longitud de onda del equipo de rayos x, d es la distancia interplanar dada en ángstroms, y θ es el ángulo de Bragg dado en grados.

Usando una difracción de primer orden, una longitud de onda de 1.5406 \AA correspondiente a la fuente emisora de $\text{CuK}\alpha$ del rayos x utilizado y θ como el ángulo en que aparece cada pico de rayos x, podemos calcular para la dirección $(hkl)=(002)$, el parámetro de red para la aleación en ese punto. Los resultados son los mostrados en la Tabla 4.6.

Método	No. Muestra	$T_{\text{substrato-QW}}(^{\circ}\text{C})$	2θ	$d \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
MEE	682	450°C	35.74°	2.5103	5.0206
MEE	682	450°C	35.37°	2.5357	5.0714

Tabla 4.6: Distancias interplanares y parámetros de red obtenidos usando los resultados de XRD para la muestra por MEE.

Sustituyendo las energías de band gap por los parámetros de red en la ley de Vegard descrita en la Ecuación 4.1, se obtiene la siguiente ecuación:

$$C_{AlnN} = xC_{InN} + (1 - x)C_{AlN} - bx(1 - x), \quad (4.5)$$

donde C_{AlnN} corresponde al parámetro de red obtenido por XRD, C_{InN} el parámetro de red del InN que tiene un valor de (5.7034 \AA) . C_{AlN} corresponde al parámetro de red del AlN y tiene un valor de (4.979 \AA) . x y b corresponden a la concentración molar y el parámetro de bowing.

Despejando para la concentración molar x , se obtiene la siguiente expresión, para $b \neq 0$:

$$x = \frac{\sqrt{4b(A - C) + (b - B + C)^2} + b - B + C}{2b} \quad (4.6)$$

El parámetro de bowing, como se comentó en la sección de resultados de Heteroestructuras GaN/InGaN, sigue siendo un tema de estudio.

En artículos publicados mencionan que el band gap del parámetro de bowing para C.M vs parámetro de red puede ser diferente de 0, y de hecho obtienen un valor de -0.06 eV que tuvo un mejor ajuste a sus resultados (CY. and et al., 2014). Usando $b = 0$, $b = -0.06$, $b = 0.5$, los datos de la Tabla 4.6 y la Ecuación 4.6, se obtuvieron las concentraciones molares asociadas a cada pico en las deconvoluciones de XRD, y son mostradas en la Tabla 4.7.

Método	No. Muestra	$T_{substrato-QW}(^{\circ}C)$	2θ	c (Å)	C.M con $b=0$	C.M con $b=-0.06$	C.M con $b=0.5$
MEE	682	$450^{\circ}C$	35.74°	5.0206	5.18×10^{-2}	4.80×10^{-2}	1.41×10^{-1}
MEE	682	$450^{\circ}C$	35.37°	5.0714	1.14×10^{-1}	1.06×10^{-1}	2.60×10^{-1}

Tabla 4.7: Concentraciones molares de In con diferentes valores de parámetro de bowing para los picos alrededor de AlN(002) de difractograma de XRD.

Como se puede observar, el ajuste de las concertaciones molares, coincide en el orden de magnitud a las concentraciones obtenidas por SIMS en la Tabla 4.3.

6. MME $450^{\circ}C$.

Dado que la información apuntaba a un crecimiento rico en metal, el crecimiento MME tiene la capacidad de poder aumentar la cantidad de N reactivo que se utiliza para la formación de los nitruros, y poder buscar un punto estequiométrico entre la cantidad de N con metal. Y justamente esa cualidad, permitió obtener claramente una aleación InAlN no vista en ningún otro crecimiento, donde se pudo observar incluso lo que parecen ser distintas concentraciones molares de In en los pozos.

Realizando una deconvolución alrededor del pico de AlN(002) se obtiene lo mostrado en la Figura 4.28.

