



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

UNIDAD ZACATENCO

Programa de Nanociencias y Nanotecnología

**Estudio de heteroestructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase
metaestable crecidas por Epitaxia de Haces Moleculares**

TESIS

Que presenta

M. en C. Marlene Camacho Reynoso

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias

en

Nanociencias y Nanotecnología

Directores de Tesis:

Dr. Iouri Koudriavtsev

Dra. Yenny Lucero Casallas Moreno

Dedicatoria

Dedico esta tesis a Dios, a mis padres, a mis hermanos, a mis asesores de Tesis y a mi Minguito.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a Dios por todo, por su hermoso amor y por permitirme avanzar un paso más en este camino de la vida.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), del gobierno mexicano por proporcionarme la beca escolar y los recursos para desarrollar mis estudios de Doctorado que culminan con la presentación de esta tesis de grado.

Gracias a CINVESTAV Zacantenco, en especial al programa de Nanociencias y Nanotecnología por brindarme la oportunidad de estudiar el Doctorado en esta maravillosa institución.

Agradezco ampliamente a la Universidad Autónoma de Sinaloa. Por darme la oportunidad de realizar una estancia en esta casa de estudios en el laboratorio de Óptica y Materiales de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas.

Un agradecimiento especial para mis Directores de tesis, el Dr. Iouri Koudriavtsev quien siempre me ha dado la atención y disponibilidad necesaria durante este trabajo de tesis. Reconozco ampliamente su invaluable apoyo en todo momento, a través de sus enseñanzas y conocimiento, los cuales me orientaron para seguir adelante. A mi Directora de tesis la Dra. Yenny Lucero Casallas Moreno por la confianza que puso en mí para realizar este trabajo, por la disponibilidad que siempre ha mostrado en el desarrollo del trabajo, pero sobre todo por su paciencia y direccionamiento que ha hecho que no desista en el camino. A ustedes mis Directores muchas gracias, excelentes personas en toda la extensión de la palabra. Me siento afortunada y bendecida por trabajar con ustedes.

A los miembros de mi jurado: Dr. Ramón Peña Sierra, Dr. Daniel Bahena Uribe, Dr. Gerardo Silverio Contreras Puente, y Dr. Salvador Gallardo Hernández, agradezco por sus consejos en cada evaluación y por el tiempo, la atención y dedicación a la revisión de esta tesis de Doctorado. Su apoyo fue y es fundamental para culminar este trabajo.

Gracias al Dr. Máximo López López por permitirme realizar la síntesis de mis muestras en el laboratorio de Epitaxia de haces Moleculares, así como por compartir sus invaluable consejos y conocimiento para mejorar el trabajo realizado en cada etapa.

Agradezco profundamente al Dr. Cristo Manuel Yee Rendón de la Universidad Autónoma de Sinaloa por permitirme realizar una estancia en su laboratorio, los resultados obtenidos fueron clave para el desarrollo del presente trabajo. Por la disponibilidad, atención y cuidado en cada detalle de las mediciones ópticas que se realizaron, así como por el apoyo en la etapa de cálculos teóricos. Por su amistad, por la paciencia que ha tenido a lo largo de este proyecto.

Agradezco al Dr. Carlos Rivera Rodríguez y a M. en C. Rafael Basurto por su amistad y por la retroalimentación para lograr mejores resultados, muchas gracias.

Agradezco al Dr. Rodrigo Mayén Mondragón por la retroalimentación que recibí para mejorar mis notas, por su amistad y disponibilidad para discutir temas de interés.

Externo mi agradecimiento a la M. en C. María Georgina Ramírez Cruz y al Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra por su apoyo y disponibilidad en el laboratorio. Gracias al M. en C. Adolfo Tavera Fuentes por realizar las mediciones de difracción de rayos X y a la M. en C. Ana Bertha Soto Guzmán por su apoyo en las mediciones de SEM. Así mismo, agradezco ampliamente al Dr. Álvaro Ángeles Pascual por ayudarme en la preparación de mis muestras con FIB.

Gracias al personal administrativo y al departamento de Becas de Cinvestav, especialmente a Roxana Yasmin De Lorenz Santos por su ayuda en todos los trámites académicos de mi Doctorado y por su amistad, a Monica Davar Ocegueda, Marco Antonio Espinosa Moctezuma y a Oscar Ivan Buendía Montano.

Agradezco infinitamente a mis padres Helio y Jorge, a mis amados hermanos Mauricio, Marcos y Dulce Maria que son mi fuerza para impulsarme en todo momento, su amor incondicional me ha sostenido siempre fuerte.

Quiero extender mi agradecimiento a Mingo por su compañía en esas noches de desvelo, por su nobleza, por que da amor sin límites, gracias Minguito.

Gracias a mis compañeros por su apoyo y amistad, Jessica de Anda, Daniela Roa, Mario Zambrano, Briseida Pérez, Raul Trejo, Marcos Macías, Ángel Martínez, Miguel Angel González, Jose Antonio Bautista y a Josué Rodríguez.

Resumen

La familia de nitruros del grupo III-N ha generado gran interés en la comunidad científica debido a sus propiedades, como el ancho de banda prohibida directa (E_g), la estabilidad química-térmica y la velocidad alta de saturación. Estas características hacen que los nitruros sean atractivos en dispositivos optoelectrónicos. Así mismo, el compuesto ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es potencialmente atractivo, ya que se puede controlar la incorporación de In, logrando emisiones desde el infrarrojo con el nitruro de indio (InN) y hasta el ultravioleta con el nitruro de galio (GaN).

En esta tesis se presenta el crecimiento y la caracterización de películas de GaN y de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en fase metaestable-cúbica sobre sustratos de GaAs (001) empleando la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE). Para el crecimiento de los pozos cuánticos se utilizaron dos métodos de crecimiento, el MBE convencional y la Epitaxia por Migración Intensificada (MEE). El método MBE convencional consiste en la exposición simultánea de la superficie de crecimiento a los tres elementos (In, Ga y N). Mientras que en el método MEE, la superficie se expone a períodos alternos de los elementos (N, Ga e In). En el método MEE se utilizan temperaturas de crecimiento aproximadamente 100 °C más bajas que en el MBE convencional. Para las películas de GaN, se estudiaron las propiedades ópticas y químicas. Estos resultados permitieron optimizar las condiciones de crecimiento de las barreras de GaN en los pozos cuánticos.

En los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable se encontró un incremento de la fracción molar de In con la disminución de la temperatura de crecimiento para ambos métodos de crecimiento. El método MEE abordó con éxito el desafío del crecimiento de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, ya que se presentó una segregación menor de In en comparación con el método convencional. Los pozos cuánticos para los dos métodos de crecimiento presentaron transiciones excitónicas desde longitudes de onda

de 414 hasta 544 nm, al variar el contenido de In. Estas emisiones excitónicas también se corroboraron con cálculos teóricos por medio del método gráfico y el método matricial. Así mismo, se identificaron los enlaces químicos y las respectivas energías en cada pozo cuántico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable.

Abstract

The group III-N family of nitrides has generated great interest in the scientific community due to its properties, such as direct bandgap (E_g), chemical-thermal stability, and high saturation rate. These characteristics make nitrides attractive in optoelectronic devices. Likewise, the ternary compound of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is potentially attractive, since the incorporation of In can be controlled, achieving emissions from the infrared with indium nitride (InN) and to the ultraviolet with gallium nitride (GaN).

This thesis presents the growth and characterization of GaN films and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum wells with GaN barriers in metastable-cubic phase on GaAs (001) substrates using the Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique. For the growth of the quantum wells, two growth methods were used, the conventional MBE and Migration Enhanced Epitaxy (MEE). The conventional MBE method consists of the simultaneous exposure of the growth surface to the three elements (In, Ga and N). While in the MEE method, the surface is exposed to alternate periods of the elements (N, Ga and In). In the MEE method the growth temperatures approximately 100°C lower than in conventional MBE are used. For the GaN films, the optical and chemical properties were studied. These results allowed optimizing the growth conditions of the GaN barriers in the quantum wells.

In the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells in the metastable phase, an increase in the mole fraction of In was found with decreasing growth temperature for both growth methods. The MEE method successfully addressed the challenge of growing $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells in the metastable phase, as less In segregation occurred in comparison with the conventional method. The quantum wells for the two growth methods presented excitonic transitions from wavelengths of 414 to 544 nm, when varying the In content. These excitonic emissions were obtained with theoretical calculations by the graphic model and the matrix model. Likewise, the chemical bonds and the respective energies were identified in

each quantum well of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ in metastable phase.

Introducción

La familia de los nitruros tiene un futuro prometedor, debido a las propiedades que presenta, colocandola en un lugar importante dentro de la ciencia de materiales y la nanotecnología. Por otro lado, estos materiales han sido empleados para crecer estructuras de baja dimensionalidad que son elementos clave para la creación de nuevos dispositivos nanotecnológicos como celdas solares [1], equipos de transmisión satelital, codificadores de fibra óptica, chips para el almacenamiento de información, láseres [2], detectores y diodos emisores de luz (LEDs, del inglés light-emitting diodes) [3, 4]. Sin embargo, obtener fuentes de estado sólido con potencias eficientes es un reto para la comunidad científica, debido a las ventajas que presentan en términos de vida útil, costos, preservación del medio ambiente y del bajo consumo de energía.

En la actualidad el LED azul y el LED blanco basados en nitruros han logrado eficiencias que superan las de cualquier fuente de luz convencional; en el caso del LED blanco a base de nitruros, se ha logrado 150 lm/W [5, 6] (se espera que supere los 300 lm/W [7]), valor que supera los 100 lm/W de las lámparas fluorescentes [8]) y los 10 – 20 lm/W de las lámparas incandescentes [9, 10]. Así que en cuanto al consumo de energía con los LEDs se ahorra entre un 75 – 80 % de energía en comparación con las lámparas incandescentes. Sus ventajas han sido tan notorias que según los datos de Reino Unido del 2015, el 55 % de las lámparas utilizadas en los hogares y en la industria a nivel mundial hasta el 2014 eran LEDs y lámparas fluorescentes [11]. La fabricación de LEDs se ha centrado en la estructura cristalina hexagonal wurtzita a base de nitruros por ser una fase estable. A pesar de estos logros obtenidos, aún existen problemas que se deben superar para este tipo de aplicaciones. Uno de los problemas es la caída de eficiencia, así como la inyección de corriente la cual limita la aplicación de estos dispositivos como fuentes de alto brillo [12]. Otra dificultad es que hasta la fecha los LEDs con emisión en el ultravioleta, verde, amarillo y rojo presentan muy

bajas eficiencias [13]. Adicionalmente, se ha encontrado una degradación significativa en el rendimiento como consecuencia de las temperaturas nominales de operación de 80 – 100 °C, lo cual se conoce como "caída térmica". Las principales causas de la caída de eficiencia son los efectos de polarización espontánea y de piezoelectricidad, la recombinación Auger, así como la calidad cristalina.

Cabe mencionar que, aunque la estructura hexagonal wurtzita ha sido ampliamente estudiada en la industria de semiconductores, el presente trabajo se centró en el estudio de la fase metaestable por que ha mostrado tener potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, muchos factores experimentales deben ser considerados para lograr una estructura zincblenda, ya que es una fase metaestable para los nitruros. Por lo que representa un reto tecnológico trabajar con esta fase y la reproducibilidad de la misma con propiedades óptimas para este tipo de aplicaciones. La motivación de trabajar con pozos cuánticos (QWs, del inglés quantum wells) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, se centra en el desafío que representa su crecimiento, así como lograr interfases definidas entre los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y las barreras de GaN en fase metaestable, ya que la incorporación de indio (In) es un proceso complejo debido a la baja temperatura de disociación del InN la cual se reporta por arriba de 550 °C [14]. Sin embargo, se requieren altas temperaturas para lograr una buena movilidad de los átomos de In en la red cristalina. Al aumentar el contenido de In en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, efectos de tensión se hacen presentes provocando defectos en la red [15]. Por ejemplo, en dispositivos optoelectrónicos como los leds se reduce la tasa de recombinación radiativa y por consiguiente la eficiencia cuántica interna (IQE, del inglés internal quantum efficiency) y externa (EQE, del inglés external quantum efficiency). Por otro lado, para lograr una emisión con 2.30 eV con la estructura zincblenda se ha reportado que se requiere un 26 % en el ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, mientras que para la fase hexagonal se requiere un 31 %. Sin embargo, si hablamos de estructuras tensionadas como pozos cuánticos se calcula una menor concentración de In [16].

El presente trabajo centra sus estudios en pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en fase metaestable con emisiones en el azul, violeta y verde del espectro visible. El diseño de la tesis se basa en 4 capítulos, conclusiones y trabajo a futuro. En el capítulo 1 se mencionan las generalidades de los nitruros del grupo III con estructura zincblenda y wurtzita así como sus propiedades. El capítulo 2 se divide en dos secciones: la primera corresponde a la técnica de crecimiento de los QWs reportados en el presente trabajo, donde

se describen dos métodos de crecimiento, el método de Epitaxia por Haces Moleculares, MBE convencional (MBE, por sus siglas en inglés Molecular Beam Epitaxy) y el método por primera vez implementado para el crecimiento de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, el método de Epitaxia por Migración intensificada (MEE, por sus siglas en inglés Migration Enhanced Epitaxy). La segunda sección corresponde a la descripción de las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades de las muestras. En el capítulo 3 se describen los cálculos teóricos para determinar la concentración de In en los QWs del presente trabajo, primero citamos el modelo del pozo cuadrado, en donde los cálculos contemplaron la solución de la ecuación de Schrödinger para la obtención de energía de los niveles en el QW, se realizó el cálculo de la alineación de las bandas de conducción y valencia debido a la tensión provocada por la incorporación de In, mediante el método de Van de Walle [17]. Posteriormente se calculó la energía de enlace del excitón con el método analítico de Mathieu [18]. Sin embargo, un segundo método se llevó a cabo para determinar la concentración y las energías excitónicas en los niveles del QW, el método matricial [19, 20] el cual contempla un potencial diferente a un pozo cuadrado. Mediante este modelo se determinó la concentración de Indio en los QWs cuando va cambiando el tamaño del pozo y la concentración de In no es constante. Este modelo incluye la participación directa de un análisis experimental, es decir, retomamos el perfil de concentración de SIMS de los QWs para obtener los valores de contenido de In y la energía. En el capítulo 4 se muestran los resultados que se obtuvieron para películas de GaN y QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable mediante caracterizaciones químicas, estructurales y ópticas. Finalmente se mencionan las conclusiones y el trabajo a futuro.

Objetivos

Objetivo general

Diseñar, sintetizar y estudiar nanoestructuras de nitruros del grupo III en fase metaestable cúbica.

Objetivo específicos

1. Obtener los parámetros de crecimiento óptimos de nanoestructuras de pozos cuánticos de nitruros del grupo III en fase cúbica (metaestable) garantizando emisiones en diferentes longitudes de onda, por medio de la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE).

2. Estudiar las nanoestructuras sintetizadas por medio de diferentes técnicas de caracterización óptica, química y estructural con el fin de determinar sus propiedades.

3. Estimar la concentración de indio (In) en los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable experimental y teóricamente. Así como determinar la energía excitónica del primer nivel energético del QW.

4. Comparar métodos de crecimiento para la síntesis de los pozos cuánticos utilizando los métodos MBE convencional y el método reportado por primera vez, MEE, para el crecimiento de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en fase metaestable.