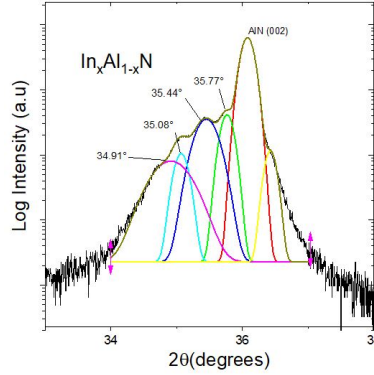


Figura 4.28: Deconvolución de difractograma XRD para muestra por MME a 450°C asociado a $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

Se pueden observar múltiples picos alrededor del pico de $\text{AlN}(002)$, lo que podría ser un indicativo de que algunos de ellos sean picos satélites debido a interferencias en XRD.

A diferencia del ajuste realizado en la Figura 4.26 donde los picos satélites se encuentran distribuidos de forma simétrica alrededor del pico de $\text{AlN}(002)$, en la Figura 4.28 se tiene una gran asimetría de intensidades entre los picos de la derecha con los de la izquierda. Este fenómeno indicaría un esfuerzo interplanar y/o un gradiente de composición en la dirección de crecimiento (John et al., 2021).

Para reproducir esta asimetría es necesario introducir en la Ecuación 4.2 un cambio gradual de la distancia interplanar (d_{hkl}) como función del espesor con la siguiente dependencia funcional (John et al., 2021):

$$d_{hkl} = Ae^{\frac{-N}{B}} + C \quad (4.7)$$

Donde N es el número de la celda unitaria en curso (que va desde 1 hasta el número total de celdas n que generan la difracción), A , B y C que son los parámetros de ajuste.

Utilizando La Ecuación 4.7 con $N=50$, $A=0.24$, $B=-39$ y $C=4.979$, se generó un gradiente de composición exponencial a lo largo de 50 celdas unitarias con la siguiente forma:

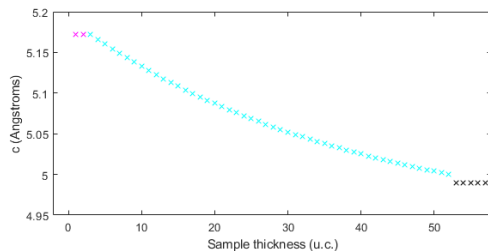


Figura 4.29: Cambio del parámetro de red c ($d_{hkl}=c/2$ para $\text{AlN}(002)$) como función del número de celdas unitarias.

Introduciendo el gradiente de composición en la ecuación 4.2 se obtuvo el ajuste mostrado en la Figura 4.30

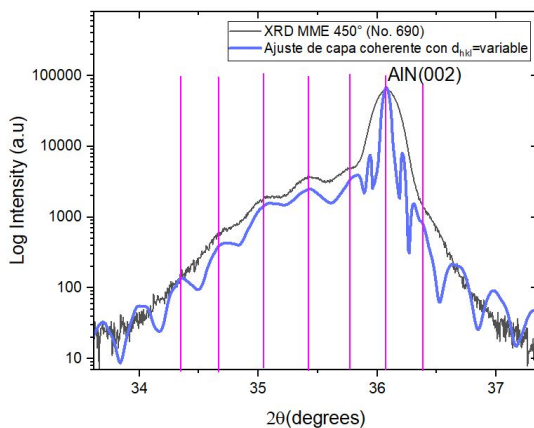


Figura 4.30: Difractogramas XRD alrededor de pico de $\text{AlN}(002)$. La línea en color azul corresponde a un ajuste teórico sobre los datos experimentales de reflexiones de una capa coherente de 50 celdas unitarias (≈ 24.8 nm) de espesor, considerando el gradiente de composición de la Figura 4.29.

El correcto ajuste teórico alrededor del pico de $\text{AlN}(002)$ en la Figura 4.30 de una capa coherente de 24.8 nm con un gradiente exponencial descendiente que va desde una constante de red de 5.172 hasta la constante de red del AlN (Figura 4.29), concuerda con las mediciones de

SIMS (Figura 4.24), donde estaríamos observando las reflexiones producidas por el pozo más superficial con una concentración molar de In que va desde $x=0.21$ hasta $x=0$.

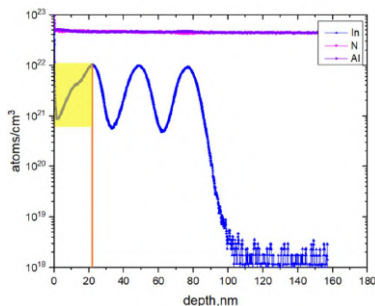


Figura 4.31: Perfil de SIMS de muestra por MME donde se muestra en color amarillo la capa coherente del último pozo que produce los patrones de interferencia en la Figura 4.30.

4.2.4. Propiedades ópticas

4.2.4.1. Caracterización óptica por cátodoluminiscencia

Con la finalidad de estudiar las propiedades ópticas de las muestras, se sometieron a caracterización por cátodoluminiscencia, donde se obtuvieron los espectros de emisión mostrados en la Figura 4.32. Es necesario aclarar, que las emisiones producidas por la muestra solo corresponden a los picos anchos y no tan delgados, ya que los picos angostos y bien definidos, corresponden a ruido generado por el propio equipo, debido a la emisión del plasma generado, por el paso de electrones sobre las moléculas del aire, que si bien, la medición se realiza al vacío, siempre existen moléculas residuales que generan estos picos bien identificados en todas las mediciones.

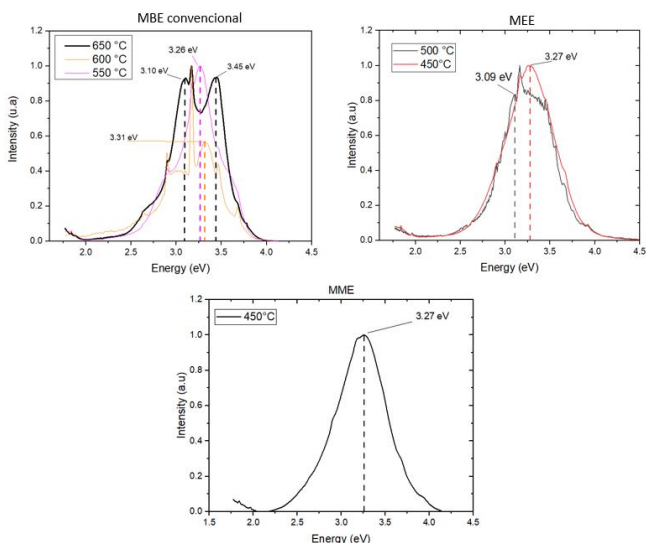


Figura 4.32: Espectros de cátodoluminiscencia para las películas de AlN/InAlN para los diferentes modos de crecimiento epitaxial y diferentes temperaturas de sustrato.

Las dificultades de medir AlN residen en su band gap de 6.2 eV, que corresponde a una medición en ultravioleta profundo, por lo que se requiere de un equipo especial de medición para esas energías. Si bien, se encontró una concentración molar de In, en la mayoría de las muestras, estos valores son muy bajos, por lo que la energía de emisión se encontraría muy cerca de los 6 eV. En este trabajo se analizó desde los 4 hasta los 1.5 eV, debido a las limitaciones técnicas.

Como se puede observar en los espectros para las muestras por MBE convencional, se tienen emisiones sobre los 3.22 eV, pero por los bajos valores de In obtenido en SIMS y XRD, estas no pueden corresponder a las emisiones por la aleación de InAlN. Se ha reportado que la intensidad en estas bandas 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 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 (Li, 2014).