5. Estudiar la calidad de las interfases (barrera-pozo) de las nano estructuras mediante SIMS.

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	V
Abstract	VII
Introducción	IX
Objetivos	XII
Índice de figuras	XVI
Índice de tablas	XXI
Nomenclatura	XXIII
1. Propiedades de los nitruros del grupo III en fase estable y metaestable	1
1.1. Propiedades de los nitruros del grupo III en fase estable	2
1.1.1. Campos de polarización	3
1.1.2. Efecto de confinamiento cuántico Stark	4
1.2. Propiedades de los nitruros del grupo III en fase metaestable	6
1.3. Aleaciones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable	7
1.4. Diodos emisores de luz basados en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	10
2. Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) y técnicas de caracterización	13
2.1. Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)	13

2.1.1.	Ventajas de la técnica MBE	16
2.1.2.	Modos de crecimiento en MBE	17
2.2.	Epitaxia por migración intensificada (MEE)	18
2.3.	Caracterización estructural de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	19
2.3.1.	Difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD)	19
2.3.2.	Haz de iones enfocado (FIB)	22
2.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	23
2.4.	Caracterización físico-química de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	24
2.4.1.	Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)	25
2.4.2.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	29
2.5.	Caracterización óptica de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	31
2.5.1.	Fotoluminiscencia (PL)	32
2.5.2.	Fotorreflectancia (PR)	34
3.	Estudio teórico de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable	37
3.1.	Modelado de un pozo cuántico finito	38
3.1.1.	Aproximación de la función envolvente	39
3.1.2.	Aproximación de la masa efectiva de los portadores de carga	40
3.2.	Método gráfico: solución para el pozo cuadrado finito	42
3.3.	Método de diferencias finitas	45
3.3.1.	Ecuación de Schödinger en diferencias finitas	45
3.3.2.	Método de Shooting	46
3.3.3.	Método matricial para la ecuación de Schrödinger discretizada	48
3.4.	Alineación de las bandas en función de la concentración de In	50
3.4.1.	Alineación de la banda de valencia	50
3.4.2.	Alineación de la banda de conducción	54
3.4.3.	Cálculo de potenciales en la banda de conducción y la banda de valencia	55
3.5.	Incorporación del excitón: Método de Mathieu	55
3.5.1.	Excitones en el bulto	55
3.5.2.	Excitones en heteroestructuras	57

4. Resultados experimentales: Películas de GaN y pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable	61
4.1. Crecimiento de películas GaN en fase metaestable (c-GaN)	62
4.1.1. Análisis por SIMS de las películas de GaN	63
4.1.2. Análisis por PL de las películas de GaN	64
4.1.3. Análisis por PR de las películas de GaN	67
4.2. Crecimiento de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable	70
4.3. Caracterización estructural de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. . .	72
4.3.1. Análisis por HR-XRD de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$.	72
4.3.2. Análisis por HR-TEM de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$.	74
4.4. Caracterización química de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	77
4.4.1. Análisis por SIMS de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. . .	77
4.4.2. Análisis por XPS de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	82
4.5. Caracterización de propiedades ópticas de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$	89
4.5.1. Análisis por PL y PR de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. .	89
4.5.2. Resultados teóricos de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. . .	93
Conclusiones	98
A. Apéndice. Difracción de Rayos X de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable	100
B. Apéndice. Programa en matlab R2021b para obtener las energías con el modelo gráfico y modelo matricial	101
C. Trabajo a futuro	104
D. Publicaciones y Congresos	105
Bibliografía	107

Índice de figuras

1.1. Arreglo atómico para la estructura hexagonal del GaN. (a) Estructura hexagonal compacta [21] y (b) representación bidimensional de la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección [0001] (esferas en color naranja y azul corresponden al Ga y N, respectivamente).	2
1.2. Estructura cristalina para h-GaN, con celda unitaria (línea discontinua), momento dipolar (flecha) y parámetros de red a y c [22].	3
1.3. Niveles de energía de pozos cuánticos para estructura de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la estructura hexagonal sin doblamiento y con doblamiento de bandas para diferentes niveles de energía, la polarización aplicada reduce la superposición entre las funciones de onda de los portadores.	5
1.4. Para el GaN. a) Estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [16] y b) representación bidimensional de la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección [111]. Las esferas en color naranja y azul corresponden al Ga y N, respectivamente.	7
1.5. Diagrama esquemático que muestra el ancho de banda prohibida en función del parámetro de red de los semiconductores III-V, parámetros a temperatura ambiente.	8
1.6. Eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda del material [23].	11
2.1. Esquema representativo de un equipo de epitaxia de haces moleculares (MBE)	15
2.2. Esquema del interior de la cámara de crecimiento MBE.	15
2.3. Modos de crecimiento en MBE.	17
2.4. Distribución espectral típica de una fuente de rayos X [24].	20
2.5. Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico [24].	21

2.6. Principio de FIB.	22
2.7. Representación esquemática de TEM.	24
2.8. Principio de la espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS).	26
2.9. Resolución en profundidad de SIMS para una interfaz abrupta.	26
2.10. Diagrama esquemático del proceso XPS, muestra la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.	30
2.11. Espectro de fotoelectrones del plomo (estructura electrónica) que ilustra líneas de fotoelectrones para cada orbital.	30
2.12. Representación esquemática del efecto de fotorreflectancia y los cambios fotoinducidos en las bandas electrónicas.	34
3.1. Potencial unidimensional $V(z)$ en la banda de conducción y valencia para un pozo cuántico tipo I.	39
3.2. Potencial unidimensional $V(z)$ en la banda de conducción y valencia para un pozo cuántico múltiple.	39
3.3. Curvas de energía versus vector de onda para un electrón en GaAs en comparación con el vacío.	41
3.4. Potenciales unidimensionales $V(z)$ en la banda de conducción y valencia de una heterounión (línea discontinua) entre dos materiales diferentes.	41
3.5. Pozo potencial finito cuadrado.	42
3.6. Diagrama esquemático de la ecuación trascendental formado por las ecuaciones (3.17) y (3.16).	44
3.7. Alineación de la banda de valencia natural entre AlN, GaN e InN, obtenidas a partir de cálculos de primeros principios para interfases de materiales zincblenda (110).	50
3.8. Diagrama esquemático de la alineación de la banda de valencia con deformación.	52
3.9. Banda de valencia para GaN en fase metaestable.	53
3.10. Cálculo de potenciales para la banda de valencia.	53
3.11. Representación esquemática de la generación de un excitón [19].	56

4.1. Representación esquemática del proceso de síntesis para películas de GaN y pozos cuánticos en fase metaestable.	62
4.2. Perfil de profundidad de SIMS para la muestra II de c-GaN crecida por MBE.	64
4.3. (a) Espectros de PL de GaN en fase metaestable sobre GaAs (001) para la muestra II medidos a 10 K. (b) Espectros de PL para la muestra II, medidos en el rango de las temperaturas de (12 – 175 K).	65
4.4. Espectros de PL de cuatro muestras (I-IV) de GaN en fase metaestable medidas a 10 K.	66
4.5. Dependencia de la temperatura de la energía máxima de PL de FE, DAP, FB y DAP1 para la muestra II de GaN en fase metaestable.	67
4.6. Espectros de fotorreflectancia de GaN en fase metaestable sobre GaAs (001) para la muestra II medido a 12 K. (b) Espectros de PR para la muestra II medidos en el rango de las temperaturas de (12 – 300 K).	68
4.7. Espectros ΔR tomados de muestras II y III de GaN en fase metaestable crecidas sobre GaAs (001) medidas a 12 K.	69
4.8. Dependencia de la temperatura de las transiciones de PR para la muestra II de GaN en fase metaestable crecidas sobre GaAs (001).	70
4.9. Diagrama esquemático de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE y MBE Convencional sobre sustratos GaAs (100).	71
4.10. Patrones HR-XRD de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos mediante (a) método MBE convencional y (b) MEE.	74
4.11. Micrografía AC-STEM transversal de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable para las muestras III y V crecidas por MBE y MEE, respectivamente.	75
4.12. Micrografía AC-STEM transversal de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable para las muestras III y V crecidas por MBE y MEE, respectivamente.	76
4.13. (a) Imagen de TEM de la muestra V crecida por MBE Convencional. Las flechas indican los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. (b) Micrografía HR-TEM de la interfase entre c-GaN y GaAs. (c) FFT de la región señalada (recuadro blanco) correspondiente a c-GaN.	77

4.14. Perfil de profundidad de In medido por SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por (a) MEE para la muestra V y (b) MBE Convencional para la muestra III.	78
4.15. Diferencia de resolución de profundidad calculada ΔZ entre los bordes LE y TE ($\Delta Z_{\text{LE}} - \Delta Z_{\text{rmTE}}$) en función de la temperatura de crecimiento de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable de la Fig. 4.14 (a) y (b).	79
4.16. Perfil de profundidad de In con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional.	80
4.17. Perfil de profundidad de In obtenidos con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE para las muestras I y III.	81
4.18. Perfil de profundidad de In obtenido con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE.	81
4.19. Espectros XPS de In 3d (a) y (d), Ga 3d (b) y (e), y N 1s (c) y (f) de QW_1 crecido por MEE y MBE convencional.	84
4.20. Perfiles de profundidad de XPS para In 3d y Ga 3d de los QWs crecidos por MEE (a-c) y por MBE convencional (d-f), cuyos perfiles de profundidad SIMS se muestran en la Fig. 4.14.	85
4.21. Perfil de profundidad de In medido con XPS de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional de las muestras IV-VI.	88
4.22. Espectros de PL y PR medidos a 20 K de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por (a) MEE de la muestra V y (b) MBE convencional de la muestra III.	89
4.23. Espectros de PL de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional, (a) muestra I y (b) muestras II.	91
4.24. (a-d) Espectros de PL de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE, muestras I-IV.	92
4.25. Espectros de PL de las muestras (a)IV, (b)V y (c)VI a TA de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE.	93

4.26. (a) Diagrama esquemático del QW de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable que muestra las energías de confinamiento de electrones y huecos, en donde $E_{QW}=E_g+E_{1e}+E_{1hh}-E_b$. Mediciones de PL (b) y PR (c) de las transiciones excitónicas a baja temperatura (20 K) de QWs crecidos por MEE y MBE convencional. Los círculos sólidos azules y los cuadrados abiertos rojos representan el MEE y el MBE convencional, respectivamente. Las curvas grises sólidas representan los cálculos teóricos de las transiciones de los QWs en función de la fracción molar In (x).	94
4.27. Dependencia de la temperatura de crecimiento de la fracción molar In (x) y la emisión excitónica de los QWs crecidos por MEE (a) y MBE convencional (b).	95

Índice de tablas

1.1. Principales parámetros de GaN e InN en fase estable [21]	2
1.2. Principales parámetros de GaN e InN en fase metaestable [21].	7
4.1. Parámetros experimentales de las películas de GaN en fase metaestable crecidas por MBE (Fig. 4.1).	63
4.2. Parámetros experimentales de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE y MEE.	73
4.3. Concentración de In obtenida por SIMS y PL en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MEE (muestra V) y MBE Convencional (muestra III), los cuáles se observan en la Fig. 4.14 (a) y (b).	80
4.4. Concentración de In obtenida por SIMS para los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional, los cuales se observan en la Fig. 4.18 (a), (b) y (c) correspondientes a las muestras IV-VI.	82
4.5. Parámetros de ajuste para In 3d, Ga 3d, y N 1s de los espectros de XPS del QW_1 de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (Fig.4.19).	85
4.6. Parámetros de ajuste de In 3d. Espectros de XPS de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional (Muestras IV-VI).	86
4.7. Energías obtenidas en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional por medio de PL.	93
4.8. Fracción molar de In por medio de SIMS y el método matricial, así como las energías del primer estado por medio de PL y cálculos teóricos (método matricial) en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional para las muestras IV-VI (Fig. 4.18 (a), (b) y (c).)	96

A.1. Difracción de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable con XRD para las muestras V-MEE y muestra III-MBE convencional, los cuáles se observan en la Fig. 4.10 (a) y (b).	100
---	-----

Nomenclatura

E_g : Energía del ancho de banda prohibida
C: carbono
H: hidrogeno
O: oxígeno
In: indio
Ga: galio
N: nitrógeno
Al: aluminio
GaAs: arsenuro de galio
InN: nitruro de indio
GaN: nitruro de galio
AlGaAs: arsenuro de galio y aluminio
MBE: Epitaxia por haces moleculares
MEE: Epitaxia por migración intensificada
LEDs: diodos emisores de luz
QWs: pozos cuánticos
IQE: eficiencia cuántica interna
EQE: eficiencia cuántica externa
HCP: estructura hexagonal compacta
QCSE: efecto Stark confinado cuánticamente
MQWs: pozos cuánticos múltiples
LD: diodo laser
UHV: ultra alto vacío
PBN: nitruro de boro pirolítico

sccm: centímetros cúbicos estándar

BEP: presión equivalente del haz

HR-XRD: difracción de rayos X de alta resolución

AC-STEM: microscopía electrónica de transmisión de barrido corregida por aberración transversal

FIB: microscopía de haz de iones enfocados

BF: imagen de campo brillante

DF: imagen de campo oscuro

STEM: microscopía electrónica de transmisión de barrido

SIMS: espectroscopia de masas de iones secundarios

XPS: espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

CDP: perfil de profundidad de concentración

PL: fotoluminiscencia

PR: fotorefectancia

VBM: banda de valencia máxima

FFT: transformada rápida de Fourier

FE: excitón libre

DAP: par donador-aceptor

FB: transición libre a aceptor

DAP1: emisiones de niveles profundos

Propiedades de los nitruros del grupo III en fase estable y metaestable

Los compuestos ternarios como el InGaN, AlGaAs son utilizados en la creación de dispositivos optoelectrónicos, ya que al variar la composición de los elementos atómicos, se pueden obtener aplicaciones en el rango del espectro visible. Así mismo, los nitruros presentan alta energía de enlace [25] y un amplio rango de resistividad (al menos $\rho \sim 10^{-5} \dots 100 \Omega cm$), esta propiedad hace posible el dopaje de conductividad tipo n y tipo p . Debido a estas propiedades, los semiconductores basados en los nitruros constituyen actualmente el pilar de los dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz [26], diodos láser, fotodetectores y células solares, por que muestran una fuerte interacción con la luz [27, 28, 29].

Los nitruros pueden obtenerse en tres fases cristalinas: la fase hexagonal conocida como wurtzita (h), la fase cúbica o metaestable conocida como zincblenda (c) y rocksalt (estructura de cloruro sódico) la cual puede inducirse en AlN mediante el uso de muy altas presiones (mayores a 25 Kbar) [25, 30]. Las dos primeras estructuras presentan propiedades físicas diferentes debido al acomodamiento de sus átomos, además que son las más conocidas, siendo la estructura hexagonal la fase más comercial debido a su estabilidad a temperatura ambiente. En la siguiente sección mencionamos primero a la fase hexagonal, ya que sus características marcaron la pauta para trabajar con la fase metaestable de $In_xGa_{1-x}N$.

1.1. Propiedades de los nitruros del grupo III en fase estable

Los nitruros con estructura hexagonal (h) fueron tema principal de investigaciones científicas y tecnológicas por que es la estructura termodinámicamente estable [19]. El ancho de banda prohibida para el GaN es de 3.39 eV, mientras que para el InN es de 0.56 eV a temperatura ambiente (300 K), en la tabla 1.1 se observan estos valores, entre otros parámetros importantes correspondientes a esta fase.

Tabla 1.1: Principales parámetros de GaN e InN en fase estable [21]

Parámetro	h-GaN	h-InN
Grupo de simetría	$PC_4^{6v}(6_3mc)$	$PC_4^{6v}(6_3mc)$
Parámetro de red (Å) a 300 K	$a = 3.189, b = 5.186$	$a = 3.54, b = 5.760$
Masa efectiva del electrón	$0.2 m_0$	$0.12 m_0$
Masa efectiva del hueco pesado	$1.4 m_0$	$1.63 m_0$
Ancho de banda prohibida (eV)	3.39	0.56 [31]

Los nitruros hexagonales tienen dos constantes de red, la constante de red a , contenida en el plano basal del prisma hexagonal y c que corresponde a la altura del mismo. La estructura esta formada por dos subredes con estructura hexagonal compacta (HCP) entrelazadas. Cada celda de un compuesto binario contiene seis átomos, una formada por los átomos metálicos (Al, Ga o In) y la otra por los átomos de nitrógeno (Fig. 1.1(a)).

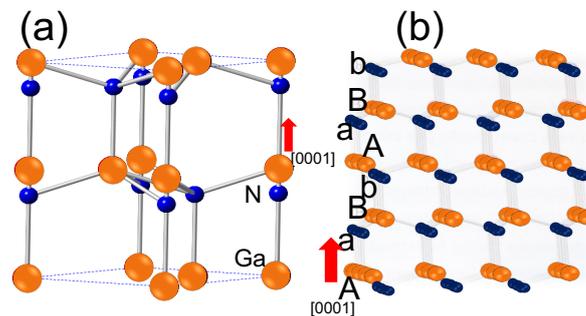


Figura 1.1: Arreglo atómico para la estructura hexagonal del GaN. (a) Estructura hexagonal compacta [21] y (b) representación bidimensional de la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección $[0001]$ (esferas en color naranja y azul corresponden al Ga y N, respectivamente).

Las dos subredes están desplazadas una de la otra $5/8$ del parámetro de red c , definido a lo largo del eje del prisma hexagonal que forma la celda unidad de la red. Pertenece al

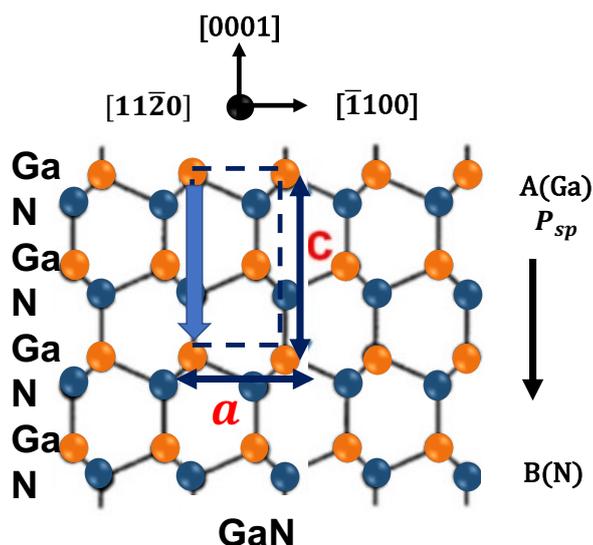


Figura 1.2: Estructura cristalina para h-GaN, con celda unitaria (línea discontinua), momento dipolar (flecha) y parámetros de red a y c [22].

grupo espacial de la estructura hexagonal $P6_3mc$. Su secuencia de apilamiento en los planos diatómicos N-metal es AaBbAaBb en la dirección $[0001]$ (Fig. 1.1(b)).