En cambio en las muestras crecidas por MEE y MME, las concentraciones de In son considerablemente mayores, por lo que si se utiliza la ley de Vegard para energías para el caso del InN y AlN, y un parámetro de bowing de 2.5, 5 y 10, que en diversos artículos han señalado como el rango para InAlN, en donde 2.5 es para altas concentraciones de In, mientras que 10 es para bajas concentraciones (menores a $x = 0.4$) (Alam et al., 2020). Se puede observar en la Figura 4.33, que las energías de band gap esperadas para las aleaciones que se encuentran entre $x = 0.1$ y 0.3 , de la Tabla 4.7, caen justo entre el rango de los 2.5 a los 4.5 eV (para $b = 10$), que es justo nuestra zona de medición, y de hecho se pudo observar que para estas muestras, las emisiones eran más intensas en esas zonas, por lo que se puede pensar en una emisión debido a vacancias de nitrógeno, más la suma de emisiones debidas a las capas de InAlN. Claramente las señales se encuentran en una superposición de sus picos, por lo que esta técnica no permite ver de forma separada las diferentes emisiones.

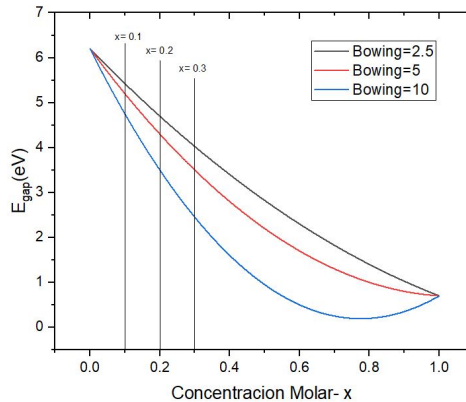


Figura 4.33: Gráfico de concentración molar x (In) VS energía de banda prohibida para distintos parámetros de bowing.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo a futuro

El objetivo principal de esta tesis fue el estudio de la incorporación de Indio en pozos cuánticos en heteroestructuras III-N sobre sustratos de Si(111) crecidas por epitaxia de haces moleculares.

El trabajo se dividió en dos partes, la primera corresponde a la investigación en el cambio en la incorporación de In para diferentes temperaturas de sustrato (500 y 550°C) durante el crecimiento de heteroestructuras del tipo GaN/InGaN, así como el estudio relacionado con sus características ópticas, morfológicas y químicas mediante las técnicas presentadas en el capítulo 4.1. Los resultados más importantes de esta primera parte se mencionan a continuación:

- De los resultados obtenidos mediante RHEED mostrados en la Figura 4.1 encontramos un patrón de difracción al final del crecimiento, con puntos de transmisión en vez de líneas uniformes, lo que indica que se crecieron estructuras cristalinas del tipo 3D, que más tarde mediante AFM, SEM Superficial y Transversal (Figuras 4.8 4.6 4.7) se confirmó que correspondían a nanocolumnas.
- Una observación importante de este trabajo, fue la disminución en la rugosidad para la muestra con temperatura de crecimiento más alta. Estos resultados pueden verse claramente en la Figura 4.8. La mayor

movilidad de los átomos en la superficie de mayor temperatura ayuda a un mejor crecimiento epitaxial.

- Mediante la caracterización química por SIMS, se encontró una incorporación de In en los Pozos de $In_xGa_{1-x}N$ del orden de 0.02 a 0.12 en concentración molar x , mismos que son mostrados en la Tabla 4.3. De los perfiles de SIMS (Figura 4.10) se pudo observar que al bajar la temperatura se tuvo un aumento del 50% en la incorporación de In, pero tuvo un efecto negativo en la separación de las interfaces entre pozos y barreras. Esto se debe a que al bajar la temperatura, el indio que logra depositarse sobre el sustrato en el crecimiento de los pozos, tiene menor posibilidad de re-evaporarse, pero la temperatura tiene un efecto contrario en el crecimiento de las barreras, que al alejarnos más de su temperatura ideal ($700^\circ C$), se traduce en barreras delgadas o de menor uniformidad, y por lo tanto una posible interdifusión de In entre ellas.
- En los difractogramas de XRD de la Figura 4.11 logramos observar la presencia de InGaN, mismo que se presenta como una curva ensanchada debajo del pico asociado al GaN(002).
- Las propiedades ópticas analizadas por fotoluminiscencia en la Figura 4.14 donde con la ayuda de las concentraciones molares obtenidas en SIMS, se pudo corroborar la emisión de fotoluminiscencia producida por los pozos, en especial los de mayor tamaño, que tuvieron un mayor corrimiento hacia el infrarrojo producto de una mayor concentración molar de In en ellos.