1.1.1. Campos de polarización

Los nitruros con estructura hexagonal se conocen como materiales polares, significa que exhiben polarización espontánea sin la presencia de un campo eléctrico externo [32]. La orientación de la polarización espontánea es a lo largo de la dirección $[000\bar{1}]$ y puede ser manipulada, al cambiar la polaridad (Ga/N polar) del GaN. El origen de este efecto interno es que no se tiene una red centro simétrica, es decir, existe una desviación en la coordinación tetraédrica a lo largo del eje (0001) y la ionicidad del cristal que significa la diferencia en las electronegatividades de los dos elementos que forman el enlace [14]. Como resultado de estas condiciones, cada celda unitaria exhibe un momento dipolar distinto de cero en la dirección $[000\bar{1}]$ (Fig.1.2 [32]). Este efecto es más pronunciado en los nitruros debido a que el nitrógeno es el elemento del grupo V más electronegativo y pequeño (enlace con mayor ionicidad).

Para un cristal hexagonal compacto empaquetado ideal con polarización espontánea cero, la relación de los parámetros de red c_0 y a_0 es el valor de la ecuación (1.1),

$$\frac{c_0}{a_0} = (8/3)^{1/2} = 1.62399, \quad (1.1)$$

si todas las longitudes de enlace vecinas más cercanas son iguales (Fig. 1.2) significa que cuando las estructuras no cumplen con la relación c/a aparece una polarización espontánea [32]. La relación para GaN es de 1.62621, mientras que para InN es de 1.62711.

Los materiales que exhiben polarización espontánea también exhiben una polarización piezoeléctrica [33], es decir, cualquier tensión experimentada por el cristal distorsionará la red cristalina, en algunos casos aumentando aún más la desviación de una relación c/a ideal y como resultando se tendrá la presencia de una polarización adicional. Los desacoples de la red en el plano con la capa subyacente dan como resultado la expansión o contracción de la película ya que la mayoría de las películas crecen heteroepitaxialmente. La tensión de compresión biaxial da como resultado una disminución del parámetro de red en el plano a y un aumento en el parámetro de red vertical c , teniendo como resultado la presencia de polarización piezoeléctrica y espontánea, presentando dos situaciones:

1) Cuando el esfuerzo de compresión biaxial hace que disminuya el parámetro de red en el plano a y aumente el parámetro de red vertical c , la polarización piezoeléctrica se opone a la polarización espontánea, manteniendo la relación c/a en su valor ideal.

2) Si el esfuerzo es en la dirección c , la relación c/a se reduce y la polarización general aumenta, debido a que los componentes piezoeléctricos y espontáneos actúan en la misma dirección [22, 34, 35]. Otro de los efectos característicos de la fase hexagonal es el efecto de confinamiento Stark que a continuación se describe.

1.1.2. Efecto de confinamiento cuántico Stark

Los semiconductores basados en capas epitaxiales de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ son empleados en LEDs y diodos láser debido a las propiedades que presentan estos materiales [25]. Sin embargo, estos dispositivos han sido desarrollados en su mayoría para la fase hexagonal con orientación [0001]. Estas capas delgadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la región activa son pseudomórficas y, por lo tanto, se encuentran sometidas a una tensión de compresión en el plano, ya que el parámetro de red natural de InN es mayor que el de GaN (Tabla 1.1 y 1.2). Su eficiencia cuántica está limitada en la dirección de crecimiento (estructura polar del plano c) debido al campo eléctrico incorporado conocido como efecto de confinamiento cuántico Stark (QCSE, del inglés quantum confined Stark effect) causado por los campos electrostáticos inducidos por la polarización piezoeléctrica [36]. El origen de hecho fue informado por primera vez por Miller et al. para pozos cuánticos de arsenuro de galio y aluminio (AlGaAs) [37, 38],

los cuales mostraron grandes desplazamientos hacia el rojo debido a la presencia de campos eléctricos aplicados perpendicularmente a los QWs [39] (Fig. 1.3).

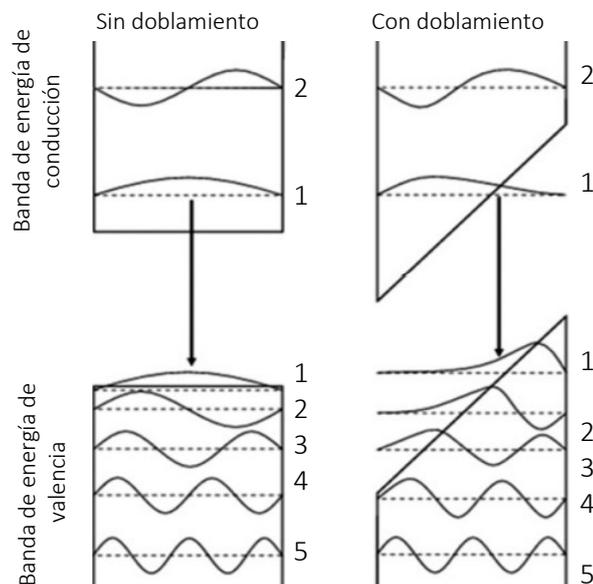


Figura 1.3: Niveles de energía de pozos cuánticos para estructura de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la estructura hexagonal sin doblamiento y con doblamiento de bandas para diferentes niveles de energía, la polarización aplicada reduce la superposición entre las funciones de onda de los portadores.

Este efecto reduce la interacción de los pares electrón-hueco, y por lo tanto, la tasa de recombinación de portadores. Trabajos previos reportan dispositivos basados en múltiples pozos cuánticos (MQWs, del inglés multiple quantum wells) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ con espesores de 3 nm para evitar este efecto. Por otro lado, se tienen diversos factores que son de gran interés en la obtención de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de alta calidad cristalina, como la baja miscibilidad de InN en GaN, por lo que se pueden tener efectos de segregación en las estructuras basadas en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que deriva de la falta de homogeneidad en la composición, afectando la eficiencia de luminiscencia debido al confinamiento no efectivo de los portadores en los estados de localización.

Parámetros que inducen la localización de excitones es el espesor del pozo cuántico, las composiciones de indio y la concentración de dopaje [36]. En la Fig. 1.3 se observa un doblamiento de bandas cuando existen efectos de polarización espontánea reduciendo la superposición de las funciones de onda de electrones y huecos debido al desplazamiento contrario en las bandas de valencia y de conducción (Fig. 1.3). Como el plano (0001) es polar, se espera que las tensiones de desajuste generen campos piezoeléctricos a lo largo del eje [0001] y las propiedades electrónicas y ópticas de los dispositivos $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ se

ven afectadas. Es decir, hay un doblamiento de bandas producido por un campo eléctrico paralelo a la dirección (0001) [29].

A continuación se mencionan las propiedades de la familia de nitruros en fase metaestable. Esta fase es considerada una alternativa de solución a los inconvenientes que se presenta la fase estable. Los nitruros en fase cúbica son buenos candidatos para ser empleados en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

1.2. Propiedades de los nitruros del grupo III en fase metaestable

Esta familia de nitruros puede cristalizar en una configuración cúbica (c), uno de los semiconductores mejor conocidos con esta estructura es el arsenuro de galio (GaAs). Esta estructura cúbica presenta un alto grado de simetría, debido a que su constante de red es igual en las tres direcciones perpendiculares. El GaN y el InN cuentan con un ancho de banda prohibido de 3.23 y 0.56 eV a temperatura ambiente (300 K) respectivamente (Tabla 1.2). La estructura está formada por dos estructuras cúbicas centradas en las caras (FCC), desplazadas una con respecto a la otra de un cuarto de la diagonal principal (Fig.1.4(a)) [19]. En donde un átomo de la base puede ocupar los puntos de la red (por ejemplo, las esquinas del cubo y los 6 centros de las caras), el segundo átomo se desplaza $1/4$ de la constante de la red a en las tres direcciones (ocupando la posición que puede ser descrita por el vector $(a/4, a/4, a/4)$ [21]. Por lo que para los compuestos binarios como el GaN y el InN son equivalentes a la estructura del diamante con un grupo espacial $F43m$ (Tabla 1.2).

En esta estructura cada átomo metálico está coordinado con cuatro átomos no metálicos y viceversa. La secuencia de apilamiento de los planos diatómicos N-metal es tipo $AaBbCcAaBbCc$ en la dirección [111], las letras mayúsculas y minúsculas representan la secuencia y orden de los átomos de la estructura (Fig. 1.4(b)).

Estos materiales generan gran interés por las ventajas que representan para aplicaciones optoelectrónicas. La estructura cúbica es una red centro-simétrica. Por tanto, se despreja la polarización espontánea en esta estructura, a diferencia de la estructura hexagonal [40]. Existe una mayor movilidad de electrones [41], así como una reducción en la tasa de dispersión de fonones debido al mayor grado de simetría del cristal. Debido a que el c-GaN tiene una masa efectiva de electrones y huecos más pequeña que el h-GaN, se espera una mejor

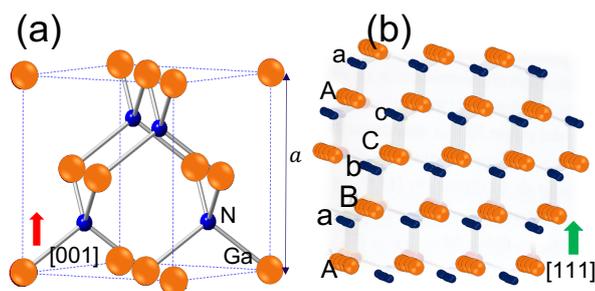


Figura 1.4: Para el GaN. a) Estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [16] y b) representación bidimensional de la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección [111]. Las esferas en color naranja y azul corresponden al Ga y N, respectivamente.

Tabla 1.2: Principales parámetros de GaN e InN en fase metaestable [21].

Parámetro	c-GaN	c-InN
Grupo de simetría	$T_2^d(F43m)$	$T_2^d(F43m)$
Parámetro de red (\AA) a 300 K	$a = 4.52$	$a = 4.98$
Masa efectiva del electrón	$0.13 m_0$	$0.13 m_0$
Masa efectiva del hueco pesado	$0.84 m_0$	$1.18 m_0$
Ancho de banda prohibida (eV) a T=300 K	3.23	0.56 [31]

susceptibilidad al dopaje de tipo p. Finalmente, el c-GaN tiene un ancho de banda prohibida más bajo que el h-GaN, que es de 200 meV menor a temperatura ambiente. Este parámetro representa un beneficio en la incorporación de In para obtener emisiones excitónicas en longitud de onda larga como el verde.

El GaN y sus aleaciones, entre las que se destacan el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ son semiconductores idóneos para lograr diodos emisores de luz en el azul verde y amarillo, debido a su amplio ancho de banda prohibida directa, cubriendo un amplio espectro de valores de energía que van desde 0.56 hasta 6.2 eV a temperatura ambiente (Fig. 1.5). El ancho de banda prohibida directa de los nitruros III es una propiedad fundamental en su aplicación en dispositivos fotónicos, ya que permite la absorción y emisión eficientes de fotones sin necesidad de interacciones de fonones.

1.3. Aleaciones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable

Además de los semiconductores binarios, existe la posibilidad de formar aleaciones ternarias, cuaternarias e incluso más complejas con la familia de nitruros, algunos ejemplos son $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ entre otros. Por lo general, para obtener algún paráme-

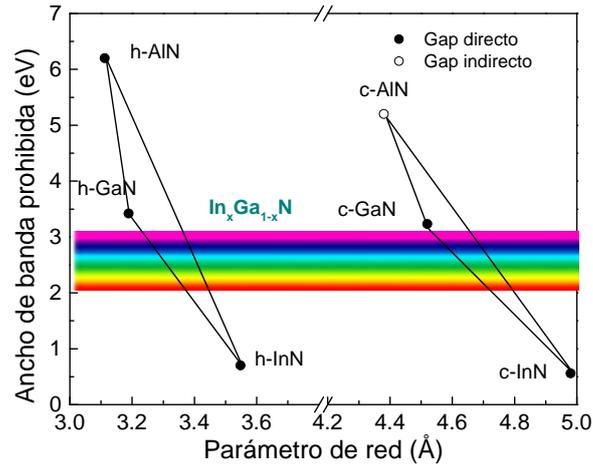


Figura 1.5: Diagrama esquemático que muestra el ancho de banda prohibida en función del parámetro de red de los semiconductores III-V, parámetros a temperatura ambiente.

tro que describa sus propiedades (parámetro de red, ancho de banda prohibida, índice de refracción, propiedades térmicas, constantes mecánicas, etc.), se pueden ajustar mediante la composición de estas aleaciones y se pueden extraer de los binarios por una interpolación lineal descrita por la ley de Vegard como en la siguiente ecuación [42]:

$$u_{In_xGa_{1-x}N} = xu_{InN} + (1 - x)u_{GaN}, \quad (1.2)$$

donde, $u_{In_xGa_{1-x}N}$ es la propiedad de la aleación con contenido x de In, u_{GaN} y u_{InN} son las propiedades del GaN y del InN, respectivamente.

Algunos otros parámetros, en particular el ancho de banda prohibida, pueden requerir una relación cuadrática como se aprecia en la ecuación (1.3), incluyendo b que corresponde el parámetro de bowing o de ajuste [43]:

$$E_{gIn_xGa_{1-x}N} = E_{gInN} + (1 - x)E_{gGaN} - bx(1 - x). \quad (1.3)$$

Puede haber limitaciones en particular para la síntesis de compuestos ternarios y cuaternarios, por la miscibilidad de los compuestos. Las aleaciones de $In_xGa_{1-x}N$ exhiben una brecha de miscibilidad, significa que, en ciertas condiciones una aleación de una composición dada será termodinámicamente más estable si se separa en dos fases coexistentes en bulto, una más rica en InN y la otra en GaN [44]. Para la fabricación epitaxial de cristales de InGaN, el comportamiento de la superficie y la termodinámica en el cristal es importante. Para el caso de estructuras como los QWs de $In_xGa_{1-x}N$, se pueden generar trampas profundas que se originan a partir de fluctuaciones de composición locales de indio dentro de la

aleación y trampas superficiales debido a las variaciones de espesor a escala nanométrica de las capas activas.

El ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se crece sobre capas de GaN, para capas gruesas o estructuras más finas como pozos cuánticos para facilitar la obtención de superficies de alta calidad en aplicaciones optoelectrónicas. Generalmente, el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se encuentra bajo tensión biaxial, esta deformación en el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ hace que exista un desplazamiento en la estructura de bandas lo que resulta en una variación de su E_g . En el caso de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, el campo piezoeléctrico actúa en realidad contra el campo espontáneo. Por lo que no se tiene la presencia de campos de piezoelectricidad y polarización espontánea.

Las estructuras de diodos emisores de luz para aplicaciones de luz visible suelen utilizar pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como región activa en fase estable. El presente trabajo trata sobre el estudio de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. Grupos de investigación, para evitar la fuga de electrones en la región p-GaN, han incluido $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (un material con una banda prohibida mayor que GaN) como capa de bloqueo de electrones. La región activa, compuesta por QWs formados en capas alternas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y GaN como barreras, capturan los portadores que se recombinan y así emitir fotones que es el proceso que se busca en un diodo emisor de luz. Debido a la naturaleza (partículas cargadas) de los electrones y los huecos en los QWs estos pueden unirse por atracción de Coulomb, formando cuasipartículas de carga neutra conocidas como excitones. Los portadores que forman el excitón pueden recombinarse para emitir luz, con una energía ligeramente inferior a la recombinación de los portadores libres debido a la energía de enlace del excitón.

El reto principal del trabajo fue obtener heteroestructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, afrontando efectos inducidos por el indio, los cuales dificultan considerablemente el crecimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de alta calidad. La energía de enlace In-N es de 1.93 eV y la de Ga-N es 2.24 eV. Por lo anterior, se requiere una baja temperatura de crecimiento para una homogénea incorporación de In. Se ha reportado que en crecimientos de c- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con técnicas como MBE que las temperaturas de crecimiento van desde 550 a 650 °C, para tratar de evitar la segregación del In, limitando la composición del crecimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La segregación de indio se relaciona con flujos altos de In y con temperaturas de crecimiento altas. Sin embargo, si usamos temperaturas de crecimiento bajas, la calidad del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ comienza a degradarse debido a la difusión insuficiente de los átomos metálicos. Si se aumenta la temperatura se puede presentar la disociación de los enlaces del In-N. Por lo tanto, existe un compromiso entre la

calidad del cristal y la incorporación de In. El efecto de segregación conduce a una interfase con calidad inferior, lo cual deteriora el crecimiento del pozo cuántico y la heteroestructura. Así mismo, cuando el espesor del QW de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ aumenta y rebasa el espesor crítico, la tensión se libera, provocando defectos como dislocaciones que degradan el rendimiento del dispositivo. En el presente trabajo informamos el crecimiento de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ con estructura cúbica a través del método Epitaxia por Migración Intensificada (MEE) y Epitaxia de Haces Moleculares Convencional (MBE) como referencia. Este método de crecimiento intensificado es un método alternativo y sobre todo novedoso ya que no se ha reportado para crecer este tipo de nanoestructuras en estructura cúbica.