La segunda parte del trabajo corresponde a la investigación en el cambio en la incorporación de In en heteroestructuras AlN/InAlN, empleando para ello diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento, así como tres diferentes técnicas para depositar elementos en epitaxia por haces moleculares. Las tres técnicas utilizadas fueron MBE convencional, Migration Enhanced Epitaxy y Metal Modulated Epitaxy, las cuales se describen en el capítulo 2.2 .

Se estudiaron las características ópticas, morfológicas y químicas, de las cuales los resultados más importantes de esta segunda parte se mencionan a continuación:

- De los resultados obtenidos mediante RHEED mostrados en la Figura 4.15, se observaron patrones lineales con algunos puntos de transmisión que se comenzaban a hacer visibles, lo que indica un crecimiento con estructuras 3D, que más tarde mediante AFM, SEM Superficial y Transversal (Figuras 4.21 4.18, 4.19), se confirmó que correspondían a un crecimiento tipo capa por capa que no terminaron de coalescer completamente.
- Se encontró que para las muestras crecidas por MBE convencional, al disminuir la temperatura de sustrato, también se disminuyó la rugosidad de las películas.
- Mediante los análisis químicos por SIMS y EDS, se encontró que para la heteroestructura usada en este trabajo, la técnica de epitaxia por MME a una temperatura de sustrato de 450°C tuvo la mejor incorporación molar de In (al rededor del 21 %) manteniendo una estructura bien definida entre los pozos y sus barreras (Figura 4.24), aunque en el pozo más superficial se presentó un fenómeno de segregación e interdifusión de indio en la barrera, mismo que se ha reportado y se ha asociado a la alta temperatura del sustrato así como a dislocaciones cerca de la interfaz (Kawai et al., 1993).
- Se encontró que para la técnica de epitaxia por MBE convencional, al bajar la temperatura de sustrato durante el crecimiento, la concentración molar de indio en los pozos no aumentó considerablemente, pero si tuvo un efecto negativo en las interfaces entre los pozos y las barreras, lo que provocó que al bajar la temperatura se fueran perdiendo las separaciones entre pozos, muy posiblemente por una interdifusión de indio entre las barreras.
- La técnica de crecimiento por MEE mostró una mejora en la incorporación de In respecto a la técnica de crecimiento por MBE, aunque se observó interdifusión de In en toda la heteroestructura.
- Los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 4.25 muestran la aparición de picos asociados a In y Al debido al exceso de metal en la relación estequiométrica con el Nitrógeno durante el crecimiento, lo que conduce a la formación de gotas de metal sobre la superficie,

mismas que se pudieron observar con el microscopio óptico en la Figura 4.17. Se observa que para cada técnica al bajar la temperatura la densidad de gotas disminuye, lo que coincide con la intensidad de los picos asociados a metal sin nitrurar en los espectros de XRD.

- Las Mediciones por XRD mostraron con mayor claridad que las muestras crecidas por MEE y MME a $450^{\circ}C$ contienen picos muy pegados al pico de $AlN(002)$, correspondientes a las aleaciones de $In_xAl_{1-x}N$ de los diferentes pozos.
- En las propiedades ópticas de las heteroestructuras analizadas por cátodoluminiscencia, se observó que las muestras por MBE tienen emisiones alrededor de los 3.22 eV, pero por las bajas concentraciones de In, se asocian a vacancias de nitrógeno dentro del material. Mientras que las muestras crecidas por la técnica de MEE y MME a $450^{\circ}C$ presentaron una mayor emisión alrededor de los 3.37 eV asociada a los pozos cuánticos con una incorporación de In de entre un 20 y 30 %.

Fue posible encontrar gracias a este trabajo de investigación que la temperatura del sustrato durante el crecimiento de heteroestructuras del tipo III-N por epitaxia de haces moleculares donde se requiere una aleación con In, tiene un impacto en la incorporación de indio así como en propiedades morfológicas, químicas y ópticas.

También se pudo observar que las técnicas epitaxiales como MEE y MME ayudan a mejorar la incorporación de In dado su mejor desempeño a bajas temperaturas de sustrato, y en el caso específico de MME, ayudó a conservar de mejor manera las interfaces de los pozos.

El presente trabajo deja la pauta para continuar explorando las implicaciones de la temperatura y la aplicación de las distintas técnicas epitaxiales por MBE, en la incorporación de In en estructuras de pozos cuánticos sobre Si(111).

Trabajos presentados

“Growth of InGaN and InAlN nanostructures on Si(111) substrates ”
XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Puerto Vallarta, Jalisco, México. 26 – 29 / Septiembre / 2022

Referencias

- Alam, Zubialevich, S., V.Z., G., and et al., B. (2020). Bandgap and refractive index estimates of inaln and related nitrides across their full composition ranges. *Scientific reports*, 16205.
- Bhuiyan, A. G., Islam, M. S., and Hashimoto, A. (2020). Molecular beam epitaxy of inaln alloys in the whole compositional range. *AIP Advances*, 10(1):015053.
- Camacho-Reynoso, M., Hernández-Gutiérrez, C., Yee-Rendón, C., Rivera-Rodríguez, C., Bahena-Uribe, D., Gallardo-Hernández, S., Kudriavtsev, Y., López-López, M., and Casallas-Moreno, Y. (2022). Cubic inxgal-xn/gan quantum wells grown by migration enhanced epitaxy (mee) and conventional molecular beam epitaxy (mbe). *Journal of Alloys and Compounds*, 921:165994.
- Chin, A., Ahn, T., Li, H., Vaddiraju, S., Bardeen, C., Ning, C.-Z., and Sunkara, M. (2007). Photoluminescence of gan nanowires of different crystallographic orientations nano. *Nano letters*, 7:626–31.
- CY., C. W. W. Y. P. and et al. (2014). Effect of in/al ratios on structural and optical properties of inaln films grown on si(100) by rf-mombe. *Nanoscale Res Lett* 9, 204.
- Fornari, C., Fornari, G., Rappl, P., Abramof, E., and Travelho, J. (2018). *Monte Carlo Simulation of Epitaxial Growth*.
- Gil, B. (1998). *Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications*. Clarendon Press, 1st edition.

- Horikoshi, Y. (2016). *Flow Rate Modulated Vapor Epitaxy*.
- Horikoshi, Y., Kawashima, M., and Yamaguchi, H. (1988). Migration-enhanced epitaxy of GaAs and AlGaAs. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(Part 1, No. 2):169–179.
- Huayong, X., Hu, X., Xu, X., Shen, Y., Qu, S., Wang, C., and Shuqiang, L. (2012). Gallium vacancies related yellow luminescence in n-face gan epitaxial film. *Applied Surface Science*, 258:6451–6454.
- Ishizaka, A. and Shiraki, Y. (1986). *Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE*. J. Electrochem. Soc., 133th edition.
- John, P., Khalfioui, M., Deparis, C., Welk, A., Lichtensteiger, C., Bachellet, R., Saint-Girons, G., Rotella, H., Hugues, M., Grundmann, M., and Zuniga-Perez, J. (2021). Epitaxial zn 3 n 2 thin films by molecular beam epitaxy: Structural, electrical, and optical properties. *Journal of Applied Physics*, 130:065104.
- Kafar, A. (2018). *Superluminescent diodes based on InGaN quantum structures*. PhD thesis.
- Kawai, T., Yonezu, H., Ogasawara, Y., Saito, D., and Pak, K. (1993). Segregation and interdiffusion of in atoms in gaas/inas/gaas heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 74(3):1770–1775.
- Krost, A. and Dadgar, A. (2002). Gan-based optoelectronics on silicon substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 93:77–84.
- Li, C. (2014). Strong cathodoluminescence of aln nanowires synthesized by aluminum and nitrogen. *Materials Letters*, 115:212–214.
- Li, C., Maidaniuk, Y., Kuchuk, A., Mazur, Y., Benamara, M., Ware, M., and Salamo, G. (2020). Effect of indium accumulation on the growth and properties of ultrathin in(ga)n/gan quantum wells. *Materials and Design*, 190:108565.
- Melo, O., Ramírez López, M., Pérez-Caro, M., Gallardo-Hernández, S., Casallas-Moreno, Y., Sánchez, M., Ortega, J., Santana Rodríguez, G.,