1.4. Diodos emisores de luz basados en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Desde el inicio del desarrollo de los LEDs a principios del siglo XX [45], emisiones en diferentes longitudes de onda como el rojo, azul y verde se lograron. Sin embargo, las bajas eficiencias presentadas por algunos de estos dispositivos, como la del LED de fosforo de galio (GaP) con una eficiencia de emisión de 0.6 % en 1964 [46] y la del LED de carburo de silicio (SiC) con una eficiencia en el azul de 0.03 % en 1990 [47], motivaron la investigación de otros materiales semiconductores con otras propiedades más adecuadas para esta aplicación. La baja eficiencia se atribuyó a la pobre calidad cristalina de las heteroestructuras y a que algunas de las propiedades de los semiconductores no eran adecuadas, como el ancho de banda prohibido indirecto. Así que, en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores, surgió la familia de los nitruros como candidata idónea para el desarrollo de los LEDs. Uno de los resultados más notables en el campo de los nitruros y que permitió su gran auge en la optoelectrónica fue realizado por Amano, Akasaki, y Nakamura en 1989, al crecer GaN tipo p con Mg y las primeras uniones $n - p$ [48]. Posteriormente, en 1992 Akasaki y Amano realizaron el primer LED con una estructura de GaN sobre zafiro, el cual emitió en el azul-ultravioleta con una eficiencia del 1.5 % [49]. En 1996, Nakamura logró el primer diodo láser azul con un 13 % de eficiencia cuántica [26], en los últimos años se han realizado trabajos teóricos (simulaciones numéricas) sobre el diseño de la estructura y el crecimiento del material logrando eficiencias de conversión de potencia eléctrica a óptica en los diodos láser (LD, del inglés diode laser) en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ inferiores al 40 % [50, 51]. Es importante señalar que en octubre de 2014, Akasaki, Amano y Nakamura recibieron el Premio Nobel

de Física por la invención del LED azul con los nitruros. Actualmente, la eficiencia del LED azul y blanco basados en nitruros ha alcanzado valores del 50 % y 60 %, respectivamente; sin embargo, estos valores están limitados para bajas densidades de corriente [5]. En el caso del LED verde y ultravioleta la eficiencia es del 34 % [52] y del 9 % [53], respectivamente. De hecho, para el LED verde, la baja eficiencia ("brecha del verde") se le atribuye a la degradación de la calidad cristalina del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ por el alto contenido de indio (In) y a los campos eléctricos internos en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que presenta la estructura hexagonal [52] (Fig. 1.6). Por ejemplo, un 11 % más de In se requiere para una emisión en 540 nm en comparación con longitudes de onda en 470 nm (verde-azul) para una estructura cristalina hexagonal [54].

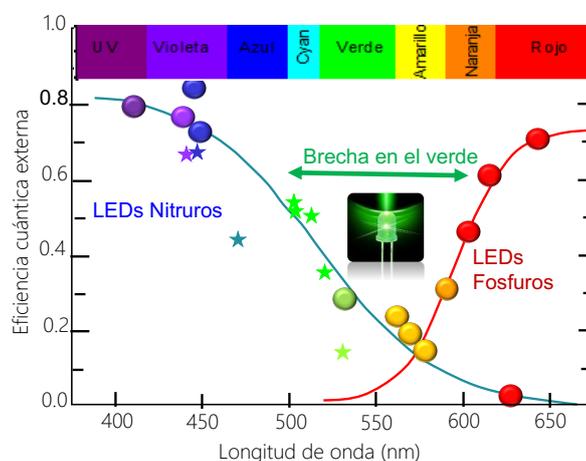


Figura 1.6: Eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda del material [23].

Para el caso de QWs crecidos con nitruros hexagonales, la polarización espontánea y la piezoelectricidad están presentes, donde el doblamiento de las bandas de energía provocan un desplazamiento en la longitud de onda hacia el rojo. Además de que se produce una separación espacial de los portadores confinados, lo cuál reduce la tasa de recombinación, y a su vez, la eficiencia cuántica interna (IQE). Por lo tanto, para disminuir estos efectos, grupos de investigación se han centrado en reducir los espesores de los QWs en 2 y 3 nm y con la finalidad de evitar fugas de electrones en la región activa, aumentaron el número de pozos [55]. Sin embargo, el aumento de inyección de corriente, presenta una caída de la eficiencia, debido a que hay mayor movilidad en los electrones comparada con la de los huecos. Algunas investigaciones en este campo, han mostrado que cuando no hay campos eléctricos internos la IQE mejora para altas inyecciones de corriente [40]. Una alternativa de solución para tratar este problema es trabajar con LEDs basados en nitruros a lo largo de

direcciones no polares o semipolares. Trabajos reportados con LEDs en el azul basados en QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ y crecidos en estas direcciones de la estructura hexagonal, como el plano (11-22) o el plano (10-10) [41, 56] presentan mayores tasas de recombinación radiativa en comparación con los LEDs convencionales, en estos pozos también se mejora el fenómeno de transporte en los electrones y huecos ya que no hay campos que restrinjan a los portadores en la región activa. Sin embargo, debido a las dificultades en el crecimiento y por la dificultad de conseguir los sustratos adecuados, no se ha logrado implementar este enfoque con éxito.

En este trabajo de tesis se trabajó con la estructura cúbica (altamente simétrica) en QWs crecidos sobre sustratos no polares para contrarrestar efectos de polarización espontánea y piezoelectricidad efectos no deseados en aplicaciones como diodos emisores de luz. Adicionalmente, en la estructura cúbica se logra mejor eficiencia para el dopado tipo p como consecuencia de la menor energía de ionización que tienen los dopantes. Una menor incorporación de In en el ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se requiere para conseguir emisiones con longitudes de onda, emisión en el verde, con una incorporación de In entre el 21 y 28 %, como se ha reportado en trabajos previos [23]. El E_g de los nitruros cúbicos es menor con respecto a los hexagonales. El E_g de c-GaN es 3.2 eV [57] mientras para el h-GaN es 3.39 eV [58, 59], es decir, ~ 200 meV menor en el c-GaN.

Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) y técnicas de caracterización

El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos de estado sólido ha tenido desarrollo en nuevos procesos de deposición de películas con alta calidad y excelentes características. Estos depósitos se deben ampliamente al mayor y mejor conocimiento de la física y de la química que ocurre en el proceso de deposición de películas, superficies e interfaces de los materiales. Las tecnologías de los crecimientos son físicas o químicas o la combinación de ambas. En el crecimiento epitaxial de compuestos semiconductores III-V es posible controlar el espesor de las capas crecidas con una precisión a escala atómica, [60]. La tecnología de dispositivos semiconductores y la física del estado sólido tiene un eje central en el desarrollo de técnicas de crecimiento que permiten sintetizar materiales con altos niveles de pureza y calidad cristalina. La técnica de crecimiento MBE se encuentra clasificada dentro de los métodos físicos de crecimiento [61], como se presentará en la siguiente sección.

2.1. Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)

La Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) es una técnica que se utiliza para una gran variedad de materiales por su capacidad para producir láminas delgadas de muy alta pureza y excelente calidad cristalina [62]. En esta técnica empleamos un sustrato monocristalino en donde es posible determinar las condiciones de crecimiento adecuadas para que el crecimiento sea epitaxial, de modo que la estructura cristalina de la película este determinada por la del sustrato [63]. Sus inicios radican en la década de 1960 en Bell Telephone Labs [64], donde por primera vez se utilizó para el crecimiento de compuesto semiconductores y

por el éxito obtenido se sigue empleando. Se emplean elementos en sus formas ultra puras, los cuales se subliman, por calentamiento o evaporación, por tanto requieren de altas temperaturas. Los haces moleculares formados de esta manera se dirigen a un sustrato cristalino calentado [65, 66]. MBE tiene lugar en condiciones de ultra-alto vacío (UHV, del inglés ultra high vacuum), lo que permite producir capas epitaxiales con control muy preciso en composición y dopado, así como interfases abruptas en heteroestructuras complejas basadas en semiconductores. Con este sistema se han podido realizar nano estructuras como superredes, hilos, pozos y puntos cuánticos con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Para los semiconductores III-V, los átomos adsorbidos del grupo III y las moléculas del grupo V interactúan en la proximidad de sitios de red vacantes adecuados, donde se incorporan en una fase sólida mediante la formación de enlaces con los átomos de la red [54]. Bajo el control de condiciones de crecimiento a través de esta técnica, las capas tienen la misma estructura cristalina del sustrato. Los elementos como el Si y el Mg proporcionan dopaje tipo *n* y tipo *p* en compuestos III-V. Algunos de los requisitos más importantes del crecimiento de MBE son:

- (i) Uso de sustratos a diferentes temperaturas de crecimiento, las cuales dependen de los materiales que se van a crecer. Para el sustrato de GaAs se utilizan temperaturas entre 500 – 600 °C, las cuales activan la migración eficiente de las especies adsorbidas en la superficie de crecimiento, por lo tanto estas temperaturas de crecimiento son necesarias para la formación de una red ordenada.
- (ii) Condiciones de UHV en la cámara de crecimiento. Este ambiente es necesario para minimizar la incorporación de impurezas no intencionales presentes en el ambiente de crecimiento para obtener materiales de alta pureza y optimizar la morfología de la superficie. Los parámetros anteriores podrían verse afectados por impurezas como el C, H y O [66, 67].

En el esquema de la Fig. 2.1 se distinguen las tres cámaras que forman parte de un sistema MBE.

1.- La cámara de carga o de introducción (contacto entre el medio ambiente y sistema), esta cámara mantiene una presión interior de $\pm 10^{-8}$ Torr, esta presión se alcanza mediante la ayuda de bombas turbomoleculares y bombas mecánicas.

2.- La cámara de análisis contiene el equipamiento necesario para el estudio superficial de la muestra como espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy).

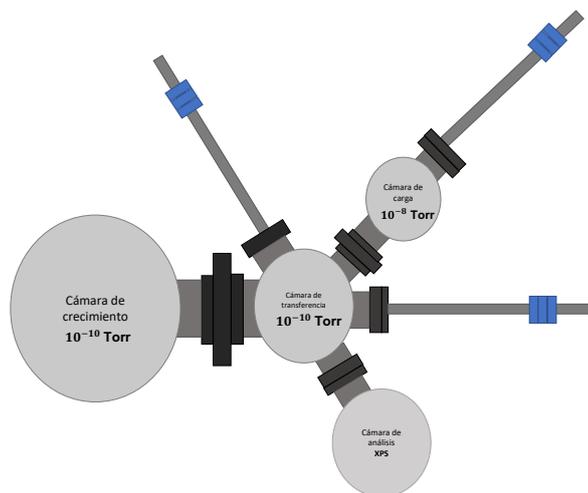


Figura 2.1: Esquema representativo de un equipo de epitaxia de haces moleculares (MBE)

3.- La cámara de crecimiento (Fig. 2.2) constituye la parte más importante dentro de todo el sistema de crecimiento MBE. Esta cámara es de ultra alto vacío, mediante bombas criogénicas, iónicas logrando una presión de $\pm 10^{-10}$ Torr.

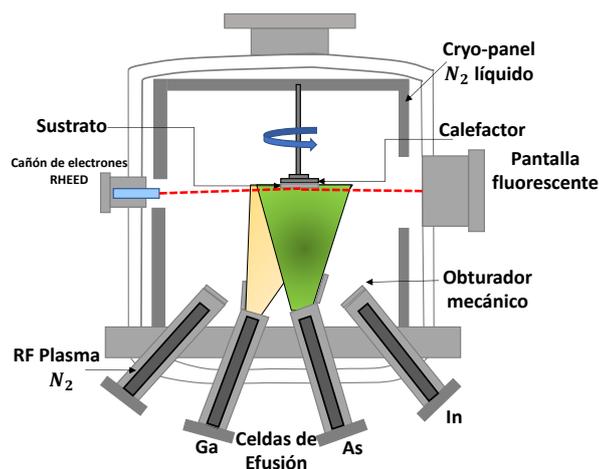


Figura 2.2: Esquema del interior de la cámara de crecimiento MBE.

3.1.- Los criopaneles son aquellos que se encargan de atrapar las especies atómicas que se desorben del crecimiento o que no son absorbidas por el mismo.

3.2.- El manipulador tiene la función de calentar la muestra (sustrato). Mantiene la temperatura uniforme y no genera campos magnéticos.

3.3.- Las celdas de efusión son los componentes más vitales en un sistema MBE. Estas celdas incluyen un termopar para controlar la temperatura (temperaturas de funcionamiento entre 80 y 2400 °C) y un crisol de nitruro de boro pirolítico (PBN), así como fuentes de alimentación para calentar las celdas. Cada fuente de alimentación está controlada por un controlador PID de precisión. Estas celdas generan haces atómicos y moleculares ultrapuros

que van dirigidos hacia el sustrato, cuando el material es calentado y evaporado. El obturador que se encuentra en estas celdas interrumpe la salida del elemento hacia el sustrato.

3.4.- Fuente de plasma de N. Se emplea una fuente de radiofrecuencia (RF) para obtener nitrógeno atómico [68]. Se requiere una alta energía (946.04 kJ/mol) [25] para disociar el nitrógeno molecular debido a su gran estabilidad de enlace.

La unidad RF que se empleó fue marca Oxford Applied Research modelo HD-25, instalada en el sistema Riber C21. Se alimenta con una potencia de (13.56 Mhz). El nitrógeno que se usa es de alta pureza (99.9999 %), el cual al pasar por una cavidad de PBN, se disocia en especies como N_2^+ , N^+ y N. Sin embargo, dentro de la celda de RF existe un sistema de placas paralelas, que restringe el paso de especies diferentes a N. La potencia utilizada en los crecimientos fue de (150 W). Con la ayuda del controlador de flujos se estableció la cantidad nominal de nitrógeno molecular 0.25 sccm, (sccm, del inglés standar cubic centimeter) para generar el plasma.

3.5.- Medidor de flujos, este dispositivo nos permite medir los átomos que llegan al sustrato por unidad de tiempo y unidad de área (flujo atómico) en función de la temperatura que tienen las celdas de efusión, mediante una sonda Bayard-Alpert. Se mueve justo donde inciden los haces moleculares, es decir, debajo del sustrato, midiendo una presión molecular equivalente (BEP, del inglés beam equivalent pressure en unidades de Torr). El equipo que empleamos en nuestros crecimientos es un sistema MBE III-V Riber C21, instalado en el Departamento de Física del Cinvestav-Zacatenco.

2.1.1. Ventajas de la técnica MBE

Cuando el crecimiento se lleva bajo condiciones de UHV, se tienen las siguientes ventajas:

(i) Crecimiento bajo un régimen molecular, a diferencia de técnicas como MOVPE donde su característica principal es en fase vapor. Este régimen molecular se caracteriza por caminos libres grandes. Bajo estas condiciones, los átomos y las moléculas no interactúan durante sus trayectorias. Por medio de obturadores mecánicos se puede controlar la salida de los haces dirigidos hacia el sustrato. En la ecuación (2.1) se describe el camino libre medio

α entre colisiones de átomos o moléculas a una presión p expresada en Torr [69]:

$$\lambda = \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi p D^2}, \quad (2.1)$$

donde D es el diámetro de los átomos o moléculas en el haz y k_B es la constante de Boltzmann y (ii) al emplear obturadores mecánicos, se pueden lograr interfases abruptas a escala atómica. Las interfases abruptas son un requisito clave para los efectos del confinamiento cuántico.

Este sistema permite crecimientos libres de impurezas debido al ambiente de UHV por debajo de un valor limítrofe conveniente, evitando que se vean afectadas las propiedades intrínsecas del material.

2.1.2. Modos de crecimiento en MBE

Los factores que afectan al crecimiento epitaxial de las películas son los siguientes:

- a.- Tipo de material: homoepitaxia y heteroepitaxia, el primero se define cuando se crean capas de la misma composición química que el sustrato, como GaAs sobre GaAs. Mientras que la heteroepitaxia sucede cuando las capas crecidas tienen distinta composición química, así como distintos parámetros estructurales, ejemplo GaN sobre GaAs.
- b.- La presencia de impurezas que actúan como dopantes.
- c.- La temperatura del crecimiento.

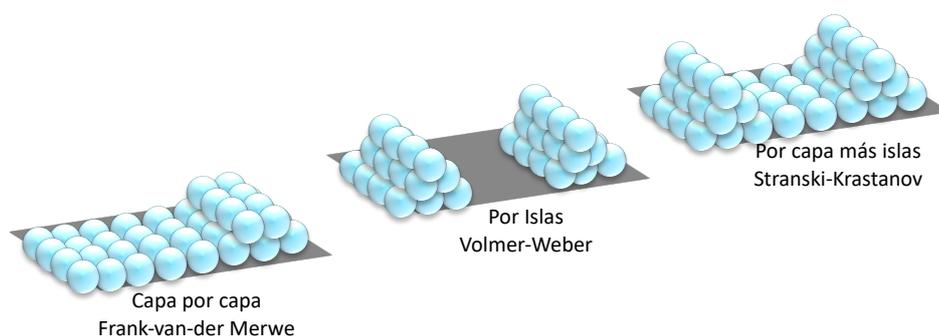


Figura 2.3: Modos de crecimiento en MBE.

Dependiendo de las interacciones entre los átomos de la superficie y el sustrato (Fig. 2.3), se puede llevar a cabo un crecimiento capa por capa (FM, Frank-van-der Merwe), por islas (VM, Volmer-Weber) o modo capa más islas (SV, Stranski-Krastanov). El primer modo, FM

se presenta si la suma de la energía superficial de la capa depositada y de la intercara es menor que la energía superficial del sustrato, el crecimiento es bidimensional, nucleando una capa sobre la anterior y formando una superficie plana, se le conoce como crecimiento 2D. En el crecimiento VW, se forman islas tridimensionales, se le conoce como crecimiento 3D y finalmente el caso SV, es un crecimiento intermedio de los primeros dos crecimientos mencionados arriba, tiene lugar cuando el material de la capa que crece epitaxialmente tiene un parámetro de red diferente al del sustrato. Inicialmente la capa crece en 2D con un parámetro de red igual al del sustrato, pero con efectos de deformación en sus enlaces químicos aumentando la superficie con la formación de núcleos tridimensionales [24].

2.2. Epitaxia por migración intensificada (MEE)

Este método surgió para el crecimiento de GaAs, la migración superficial se mejoró de forma eficaz durante el crecimiento ya que se implementó un nuevo método epitaxial, mediante el suministro de un primer elemento, seguido de un segundo elemento. Este método de crecimiento se conoce como "Epitaxia por Migración Intensificada" o MEE [70]. La energía de activación de la difusión superficial de los átomos de Ga en condiciones estables de As es de 1.3 eV [71].

En el GaAs se requieren temperaturas del sustrato de 600 °C para que la constante de difusión no disminuya y evitar una migración superficial insuficiente en las islas que se forman. También se observó que los átomos de Ga y As migran de forma independiente durante un breve intervalo y migran muy rápidamente lo que provoca que no se construyan enlaces estables.

La diferencia del método MEE con el método convencional radica en el control de los materiales depositados sobre la superficie de crecimiento, mientras que en el método MEE, la superficie es expuesta a periodos alternos de los elementos, en el método convencional, la superficie es expuesta simultáneamente a todos los elementos [72]. En el método MEE los átomos de un primer elemento, llegan a la superficie en el período de depósito de este elemento y no tienen posibilidad de reaccionar con los átomos de otro elemento hasta que comience el siguiente período del elemento subsecuente. En el proceso de crecimiento MEE para los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable, In, Ga y N llegan a la superficie en periodos alternos sobre la superficie del sustrato. Esto significa que los átomos de Ga en el período del

elemento no tienen posibilidad de reaccionar con In y con N hasta que comience el siguiente período de cada uno de los elementos. Nosotros hemos implementado por primera vez este método MEE en el crecimiento de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, ya que nos permitió sintetizar heteroestructuras con interfaces abruptas y también reducir la temperatura de crecimiento aproximadamente $\sim 100^\circ\text{C}$ con respecto al método convencional. Este método mejora la difusión superficial de los átomos de In adsorbidos.

2.3. Caracterización estructural de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Para analizar las heteroestructuras del presente trabajo, se realizaron mediciones de difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD, del inglés high resolution X-ray diffraction) y microscopía electrónica de transmisión de barrido corregida por aberración transversal (AC-STEM, del inglés cross-sectional aberration corrected scanning transmission electron microscopy). Técnicas como HR-XRD y AC-STEM fueron necesarias para determinar la fase cúbica de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidos por MEE y MBE.

2.3.1. Difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD)

La difracción de rayos X, es una herramienta de análisis estructural (distribución de fases estructurales, tamaños, orientaciones y deformaciones) de la muestra, es decir, proporciona información valiosa sobre la estructura y propiedades de los materiales cristalinos y policristalinos. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos (generados en un tubo de rayos catódicos), colimados para concentrarlos y dirigirlos hacia la muestra cristalina. Las longitudes de onda de los rayos X se comparan con las transiciones de energía de los orbitales electrónicos internos en los átomos. Por lo tanto, el cambio de longitud de onda es independiente de la longitud de onda del fotón incidente, pero varía con el ángulo de dispersión, $2\omega'$ ($\sim 0.024 \text{ \AA}$ como máximo). Debido a que el cambio de longitud de onda es tan pequeño, los detectores de rayos X típicos que se utilizan en los experimentos de difracción no pueden discriminar esta contribución (dispersión de Compton) de los procesos de dispersión elástica, por lo que aparece como una señal de fondo. Cada fotón involucrado en este proceso se dispersará de forma independiente. Los electrones estrechamente unidos aparecerán como una gran masa inamovible para un

fotón y, por lo tanto, la transferencia de energía en la interacción es muy pequeña (dispersión de Rayleigh), es decir, el estado de energía cuantificado de los electrones no cambia. Si la longitud de onda del fotón es mayor que la de los niveles de energía en los átomos de la muestra, puede ocurrir la absorción de fotoelectrones y esto es particularmente fuerte cuando la energía coincide exactamente con una de estas transiciones de energía. Para energías de fotones mayores en una transición, el electrón absorbe la energía restante. Este es el proceso de absorción, es decir, cuando se pierde el fotón, aunque dependiendo de la existencia de niveles de energía libre, la recuperación de los electrones a niveles de energía más bajos puede resultar en emisión de rayos X (fluorescencia) o emisión de electrones (proceso Auger). Las fuentes comunes de laboratorio están compuestas de ánodos de cobre, molibdeno, cobalto, hierro y plata para la difracción. Las líneas de emisión surgen de excitaciones que transfieren suficiente energía para extraer un electrón interno y permitir que el enlace más débil (estados de mayor energía) se transfiera a los estados internos vacantes. Por ejemplo, un electrón en la capa L que se transfiere a la capa K creará un fotón $K\alpha$ y un electrón que se transfiere de la capa M a la K creará un fotón $K\beta$, etc. Los electrones que no excitan estas líneas perderán energía y emitirán un fondo continuo dando una distribución total de intensidad con la longitud de onda dada (Fig. 2.4).

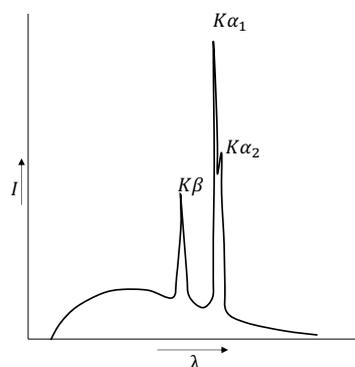


Figura 2.4: Distribución espectral típica de una fuente de rayos X [24].

Los posibles caminos están definidos por los colimadores (cristales o rendijas) entre la fuente y la muestra, entre la muestra-detector. Durante el proceso de difracción, el fotón tiene varios caminos hasta que se detecta, estos caminos sufren diferentes influencias antes de recombinarse, entonces puede ocurrir interferencia debido al hecho de que siempre hay una relación de fase entre el mismo fotón. Si las rutas no se pueden recombinar o no pueden existir al mismo tiempo, entonces no hay coherencia de fase.

La red recíproca para la muestra de interés está representada por puntos como una matriz tri-

dimensional. Un punto de red recíproca está a una distancia $1/d_{hkl}$ del origen O y representa el inverso del espaciado interplanar, definido por la distancia desde el origen y la dirección del plano normal [24]. La forma del punto reticular recíproco contiene información sobre la disposición interna de los átomos en la estructura y la distribución y tamaño de las regiones que tienen este espacio interplanar. Por lo tanto, podemos considerar que cada punto incluye contribuciones de tensiones internas, desorientaciones angulares, efectos de tamaño finito y sus distribuciones. De hecho todos los detalles estructurales con diferentes grados de contribución de cada uno.

Los rayos X inciden en los planos cristalinos paralelos con un ángulo θ y se reflejan con el mismo ángulo, la distancia recorrida por los rayos X depende del plano del cristal en el que se reflejan (Fig. 2.5) para lograr una interferencia constructiva en los planos (h, k, l) . Se observan dos haces de rayos X coherentes con longitud de onda λ (color negro y azul) que inciden en planos netos con una distancia d_{hkl} bajo el ángulo θ , mientras que el haz de rayos X (color gris) viaja una distancia mayor $L=2d_{hkl}\sin\theta$, como se observa con la línea roja. La interferencia constructiva se obtiene si el cambio de distancia entre los dos haces de rayos X, L es múltiplo de la longitud de onda λ . Esto da lugar a la conocida ecuación de Bragg (2.2) [24, 73]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

donde n es el orden de difracción ($n=1,2,3\dots$), λ es la longitud de onda de los rayos X, d es el espaciado de la red cristalina y θ es el ángulo de Bragg (ángulo de difracción).

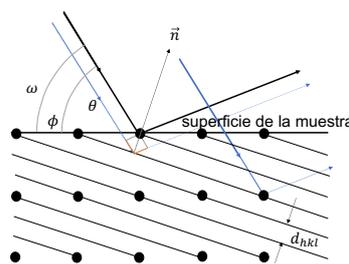


Figura 2.5: Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico [24].

Las mediciones de HR-XRD se midieron con un difractómetro de rayos X Panalytical MRD con una línea de emisión $K\alpha_1$ desde un objetivo de Cu como fuente de rayos X, con un monocromador híbrido de dos objetivos con un cristal de germanio (Ge) (200) para eliminar la contribución de $K\alpha_2$. La máxima resolución se obtuvo con el haz difractado a

través de un analizador Ge de tres objetivos (200) en la entrada de un detector proporcional.

2.3.2. Haz de iones enfocado (FIB)

Primero citaremos el método de preparación de muestras para analizarlas posteriormente con TEM. En el caso de nanoestructuras como QWs a menos que la muestra sea muy delgada, se podrán obtener patrones de alta resolución, ya que los electrones se dispersan fuertemente dentro de la muestra, o incluso pueden ser absorbidos en lugar de transmitirse, para ello debe someterse la muestra a un proceso de preparación conocida como haz de iones enfocado (FIB, del inglés focused ion beam).

El sistema FIB utiliza un haz de iones finamente enfocado (generalmente Ga) que puede funcionar con densidades de corriente de haz bajas para obtención de imágenes o en densidades de corriente de haz alto para pulverización específica del área de estudio. El haz de iones primarios de galio (Ga^+) golpea la superficie de la muestra, arrojando una pequeña cantidad de material que sale de la superficie en iones secundarios (i^+ o i^-) o átomos neutros (n^0), el haz primario también produce electrones secundarios (e^-) (Fig. 2.6). Por lo tanto, a medida que el haz primario se desplaza sobre la superficie de la muestra, la señal de los iones pulverizados o los electrones secundarios se recopila para formar una imagen.

En el caso de las muestras del presente trabajo se utilizó una corriente de haz primario baja, para pulverizar muy poco material debido a los espesores de las nanoestructuras (resolución de imagen con iones de Ga se limita a ~ 5 nm por pulverización [74]). Para evitar daño en las muestras se colocó una película de carbón (C) para proteger la muestra. El FIB utilizado para la preparación de las muestras es un equipo FIB JEM-4501 y tiene la capacidad de imágenes de alta resolución junto con el corte in situ, la combinación de columnas SEM y FIB en la misma cámara permite aprovechar los beneficios de ambas.

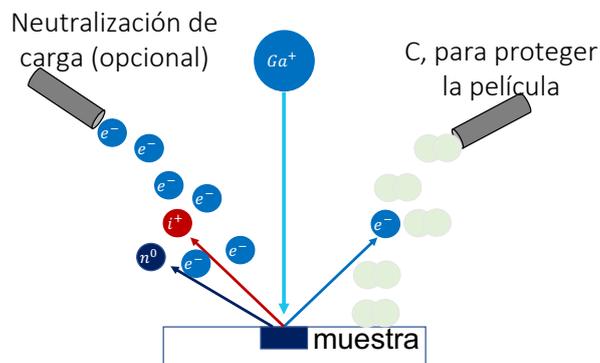


Figura 2.6: Principio de FIB.

Las condiciones de trabajo para la preparación de muestras son los siguientes:

SEM:

Las imágenes fueron formadas a partir de la colección de electrones secundarios, voltaje de aceleración de 10 KeV, distancia de trabajo 18 mm y corriente de emisión de 68 mA.

FIB:

Corriente de emisión: 1.5 μ A

Área: depósito de carbón usando iones de galio: 25x3 μ m y espesor de 300 nm.

Desbaste grueso: iones de Ga 30 KeV, spot size 3 nm, 10000 pA

Desbaste medio: iones de Ga 30 KeV, spot size 5 nm, 1000 pA

Desbaste fino: iones de Ga 10 KeV, spot size 9 nm, 50 pA

Pulido: iones de Ga 5 KeV, spot size 10 nm, 30 pA

La laminilla se colocó en un rejilla de cobre de FIB de 4 postes.

A partir de la sección transversal de la muestra se procedió a analizarla en el equipo de TEM

2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El TEM ha mostrado ser invaluable para examinar la estructura de los materiales debido a su resolución nanométrica. A partir de la sección transversal de la muestra se procedió a analizarla en el equipo de TEM, el cual emplea un haz de electrones de alto voltaje para crear una imagen. El cañón de electrones que se ubica en la parte superior del TEM emite electrones que viajan a través del tubo de vacío del microscopio donde el TEM emplea una lente electromagnética la cual enfoca los electrones en un haz muy fino, posteriormente este haz atraviesa la muestra (debe ser muy delgada), los electrones se dispersan o golpean una pantalla fluorescente en la parte inferior del microscopio donde aparece en una pantalla la imagen del área analizada en diferentes tonos según el sistema de formación de imágenes (Fig. 2.7). Es decir cuando el haz pasa directo tenemos campo brillante (BF, del inglés bright-field image) esto pasa cuando se inserta una apertura en el plano focal posterior de la lente objetiva para elegir un punto central brillante, bloqueando el haz difractado. Por otro lado si los puntos difractados se eligen de la imagen resultante del haz difractado se conoce como imagen de campo oscuro (DF, del inglés dark-field image). Una variante de operación de

TEM, es la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, del inglés scanning transmission electron microscopy). A diferencia de TEM, en STEM el haz de electrones se enfoca en un punto fino que luego se barre sobre la muestra para que la muestra se ilumine en cada punto con el haz paralelo al eje óptico. Un STEM es un microscopio electrónico de transmisión convencional equipado con bobinas de escaneo adicionales, detectores y los circuitos necesarios, lo que le permite cambiar entre operar como STEM o TEM. Por lo tanto, la resolución esta dada por la sonda que emite la señal proveniente de la muestra en modo STEM.

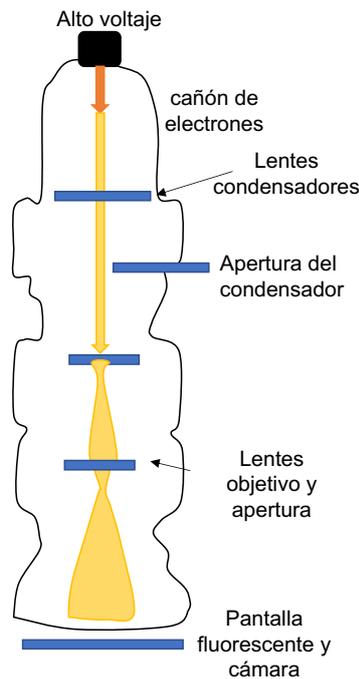


Figura 2.7: Representación esquemática de TEM.

Se realizaron mediciones de AC-STEM con el equipo JEOL ARM 200-F y se trabajó en modo STEM a un voltaje de 200 kV.

2.4. Caracterización físico-química de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

El análisis químico de los QWs se realizó mediante la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS, del inglés secondary ion mass spectroscopy) y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, del inglés X-ray photoelectron spectroscopy) para evaluar la composición y enlaces químicos de los materiales presentes en nuestros QWs.

2.4.1. Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)

SIMS, se emplea desde mediados de la década de 1960 como método para el análisis de muestras sólidas en cualquier campo científico (física, química, biología, ciencia médica, etc). Se usa ampliamente en investigaciones (laboratorio-industria) con aplicación en varios campos de la ciencia y la tecnología [75]. El espectrómetro de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS) es un espectrómetro de masas de ultra alta resolución. El principio de la espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo consiste en producir iones secundarios a partir de una superficie que es bombardeada por un haz de iones pulsados de baja corriente y medir su masa con un detector de tiempo de vuelo (Fig. 2.8). Al pulverizar una superficie sólida en UHV en el centro de la muestra con un haz de iones pulsado (10 – 20 ns) de alta energía (30 keV) es decir, un haz de iones primario corto, se produce material representativo, derivado de este bombardeo. Al aplicar un alto voltaje entre la superficie de la muestra y el llamado tubo de vuelo situado muy cerca uno del otro (alrededor de 1.5 mm), los iones secundarios se dirigen en unas pocas decenas de nanosegundos a este dispositivo mientras ganan energía cinética en función de su masa, la energía potencial electrostática es sólo proporcional a la carga. Sin embargo, cuanto menor es la masa de un fragmento iónico, mayor es su velocidad ganada. Un gráfico de la intensidad de los iones secundarios en función del tiempo de llegada al detector se representa en el perfil en profundidad. Con esta técnica además de los espectros, se pueden registrar mapas de distribución de la especie en la superficie con alta resolución lateral, perfiles de profundidad con una resolución de profundidad estimada de 1 nm, si se combinan los dos perfiles de profundidad 3D. Por lo tanto, si la muestra se pulveriza para formar un cráter, el resultado será un perfil de intensidad de las especies monitoreadas en función de la profundidad. Por lo tanto, la espectrometría de masas se utiliza para identificar compuestos desconocidos, cuantificar y determinar la composición química.