- Behar, M., González, Y., and López-López, M. (2022). Indium incorporation at inxga1-xn relaxed self-assembled nanostructures on si substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 150:106946.
- Osinsky, A., Gangopadhyay, S., Yang, J., Gaska, R., Kuksenkov, D., Temkin, H., Shmagin, I., Chang, Y., Muth, J., and Kolbas, R. (1998). Visible-blind gan schottky barrier detectors grown on $\text{si}(111)$. *Applied Physics Letters*, 72:551–553.
- Pelá, R., Caetano, C., Marques, M., Ferreira, L., Furthmüller, J., and Teles, L. (2011). Accurate band gaps of algan, ingan, and alinn alloys calculations based on lda-1/2 approach. *Applied Physics Letters*, 98:151907–151907.
- Shen, X.-Q., Ide, T., Shimizu, M., Hara, S., and Okumura, H. (2000). High-quality ingan films grown on ga-polarity gan by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39.
- Shih, H.-J., Lo, I., Wang, Y.-C., Tsai, C.-D., Lin, Y.-C., Lu, Y.-Y., and Chun, H. (2022). Growth and characterization of $\text{gan/inxga1-xn/inyal1-yn}$ quantum wells by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Crystals*, 12:417.
- Takeuchi, T., Amano, H., Hiramatsu, K., Sawaki, N., and Akasaki, I. (1991). Growth of single crystalline gan film on si substrate using 3c-sic as an intermediate layer. *Journal of Crystal Growth*, 115(1):634–638.
- Terashima, W., Che, S., Ishitani, Y., and Yoshikawa, A. (2006). Growth and characterization of alinn ternary alloys in whole composition range and fabrication of inn/alinn multiple quantum wells by rf molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45:L539–L542.
- Vurgaftman, I., Meyer, J., and Ram-Mohan, R. (2001). Band parameters for iii-v compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89:5815–5875.
- Wang, Z. (2012). *Quantum Dot Devices (Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology)*. Springer, 2012th edicion edition.

- Weihuang, Y., Li, J., Zhang, Y., Huang, P.-K., Lu, T.-c., Kuo, H.-C., Li, S., Yang, X., Chen, H., Liu, D., and Kang, J. (2014). High density gan/aln quantum dots for deep uv led with high quantum efficiency and temperature stability. *Scientific reports*, 4:5166.
- Xing, Z., Yang, W., Yuan, Z., Li, X., Wu, Y., Long, J., Jin, S., Zhao, Y., Liu, T., Bian, L., Lu, S., and Luo, M. (2019). Growth and characterization of high in-content ingan grown by mbe using metal modulated epitaxy technique (mme). *Journal of Crystal Growth*, 516.
- Yasutake, K., Takeuchi, A., Kakiuchi, H., , and Yoshii, K. (1998). Molecular beam epitaxial growth of aln single crystalline films on si (111) using radio-frequency plasma assisted nitrogen radical source. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16.
- Zambrano, M. . (2022). *Estudio de la heteroestructura GaN/AlN/Si(111) crecidas por epitaxia de haces moleculares*. PhD thesis, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Politécnico Nacional.