En el análisis de heteroestructuras, por ejemplo, de pozos cuánticos y barreras es importante cuantificar la abruptez o planaridad de las interfases. En la siguiente sección destacaremos la importancia de trabajar con la resolución en profundidad para QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable. El perfil de profundidad de concentración (CDP, del inglés concentration depth profile) se obtienen de la intensidad $I_i(t)$ que es característica de una componente de la muestra i en función del tiempo de erosión t . El resultado es la concentración $c_i(z)$ de cada componente en función de la profundidad z . Esta evaluación cuantitativa de los perfiles

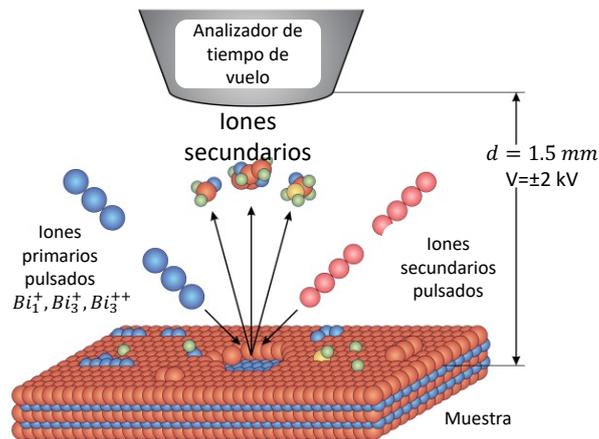


Figura 2.8: Principio de la espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS).

medidos implica la calibración de la escala de espesor, es decir, la conversión del tiempo de pulverización en la profundidad y la calibración de la escala de concentración que corresponde a la conversión de la intensidad de la señal elemental en la concentración elemental y la corrección/deconvolución de los efectos que modifican la resolución de profundidad [76]. La resolución de profundidad (ΔZ) se define como la profundidad a la que la intensidad cambia del 84 % al 16 % de la concentración máxima de elementos en la capa [77]. La Fig. 2.9 esquematiza el perfil en profundidad normalizado de una heteroestructura formada por dos materiales, los cuales han sido crecidos en el régimen bidimensional.

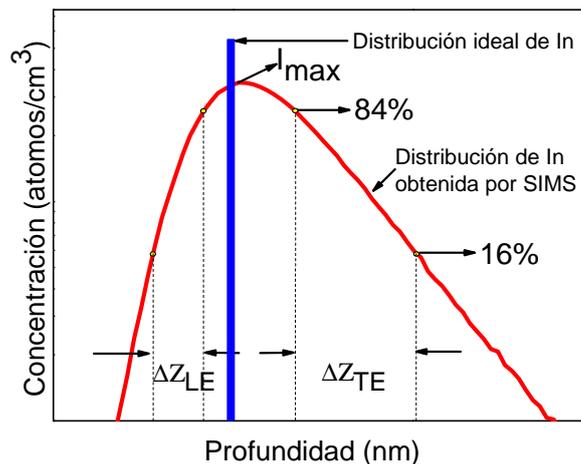


Figura 2.9: Resolución en profundidad de SIMS para una interfaz abrupta.

Es importante señalar que, los efectos de entremezclado, la segregación y la rugosidad de la superficie son los responsables de la formación de los bordes frontal (Leading Edge, LE) que corresponde al borde del pico más cercano a la superficie y posterior (Trailing Edge, TE) que corresponde al borde del pico más cercano al sustrato [78]. Para efecto de un

QW simétrico con interfaces abruptas y sin segregación, TE debería ser notablemente mayor que LE debido al proceso balístico de implantación. Adicionalmente, la distribución ideal se muestra con una línea vertical. Como resultado del análisis se observa la dispersión de los átomos de In en los QWs con respecto al perfil ideal después de la medición. Debido a esta dispersión existe un decremento en la intensidad del pico experimental, además de que se muestra asimétrico. Este comportamiento es debido a la reubicación de los átomos del material del pozo en la capa del material de la barrera, causado por el proceso de medición. Los parámetros característicos de la resolución en profundidad se expresan en función de proceso físicos tales como:

$$\Delta z_{exp}^2 = \Delta z_r^2 + \Delta z_m^2 + \Delta z_{es}^2 + \Delta z_d^2 + \Delta z_s^2 + \dots \quad (2.3)$$

donde, Δz_r es la rugosidad superficial, Δz_m corresponde al entremezclado atómico por efectos balísticos, Δz_{es} es la profundidad de escape, Δz_d es la difusión causada por radiación y Δz_s es la segregación (una de ellas es causada por el instrumento y la otra es la original causada durante el crecimiento). La resolución en profundidad se define como una suma de cuadrados. Así que los diferentes procesos físicos involucrados en la medición de SIMS, se sumaran como términos cuadráticos como primera aproximación [79]. Durante el análisis de SIMS se lleva a cabo el proceso denominado como "cascada de colisiones" debido a la colisión de iones primarios con átomos superficiales del material, mismos que a su vez colisionaran con otros átomos en el interior del material. Como consecuencia del proceso anterior, los átomos se reubican con respecto a su posición original. Esta reubicación de átomos puede cuantificarse por medio de la resolución en profundidad. La asimetría es el resultado de los procesos físicos de transporte de materia presente durante el análisis (siempre y cuando se garantice la ausencia de procesos durante el crecimiento epitaxial, tales como la segregación y la interdifusión). Los perfiles de profundidad, pueden considerarse como resultado de la superposición de dos o más señales debido a la distribución real de la concentración en función de la profundidad y procesos físicos inherentes a SIMS (Fig. 2.9). La relación entre el perfil experimental y la distribución real esta determinada por la ecuación de convolución:

$$D(z) = \int_{-\infty}^{\infty} g(z - z')C(z') dz' \quad (2.4)$$

donde, $D(z)$ es el perfil experimental de SIMS de la especie analizada, $g(z-z')$ es la función

de resolución y $C(z')$ es la distribución original de la especie analizada. Esta función de resolución representa la forma en que son dispersados los átomos que conforman la heteroestructura bajo análisis, debido a los procesos físicos (denominados como balísticos) que se presentan durante la erosión y esto dependerá de los materiales que conformen la heteroestructura. Debido a que cada ión primario dispersa a un único conjunto de átomos en el interior del sólido, se consideran únicamente tres procesos físicos en el análisis del perfil de profundidad, es decir el entremezclado atómico, la rugosidad superficial causada por la erosión y la implantación atómica. El entremezclado atómico es el desplazamiento promedio de los átomos en el interior de la cascada de colisiones con respecto a su posición original. La rugosidad superficial es la distancia promedio de las oscilaciones respecto a la superficie original. Y para la implantación de átomos se considera como el desplazamiento promedio de los átomos que han sido colisionados por los iones primarios de manera frontal. Según el modelo RMR (Roughness, Mixing and Recoil) [78], establece que la profundidad para los bordes frontal y posterior para una capa delta (teniendo presente que la redistribución de los átomos que conforman el pozo cuántico sea equivalente a la redistribución de los átomos de una capa delta) esta determinada por las ecuaciones (2.5) y (2.6) que establecen de que forma contribuirán en la degradación de la resolución en profundidad. Las ecuaciones se muestran a continuación,

$$\sigma_{frontal}^2 = (2\sigma_{rugosidad})^2 + (2\sigma_{entremezclado})^2, \quad (2.5)$$

$$\sigma_{posterior}^2 = (2\sigma_{rugosidad})^2 + (2\sigma_{entremezclado})^2 + (1.658\lambda_{implantación})^2. \quad (2.6)$$

El equipo utilizado se encuentra en el área de Electrónica de Estado Sólido del Departamento de Ingeniería Eléctrica del Cinvestav-Zacatenco. El perfil de profundidad SIMS se llevó a cabo en un espectrómetro de masas TOF-SIMS V (Ion-TOF GmbH). Se utilizó un haz de iones pulsado de Cesio de 500 eV para la pulverización catódica y un haz de iones pulsado de Bi_3^+ de 30 keV para analizar la parte central del cráter de la pulverización catódica. El tamaño del cráter de pulverización fue de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, mientras que el área analizada fue un cuadrado de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en el centro del cráter pulverizado. Durante el análisis de perfiles de profundidad, fueron monitoreados los iones de grupos secundarios CsM^+ (donde M es el elemento de interés) para disminuir la dependencia del rendimiento de pulverización

con la concentración local que se esperaba debido a la naturaleza de las heteroestructuras. Esto nos permitió realizar un análisis de perfiles en profundidad de las heterointerfases entre las barreras de GaN y los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con los llamados efectos de matriz fuertemente reducidos. Se utilizó un perfilador Dektak XT stylus para medir la profundidad del cráter experimental. La cuantificación de las señales SIMS se realizó calculando un Factor de Sensibilidad Relativo utilizando un estándar (In implantado sobre sustrato de GaN a una dosis conocida). En el capítulo 4 se analizarán los resultados derivados de esta caracterización química, LE y TE para los pozos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, así como el efecto de segregación de In (presente en los QWs).

2.4.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización química en el análisis de superficies, desde la superficie de una muestra hasta ~ 10 nm en profundidad [73, 80]. Con un límite de detección de ~ 0.1 % atómico. Se obtiene información sobre la composición elemental de la materia mediante la evaluación de la estructura electrónica de los átomos que residen dentro de la región de la superficie de la muestra que se está analizando [80]. Este proceso consiste en la expulsión de un electrón desde un nivel central por un fotón de rayos X de energía, $h\nu$. El ergoanalizador de electrones analiza la energía de los fotoelectrones emitidos y los datos se presentan como un gráfico de intensidad generalmente expresado como conteos versus energía de enlace, es decir el espectro de fotoelectrones inducido por rayos X [73]. La energía cinética (E_K) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero depende de la energía fotónica de los rayos X empleados. La energía de enlace del electrón (E_B) es el parámetro que identifica específicamente al elemento atómico del cual proviene, en términos del elemento principal como del nivel de energía atómica y esta dado por la ecuación (2.7) [73]:

$$E_B = h\nu - E_k - W, \quad (2.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_k es la energía cinética del electrón y W es la función de trabajo del espectroscopio.

En el proceso de fotoemisión (Fig. 2.10), un electrón de la capa K es expulsado del átomo (fotoelectrón $1s$). La estructura electrónica de un elemento será reproducida por el

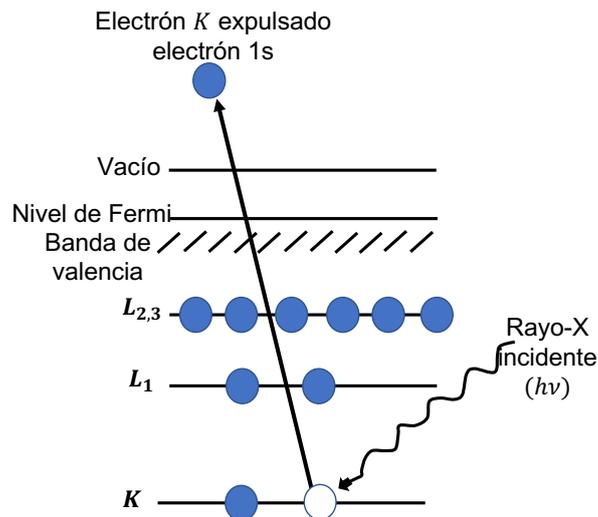


Figura 2.10: Diagrama esquemático del proceso XPS, muestra la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.

espectro de fotoelectrones con bastante precisión, debido a que todos los electrones con una energía de enlace menor que la energía del fotón aparecerán en el espectro. A manera de esquema se observa el espectro de XPS para el plomo y sus orbitales electrónicos (Fig. 2.11). Se observan los electrones excitados que escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro y aquellos que experimentan dispersión inelástica con los electrones de estado sólido y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro. El esquema anterior produce una serie de histogramas que pueden ser agrupados en una imagen o mapa de la superficie que representa la distribución de un elemento o un estado químico de la muestra. Debido a estos datos, se procedió a realizar un perfil de decapado con la finalidad de evaluar las heteroestructuras en cuanto a los elementos depositados dependiendo la capa crecida.

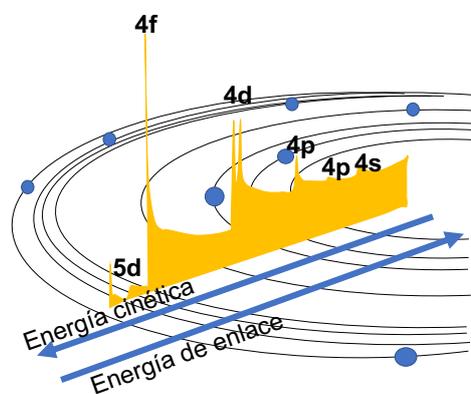


Figura 2.11: Espectro de fotoelectrones del plomo (estructura electrónica) que ilustra líneas de fotoelectrones para cada orbital.

Hoy en día el análisis de perfiles de profundidad de XPS se usa con mayor frecuencia en combinación con la pulverización iónica. La resolución de profundidad final depende de factores instrumentales, la rugosidad de la superficie inducida, la mezcla atómica, la difusión inducida mejorada y la profundidad de la información de la técnica de análisis de superficie utilizada. El perfil de profundidad generalmente comienza con un análisis de la superficie usando XPS. Luego la muestra se somete a un período de pulverización catódica (grabado iónico) utilizando iones cuya energía está en el rango de unos miles de eV. Posteriormente, el haz de iones se apaga y la muestra se analiza de nuevo. Este proceso se realiza hasta que se alcanza la profundidad requerida. El haz de iones normalmente se traza sobre un área grande con respecto al diámetro del haz de rayos X, para evitar una sección transversal no uniforme. Se obtienen datos de composición con ayuda del rastering, el cual produce un cráter que tiene un área plana en el centro, evitando la recopilación de datos del área cercana a las paredes donde el fondo del cráter no es plano. Los estudios XPS se realizaron con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific). El sistema está equipado con una fuente de rayos X monocromática Al K α de 1486 eV y un espectrómetro electrónico hemisférico. La presión base del sistema es 1.0×10^{-9} mbar. Todos los espectros XPS se midieron a temperatura ambiente con un ángulo de fotoemisión de 30° desde el plano de la superficie. Se utilizó un haz de iones Ar⁺ para eliminar el óxido nativo de la superficie de la muestra. Los espectros de fotoelectrones se tomaron con una energía de paso de 50 eV, con resolución de energía de 0.035, 0.025, y 0.030 eV para In, Ga y N respectivamente; y un tiempo de permanencia de 0.05 s. El diámetro del área de análisis fue de 400 μ m. Todas las medidas de XPS se calibraron utilizando el pico C 1s a 284.6 eV correspondiente al carbono adventicio C-C [67], ya que las películas depositadas estuvieron expuestas al aire. Los espectros se ajustaron utilizando Thermo Advantage versión 4.88. Para la deconvolución de todos los niveles centrales, después de una sustracción de fondo de tipo Smart, se utilizó la forma de pico gaussiana-lorentziana.

2.5. Caracterización óptica de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

En esta sección, mencionaremos las técnicas empleadas para estudiar la interacción de la luz con la materia. Para fotoluminiscencia (PL, del inglés photoluminescence), se estudiaron

los estados dentro de la banda prohibida como son los excitones, niveles aceptores, niveles donadores y defectos. Para el caso de fotorreflectancia (PR, del inglés photorefectance) se evaluaron las principales transiciones críticas en la estructura de bandas del material (E_0). Estas mediciones se realizaron en colaboración con el Dr. Cristo Manuel Yee Rendón de la Universidad Autónoma de Sinaloa.

2.5.1. Fotoluminiscencia (PL)

Los fenómenos ópticos en un semiconductor se da cuando un haz de luz incide sobre la superficie de un material semiconductor, una parte de la luz incidente se refleja, mientras que la otra parte del haz se propaga a través del material generando una serie de procesos de interacción entre los fotones del haz de luz y los átomos del semiconductor. Los principales fenómenos de interacción de la luz en un semiconductor son la absorción y dispersión, estos procesos brindan información relevante como el ancho de banda prohibida y excitaciones elementales como excitones, fonones y plasmones, entre otros. La fotoluminiscencia se produce cuando el electrón excitado vuelve a su estado inicial, si este proceso de retorno es radiativo, se emite un fotón cuya energía es la diferencia entre las energías del estado excitado y del estado inicial. El espectro de emisión muestra un pico relacionado con la energía de cada nivel excitado. Una forma diferente de absorción proviene de los excitones, que son estados ligados que se forman entre un electrón excitado y el hueco que queda en la banda de valencia. En fotoluminiscencia, un láser es la fuente de energía que genera pares electrón-hueco y los electrones pasan a la banda de conducción, en segundo lugar todos los estados electrónicos cuya diferencia de energía obedecen a la ley de conservación participan en la absorción, lo que conduce a características espectrales amplias. En el caso de la emisión, los electrones y los huecos que se recombinan muestran energías bien definidas, representadas por picos claramente visibles, evidenciando el valor del ancho de banda prohibida y las transiciones radiativas entre impurezas. Las formas no radiativas incluyen el proceso Auger y si los procesos no radiativos son demasiado fuertes pueden impedir la fotoluminiscencia.

Un excitón es la interacción de Coulomb de un par electrón-hueco. Lo que conduce a estados ligados, el cuál es proporcional a la integral de superposición de las funciones propias del electrón y el hueco [81]. El comportamiento excitónico es importante en la fotoluminiscencia ya que es un indicador de la calidad de la muestra. Si el semiconductor es de alta calidad cristalina, la atracción de Coulomb entre el electrón generado y el hueco se unen en

un excitón de tipo hidrogénico. Si el semiconductor tiene alto dopaje se reduce la probabilidad de formación de excitones porque las cargas libres tienden a filtrar la interacción de Coulomb. El excitón puede moverse como un todo a través del cristal, pero con una carga neta de cero, no transporta corriente. Los excitones se forman cuando se produce la absorción de fotones en cualquiera de los puntos críticos ya que esta condición garantiza que el electrón y el hueco tengan velocidades de grupo iguales y, por lo tanto estén unidos por una fuerza electrostática. Un excitón admite un conjunto de niveles de energía enlazados como los del átomo de hidrógeno, con una energía de enlace de unos pocos milielectronvoltios, lo que reduce ligeramente la energía del estado excitado. Además de las transiciones de banda a banda, también se presentan estados de impurezas entre las bandas de valencia y conducción, así como las transiciones de donante a aceptor [82]. En fotoluminiscencia se pueden apreciar transiciones banda a banda, que se da por la recombinación directa de electrones y huecos de la banda de conducción y la banda de valencia respectivamente. Estas transiciones predominan a temperatura ambiente y es equivalente al ancho de banda prohibida del material. Excitones libres (FE, del inglés free exciton) se encuentran presentes en materiales con alta pureza y alta calidad cristalina, los cuales se esperan a bajas temperaturas, de ahí su nombre por que se mueven dentro del cristal. También se tiene la presencia de excitones ligados a bajas temperaturas, los excitones pueden ser atraídos por donantes o aceptores neutrales debido a impurezas. Como resultado, la energía de enlace de los excitones se reduce favoreciendo la formación de excitones ligados. Se presentan por debajo de las líneas de emisión a energías de unos cuantos meV por debajo del estado fundamental del exciton libre. La transición libre a aceptor (FB, free-to-acceptor transition) se debe a la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco ligado a un aceptor o a la recombinación de un electron ligado a un donor con un hueco en la banda de valencia. Finalmente el par donor-aceptor (DAP, del inglés donor-acceptor pair) se debe a la recombinación de un electron ligado a un átomo donor y un hueco ligado a un átomo aceptor. Aunque también han aparecido emisiones de niveles profundos que se originan a partir del dopaje, defectos nativos, defectos estructurales e impurezas residuales y se conocen como centros profundos de recombinación DAP1. La emisión de estas transiciones no son deseables cuando se emplean semiconductores III-V en la aplicación de dispositivos semiconductores [83]. Los espectros de PL se midieron en un criostato a una temperatura de 20 K con un láser He-Cd de 325 nm longitud de onda de excitación, los espectros se obtuvieron empleando un doble

espectrómetro Horiba/Spex 1404 0.85 m.

2.5.2. Fotorreflectancia (PR)

Esta espectroscopía de modulación óptica es una técnica útil para caracterizar a los semiconductores en bulto, sistemas de dimensiones reducidas (superficies, interfases, pozos cuánticos, hilos y puntos cuánticos, etc.). La señal óptica medida depende de la densidad de estados unidos, lo que hace que este método sea sensible a las transiciones en el punto crítico de la zona de Brillouin del material estudiado. El espectro de modulación (modulación del campo eléctrico) está dominado por una serie de líneas muy definidas con una señal cero como línea de base.

La modulación se logra variando parámetros como la longitud de onda de la luz, temperatura, tensión aplicada o el campo eléctrico en la muestra estudiada, de forma periódica en la muestra, midiendo el cambio normalizado correspondiente de las propiedades ópticas. Esto implica perturbar periódicamente la superficie de la muestra con un haz de luz cuya longitud de onda se fija dentro de la región de absorción fundamental. Los portadores libres resultantes neutralizan algunos de los estados superficiales cargados para reducir el campo eléctrico de la barrera (modificando la reflectividad). Por lo tanto los electrones de la banda de valencia son excitados y pasan a la banda de conducción. La Fig. 2.12 muestra la modulación del campo eléctrico en la muestra, es causada por pares electron-hueco fotoexcitados provenientes de un láser a una frecuencia dada. La energía del fotón de la fuente generalmente está por encima del intervalo de banda del semiconductor que se está estudiando.

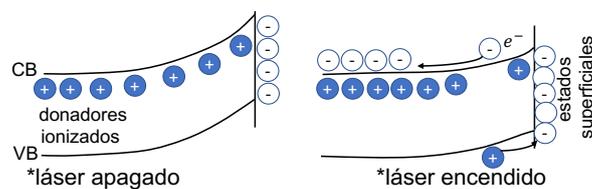


Figura 2.12: Representación esquemática del efecto de fotorreflectancia y los cambios fotoinducidos en las bandas electrónicas.

Los pares electrón-hueco fotoexcitados están separados por el campo eléctrico incorporado, con el portador minoritario (huecos en este caso) están siendo llevados hacia la superficie. Ahí, los huecos neutralizan la carga atrapada.

En PR, se miden los cambios relativos en el coeficiente de reflectividad, definidos en la siguiente ecuación [84]:

$$\frac{\Delta R(E)}{R(E)} = \frac{R_{off} - R_{on}}{R_{off}}, \quad (2.8)$$

donde R_{off} y R_{on} son los coeficientes de reflectividad cuando el haz (láser) está apagado y encendido, respectivamente. La electromodulación se puede clasificar en el régimen de campo bajo $|\hbar\Omega| \leq \Gamma$, donde $\hbar\Omega$ es la energía electro-óptica dada por la ecuación (2.9) [84]:

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{q^2 \hbar^2 F^2}{2\mu}, \quad (2.9)$$

donde F es el campo eléctrico, μ es la masa reducida entre bandas en la dirección del campo. Para el campo intermedio, cuando $|\hbar\Omega| \geq \Gamma$ y $qFa_0 \ll E_g$ (donde a_0 es la constante de red), las oscilaciones de Franz-Keldysh (FKO) aparecen en el espectro. En el régimen de campo alto la energía electro-óptica es mucho mayor que el parámetro de ajuste o ensanchamiento (Γ), si $qFa_0 \approx E_g$ se producen desplazamientos Stark.

En límite de campo bajo debido a la modulación del campo eléctrico, la perturbación destruye la simetría de traslación del cristal, lo que provoca la aceleración de los portadores de carga libres. Y bajo ciertas condiciones del campo eléctrico, se tiene como resultado de la electromodulación, formas de línea bien definidas correspondientes a la tercera derivada (forma lorentziana-función dieléctrica). Para la forma lorentziana de la función dieléctrica, campo bajo de modulación y bajo una aproximación de banda parabólica, la ecuación representativa es la siguiente [85]:

$$\frac{\Delta R(E)}{R(E)} = \text{Re} \frac{C e^{i\theta}}{(E - E_g + i\Gamma)^n}, \quad (2.10)$$

donde C es la amplitud en forma de línea, θ es un ángulo de fase que depende de los detalles del modelo empleado para describir los espectros, Γ es el parámetro de ampliación (Lorentziano) que depende del tipo de punto crítico, E es la energía del fotón del haz de la sonda y E_g es la banda de energía prohibida. Además, n es el punto crítico, que es $n=2,5$ para materiales en bulto y $n=3,0$ para QWs [86].

En las mediciones de PR se empleó un criostato de ciclo cerrado de He; los espectros (300 – 700 nm) se adquirieron utilizando una lámpara de xenón Oriel Newport de 1000 W acoplada a un monocromador Oriel Cornerstone 130 de 125 mm . La modulación de la señal se produjo cortando mecánicamente (527 Hz) un centro LED UV de 10 mW a 285 nm. La señal de PR se detectó usando un fotodetector de Si Thorlabs PDA100 con un filtro de paso

largo de 325 nm, la señal de CC se midió usando un multímetro Agilent 34401A y la señal de CA usando un amplificador locking Stanford Research SR530.

Estudio teórico de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable

Los dispositivos semiconductores modernos contienen heteroestructuras, como es el caso del láser de cascada cuántica [19]. En tales casos, es casi imposible determinar una expresión analítica para encontrar los niveles de energía de estos sistemas empleando cálculos teóricos basados en soluciones analíticas de métodos perturbativos. Así el empleo de herramientas matemáticas computacionales son de gran importancia para el estudio de estas heteroestructuras. En este capítulo aplicamos dos enfoques numéricos distintos. El primer enfoque consiste en hallar la solución de una ecuación trascendental en donde "se gráfica" una función que determina las energías permitidas del sistema, típicamente el intersección de dos funciones. Este método es aplicable a un pozo cuadrado.

El segundo enfoque es discretizar el espacio y resolver la ecuación de Schrödinger por medio de diferencias finitas. Las ecuaciones resultantes se pueden resolver ya sea por el método de disparo o bien optar por la solución llamado método matricial; ambos se emplean de tal manera que la función de onda se anula en los extremos. El método de disparo y el método matricial son métodos aproximados pero tienen la ventaja que se pueden aplicar a un problema más general y no sólo al pozo cuadrado, así que este modelo se puede emplear cuando el contenido de indio no es constante.

Ambos enfoques requieren conocer los potenciales que confinan a los electrones (huecos) en la banda de conducción (valencia) y las masas efectivas. Este cálculo de potenciales de confinamiento se realizó sobre un pozo cuántico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que crece de manera epitaxial sobre el barreras GaN, todo esto en la fase cúbica. En primer lugar, es necesario determinar

la alineación de las bandas que incluyen los efectos de tensión en la interfase pozo-barreras. Para el sistema de GaN/InN se observa que la tensión superficial es de suma importancia ya que la diferencia de constantes de red puede correr el valor del bandgap del pozo en 50 meV así como romper la degeneración en las bandas de huecos pesados y ligeros. Estos efectos dependen del contenido de indio en el pozo.

En primer lugar se presenta el modelo del pozo cuántico ideal y la ecuación de Schrödinger en heteroestructuras. Posteriormente, se presentarán los métodos numéricos empleados para resolver la ecuación de Schrödinger. Se procederá a continuación a describir como es que se obtienen los potenciales de confinamiento a partir del contenido de indio. Finalmente, se describirá el método de Mathieu para estimar el valor del excitón para estos pozos cuánticos, este valor es requerido porque el efecto del excitón es relevante aún a temperatura ambiente.

3.1. Modelado de un pozo cuántico finito

Los pozos cuánticos, (QWs, del inglés Quantum Wells) son heteroestructuras (múltiples uniones) de capas delgadas de semiconductores en donde se pueden observar efectos mecánico-cuánticos. La estructura básica de un pozo cuántico consiste en una región en donde el E_g es menor que las capas que lo limitan las cuales se denominan barreras (Fig. 3.1). En este trabajo se emplea como material del pozo al $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ el cual es un ternario de la familia de los nitruros. El uso de este ternario incrementa el alcance de las propiedades derivadas del confinamiento cuántico de los portadores de carga (electrones y huecos) dentro del "pozo", ya que al variar la composición se logra controlar el ancho de banda de energía prohibida así como el parámetro de red. Las energías de confinamiento tanto del electrón como del hueco se determina a partir de los potenciales de confinamiento, y esto a su vez de la manera en la que se alinean las bandas de valencia y de conducción de los materiales que forman el pozo y las barreras. Un efecto que se debe también de considerar es el hecho de que la diferencia de constantes de red entre el material de la barrera que es el GaN y el ternario InGaN produce que la película este bajo una tensión lo cual a su vez afecta el ancho de banda prohibida del material del pozo. Para las heteroestructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, esta alineación esta en función de la concentración de In en GaN.

Este sistema tiene una alineación que se denomina "Tipo I" (Fig. 3.1). Para este tipo de alineación el ancho de banda prohibido del material del pozo se encuentra completamen-

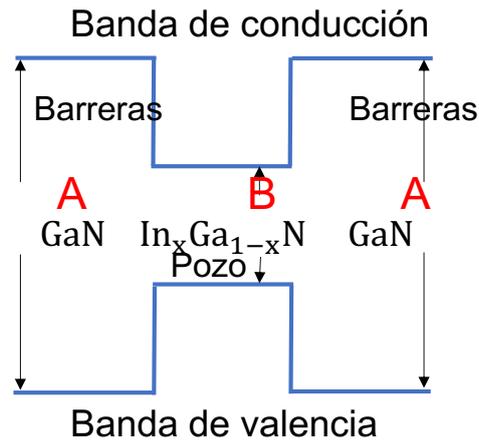


Figura 3.1: Potencial unidimensional $V(z)$ en la banda de conducción y valencia para un pozo cuántico tipo I.

te dentro de la banda prohibida de energía del otro material correspondiente a la barrera y por consiguiente los portadores de carga se encuentran confinados en la región del material que forma el pozo cuántico. Este confinamiento de portadores de carga provoca que la recombinación sea eficiente. Incluso se puede crear estructuras más complejas, como pozos cuánticos dobles simétricos o asimétricos, pozos cuánticos múltiples MQWs o superredes (Fig. 3.2). Los MQWs exhiben propiedades de una colección de pozos cuánticos aislados. Y precisamente la motivación por trabajar con pozos cuánticos es evaluar las propiedades ópticas de estos materiales para su explotación en dispositivos optoelectrónicos.

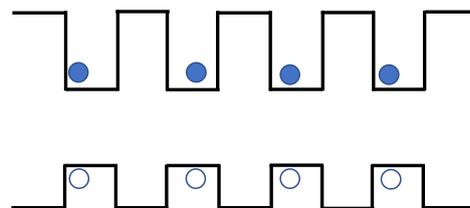


Figura 3.2: Potencial unidimensional $V(z)$ en la banda de conducción y valencia para un pozo cuántico múltiple.

3.1.1. Aproximación de la función envolvente

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica conocer la función de onda es conocer cualquier observable del sistema. En particular nuestro sistema bajo estudio asume que se tiene una estructura cristalina. Así las funciones de onda tienen dentro de sí misma la simetría del cristal, en particular para las estructuras que tienen múltiples capas como el caso de QWs, en estos se asume que esta simetría básica es preservada. En QWs, la función de

onda corresponde esencialmente a un confinamiento unidimensional por lo que la función de onda es separable, y la parte que corresponde a la dirección de crecimiento, que asumimos es la dirección z , se puede escribir mediante una función que depende únicamente de esta coordenada la cual la denotamos por $\Psi(z)$. La aproximación de la envolvente consiste en asumir que la función de onda se puede escribir como el producto de dos funciones $\Psi(z) = \psi(z)u(z)$ a $\psi(z)$ la denominamos envolvente y $u(z)$ es la función que varía a nivel atómico. La función envolvente es la responsable de la modulación de la función de onda en escalas mayores a la constante de red, obedeciendo esencialmente al potencial de confinamiento de la discontinuidad de las bandas de conducción y valencia, mientras que $u(z)$ varía rápidamente en la escala de la red cristalina. La función envolvente tiene limitaciones para capas muy delgadas de materiales ya que estos tienen una gran cantidad de potenciales atómicos, por lo que cuando una capa se vuelve delgada, estos potenciales individuales se vuelven significativos. Una simplificación que también se emplea en este trabajo es el uso de masas efectivas, lo cual nos permite tomar en cuenta el efecto del cristal al describir el comportamiento de electrones para energías cercanas al máximo de las bandas de valencia y el mínimo de la banda conducción. Se tiene que en la vecindad de estos puntos críticos las bandas son parabólicas, siendo las masas efectivas los parámetros que permiten describir la energía en términos de una relación similar a la de un electrón libre. Dentro de los formalismos uno de los más empleados es describir estas masas efectivas en términos de los llamados parámetros de Luttinger. De este modo, las masas efectivas del electrón, huecos ligeros y pesados se tratan como parámetros dentro de los cálculos de la función de onda.

3.1.2. Aproximación de la masa efectiva de los portadores de carga

La aproximación de masa efectiva surge de considerar el comportamiento de un portador de carga en un cristal. En general se tiene una relación de dispersión $E = E(k)$ que, sin embargo, como se mencionó anteriormente, en la vecindad del mínimo (máximo) de la banda de conducción (valencia) es parabólica como se muestra para GaAs (Fig. 3.3). En esta figura se muestra la curva de dispersión de energía para una masa efectiva de un electrón en la red de GaAs ($0.067 m_0$) y la energía para un electrón en el vacío. Nótese que la relación energía-momento es muy parecida al electrón libre, salvo que la curvatura es distinta, el cual se modela como si el electrón dentro del cristal tuviera una masa distinta que la que tiene en el vacío, y es precisamente el porque se le llama masa efectiva.

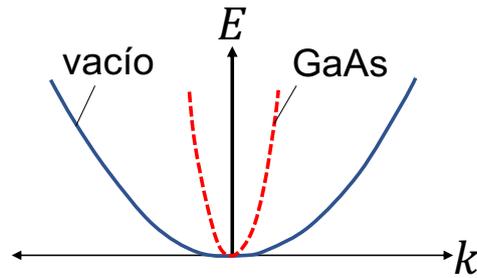


Figura 3.3: Curvas de energía versus vector de onda para un electrón en GaAs en comparación con el vacío.

Así para un electrón, la ecuación de Schrödinger sería precisamente la de un electrón libre:

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(z) = E \psi(z), \quad (3.1)$$

es importante señalar que para los pozos cuánticos, los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia se comportan como partículas con masas efectivas diferentes de la masa del electrón libre. Sin embargo, cuando se tiene más de un material, el ejemplo más simple es la heteroestructura, entonces la ecuación (3.1) es válida para cada material y dado que en general las bandas de energía prohibida son diferentes es de esperar una discontinuidad en la banda de conducción y/o en la banda de valencia. Esta discontinuidad se puede representar mediante un término de potencial escalón. Así, la ecuación de Schrödinger se puede escribir, tomando la masa efectiva como la misma en ambos materiales, como:

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(z) + V(z) = E \psi(z), \quad (3.2)$$

Los potenciales unidimensionales $V(z)$ representan las discontinuidades de las bandas (Fig. 3.4).

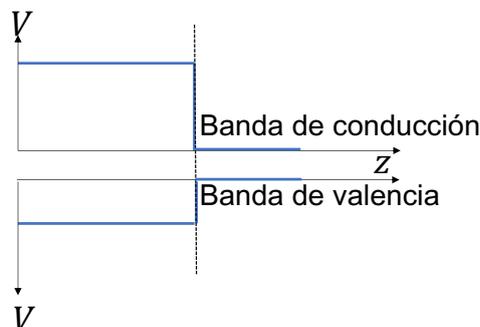


Figura 3.4: Potenciales unidimensionales $V(z)$ en la banda de conducción y valencia de una heterounión (línea discontinua) entre dos materiales diferentes.

3.2. Método gráfico: solución para el pozo cuadrado finito

Ilustraremos el método de solución gráfica para el pozo cuadrado, que corresponde al modelo GaN/In_xGa_{1-x}N/GaN. En este modelo que emplea las aproximaciones de la función de masa efectiva y envolvente, en donde se tiene un potencial $V(z)$ representado por la discontinuidad en el borde de la banda (Fig. 3.5).

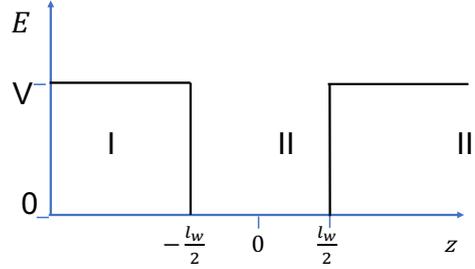


Figura 3.5: Pozo potencial finito cuadrado.

En cada material, el portador de carga se describe por una masa efectiva $m_{b,w}^*$, para la barrera o pozo, de modo que la ecuación de Schödinger queda para cada una de las secciones [19]:

*Sección I, $z \leq -\frac{lw}{2}$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_b^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z) = E\psi(z), \quad (3.3)$$

*Sección II, $-\frac{lw}{2} \leq z \leq \frac{lw}{2}$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_w^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = E\psi(z), \quad (3.4)$$

*Sección III, $+\frac{lw}{2} \leq z$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_b^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z) = E\psi(z). \quad (3.5)$$

De este modo la estrategia es resolver la ecuación en cada región, la cual para estados confinados corresponde a una combinación de funciones coseno y seno en el pozo y de exponenciales que decaen en las barreras. Así para encontrar la solución se requiere aplicar las condiciones de frontera en las interfaces.

Se considera una suma de exponenciales crecientes $\exp(+kz)$ y decrecientes $\exp(-kz)$. Para esta región III, z es positivo por lo tanto, a medida que z aumenta, el exponencial

creciente también aumentará y sin límite. Por lo que es necesario emplear las siguientes condiciones de frontera para estados confinados en pozos:

$$\psi(z) \rightarrow 0 \text{ y } \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) \rightarrow 0, \quad z \rightarrow \pm \infty$$

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = (V - E)\psi(z), \quad (3.6)$$

donde el vector de onda k_b para las barreras, esta definido por la ecuación [19]:

$$k_b = \sqrt{\frac{2m_b^*(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad (3.7)$$

y para el caso del pozo, el vector de onda k_w esta definido por la ecuación [19]:

$$k_w = \sqrt{\frac{2Em_w^*}{\hbar^2}}. \quad (3.8)$$

Por lo tanto, la solución para cada una de las regiones propuestas en el pozo cuántico cuadrado estan determinados por las ecuaciones (3.9), (3.10) y (3.11) para la región I-III [19]:

$$\psi_1(z) = Ae^{k_b z}, \quad (3.9)$$

$$\psi_2(z) = C \cos(k_w z), \quad (3.10)$$

$$\psi_2(z) = Ge^{-k_b z}. \quad (3.11)$$

Estableciendo las condiciones de frontera, donde $\psi(z)$ y $\frac{\partial}{\partial z} \psi(z)$ deben ser continuas. Se consideró la interfaz en $z = +l_w/2$; igualando ψ del pozo y la barrera, así como sus derivadas, tenemos las ecuaciones [19]:

$$A \cos(k_w \frac{l_w}{2}) = Be^{-k_b \frac{l_w}{2}}, \quad (3.12)$$

$$-\frac{Ak_w}{m_w^*} \sin(\frac{k_w l_w}{2}) = -\frac{k_b B e^{-k_b \frac{l_w}{2}}}{m_b^*}. \quad (3.13)$$

Dividiendo la Ecuac. (3.12) y (3.13), tenemos las ecuaciones [19]:

$$-\frac{1}{k_w} \cot\left(\frac{k_w l_w}{2}\right) = -\frac{1}{k_b}, \quad (3.14)$$

$$\frac{k_w}{m_w^*} \tan\left(\frac{k_w l_w}{2}\right) - \frac{k_b}{m_b^*} = 0 \quad (3.15)$$

Los estados de paridad impar corresponden a la función seno por lo que se tiene que $\psi = A \sin(kz)$, de este modo la ecuación para la función impar [19]:

$$k_w \cot\left(\frac{k_w l_w}{2}\right) + k_b = 0, \quad (3.16)$$

y para los estados de paridad par, la ecuación es [19]:

$$k_w \tan\left(\frac{k_w l_w}{2}\right) - k_b = 0. \quad (3.17)$$

Los valores de energía E del sistema se representan por las intersecciones de las ecuaciones (3.17) y (3.16) en la (Fig. 3.6).

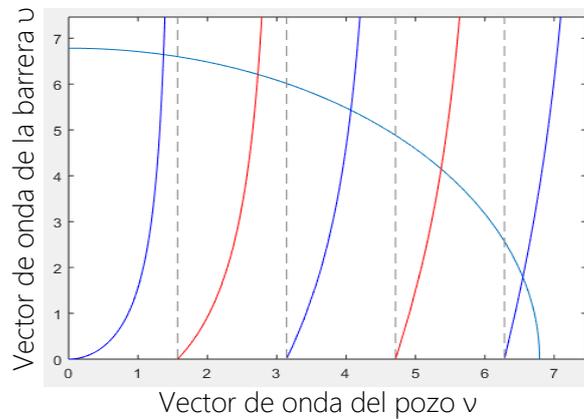


Figura 3.6: Diagrama esquemático de la ecuación trascendental formado por las ecuaciones (3.17) y (3.16).

Debido a que se puede interpretar la solución como una intersección de dos gráficas este método recibe el nombre de método gráfico, en la práctica se resuelve mediante métodos numéricos. La resolución gráfica es en principio exacta, si es que no consideramos todas las aproximaciones requeridas para llegar al modelo de potencial de pozo, pero tiene el problema de que sólo es capaz de resolver para este modelo del pozo ideal, si por ejemplo se tiene una variación en el contenido de In, este método ya no se puede emplear, por lo que recurrimos a métodos que son mas flexibles pero que involucran más aproximaciones.

En la siguiente sección se determina la energía total de un pozo cuántico rectangular, en donde se contemplan efectos de tensión debido a la incorporación de In, mediante la alineación de bandas (conducción y valencia) y el cálculo de potenciales, así como efectos del excitón en un QW cúbico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

3.3. Método de diferencias finitas

En esta sección se citan dos métodos para resolver ecuaciones diferenciales lineales de segundo orden en una dimensión. El método consiste en discretizar el espacio y transformar la ecuación de Schödinger en una ecuación de diferencias finitas, estos son el método de disparo y el método matricial, ambos consideran que la función de onda para estados confinados se anula en la frontera, y difieren en como es que obtiene los valores permitidos de la energía.

En el método de Shooting o de disparo se considera que la función de onda en un extremo de la región de cálculo es cero, y que el valor en el siguiente punto es diferente de cero, con esto dos valores procede a ir calculando hacia adelante los valores subsecuentes hasta llegar al otro extremo frontera, los "disparos" hacia adelante dependen de los valores iniciales y del valor obtenido de energía para el primer nivel en el pozo, por lo que si el valor de esta es correcta al calcular el último valor este debe ser nulo, así este método consiste en ir evaluando el valor al extremo final e igualarlo a cero, este proceso se puede pensar como calcular el valor de un funcional de la energía que es igual a cero, así se puede implementar cualquier algoritmo para resolver la raíz de una función, por simplicidad se puede emplear el método de la bisección.

El método matricial es mucho mas simple de implementar, ya que al transformar la ecuación de Schödinger a una ecuación de diferencias finitas el problema se representa por una matriz y las energía permitidas son los eigenvalores de dicha matriz. Así, empezaremos por la discretización de la ecuación diferencial de Schrödinger.

3.3.1. Ecuación de Schödinger en diferencias finitas

Como se mencionó anteriormente, el objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema unidimensional, para un potencial arbitrario. Antes de aplicar el método se observa que la ecuación de Schrödinger unidimensional e independiente del tiempo para

un potencial $V(z)$, considerando una masa efectiva constante se puede escribir como en la ecuación (3.2) [19]. Así, el objetivo es pasar de esta ecuación diferencial a una ecuación de diferencias finitas. Para ello se empieza por discretizar el espacio, por simplicidad supongamos que la región de calculo va de $z = 0$ a $z = L$, y que este intervalo se divide de manera que hay $N + 1$ pasos dados por una separación $\delta z = L/N$. Denotemos estos valores como subindices, es decir, $z_k = k\Delta$, con esto tenemos que $z_0 = 0$ y $z_N = L$.

Se usó la definición de la derivada en terminos de la variación de una función entre el cambio de la variable. Para ello consideremos $\delta \ll 1$, de tal manera que la primera derivada de la función se aproxima como [19]:

$$\psi'(z) \approx \frac{\psi(z + \delta) - \psi(z - \delta)}{2\delta}, \quad (3.18)$$

de esta primer derivada la segunda se puede expresar como,

$$\psi''(z) \approx \frac{\psi(z + 2\delta) + \psi(z - 2\delta) - 2\psi(z)}{(2\delta)^2}. \quad (3.19)$$

Si N es lo suficientemente grande, se puede hacer $\delta z = 2\delta$ de manera que tenemos que en nuestro espacio discretizado:

$$\psi''(z_k) \approx \frac{\psi(z_{k+1}) + \psi(z_{k-1}) - 2\psi(z_k)}{(\delta z)^2}, \quad (3.20)$$

sustituyendo esta última expresión en la ecuación de Schrödinger se tiene que,

$$\frac{\psi(z_{k+1}) + \psi(z_{k-1}) - 2\psi(z_k)}{(\delta z)^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(z_k) - E)\psi(z_k) \quad (3.21)$$

Esta ecuación se puede escribir de dos maneras distintas que son los puntos de partida para los métodos de disparo y el matricial.

3.3.2. Método de Shooting

La ecuación (3.21) describe como se relaciona la función de onda en el punto z con respecto a los puntos vecinos, en términos de potencial, masa y energía del estado. Esta ecuación es general y se puede aplicar a cualquier potencial de confinamiento unidimensional. A continuación se describe como se resolvió esta ecuación en diferencias para encontrar $\psi(z)$ y E .

Se comienza con la ecuación de Schrödinger discretizada, ecuación (3.21) la cual se puede describir de manera conveniente como [20],

$$a\psi(z - \delta z) + b(z)\psi(z) + c\psi(z + \delta z) = E\psi(z), \quad (3.22)$$

donde,

$$a = c = -\frac{\hbar^2}{2m^*(\delta z)^2}, \quad (3.23)$$

y

$$b(z) = \frac{\hbar^2}{m^*(\delta z)^2} + V(z), \quad (3.24)$$

reordenando los términos, se tiene que la ecuación (3.22) es equivalente a,

$$\psi(z + \delta z) = \frac{1}{c}[E - b(z)]\psi(z) - \frac{a}{c}\psi(z - \delta z), \quad (3.25)$$

dado que $a = c$ (para masa efectiva constante), se obtiene la siguiente ecuación,

$$\psi(z + \delta z) = \frac{1}{c}[E - b(z)]\psi(z) - \psi(z - \delta z). \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) implica que si se conoce la función de onda en los dos puntos $(z - \delta z)$ y z , entonces se puede calcular el valor de la función de onda en $(z + \delta z)$, nótese que una vez discretizado el espacio, a , b y c son conocidos quedando, E como un parámetro. Esta ecuación iterativa forma la base de un método de resolución numérica de ecuaciones diferenciales y se conoce como el método de disparo [19]. Las soluciones para estados estacionarios tienen funciones de onda que satisfacen las condiciones de frontera estándar, se representan por la ecuación [19],

$$\psi(z) \rightarrow 0, \frac{\partial}{\partial z}\psi(z) \rightarrow 0, z \rightarrow \pm\infty. \quad (3.27)$$

El espacio está restringido de $z = 0$ a $z = L$, por lo que las condiciones se escriben como,

$$\psi(z) \rightarrow 0, \frac{\partial}{\partial z}\psi(z) \rightarrow 0, z \rightarrow 0, L, \quad (3.28)$$

las condiciones de frontera se definen en el espacio discretizado como,

$$\psi(0, E) = \psi(z_0, E), \psi(\delta z, E) = \psi(z_1, E) = 1, \quad (3.29)$$

de este modo, aplicando el método de disparo se procede a ir calculando el resto de los valores de la función de onda hasta llegar al otro extremo de la frontera, así se debe tener,

$$\psi(L, E) = \psi(z_N, E) = 0. \quad (3.30)$$

en nuestro caso, no todos los valores de E corresponden a un estado confinado dentro de un pozo potencial, pero aquellos que si lo son cumplirán con la ecuación (3.30). El proceso es encontrar E tal que (3.30) se cumple. El método empleado consiste en empezar desde la parte inferior del perfil del pozo (nivel cero, con respecto a z que corresponde al espesor del pozo) e ir calculando el $\psi(L, E)$ en el momento que se tenga que hay un cambio de signo en esta funcional se tiene que para un punto entre estos dos valores hay una energía que corresponde a un estado ligado. Una vez encontrados estos dos valores de energía se puede emplear el método de la bisección para encontrar el valor de la energía con la precisión requerida. Así, lo único que requiere este método es el de conocer los potenciales de confinamiento tanto de electrones como de huecos de modo que la energía de la transición en pozos pueda ser comparada con los datos de PL.

3.3.3. Método matricial para la ecuación de Schrödinger discretizada

Tomando como referencia la ecuación (3.21), se tiene la siguiente ecuación [19]:

$$\psi(z + \delta z) = \left\{ \frac{2m^*}{\hbar^2} (\delta z)^2 [V(z) - E] + 2 \right\} \psi(z) - \psi(z - \delta z), \quad (3.31)$$

reescribiendo la ecuación (3.31) tenemos la siguiente ecuación:

$$a_i \psi_{k-1} + b_i \psi_k + c_i \psi_{k+1} = E \psi_k, \quad (3.32)$$

donde el subíndice denota cada función de onda, tal que $\psi_k = \psi(z_k)$, así por ejemplo, tenemos que las condiciones iniciales de frontera son $\psi_0 = \psi(0)$, $\psi_1 = \psi(\delta z)$ y así sucesivamente. Entonces, los coeficientes están determinados por las ecuaciones [19, 20]:

$$a_{k+1} = c_k = \frac{\hbar^2}{2m^*(\delta z)^2}, \quad (3.33)$$

$$b_k = \frac{\hbar^2}{m^*(\delta z)^2} + V_k. \quad (3.34)$$

Tomando las condiciones de frontera estándar, $\psi_0 = \psi_{N+1} = 0$ para los puntos fuera de la heteroestructura, la ecuación (3.32) se expresa con un sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} b_1\psi_1 + c_1\psi_2 &= E\psi_1 \\ a_2\psi_1 + b_2\psi_2 + c_3\psi_3 &= E\psi_2 \\ &\dots \\ a_{N-1}\psi_{N-2} + b_{N-1}\psi_{N-1} + c_{N-1}\psi_N &= E\psi_{N-1} \\ a_N\psi_{N-1} + b_N\psi_N &= E\psi_N \end{aligned} \quad (3.35)$$

Este sistema de ecuaciones se puede representar en forma matricial, como:

$$H\psi = E\psi \quad (3.36)$$

donde H es una matriz que solo contiene términos distintos de cero a lo largo de sus tres diagonales principales, y también es simétrica ya que $a_{i+1} = c_i$. Es decir es una matriz tridiagonal simétrica real.

$$\begin{pmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \dots & a_{N-1} & b_{N-1} & c_{N-1} \\ 0 & \dots & 0 & a_N & b_N \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

y ψ es un vector columna que contiene todos los valores de la función de onda en su orden correcto,

$$\psi^T = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}. \quad (3.38)$$

La ecuación (3.36) representa un problema de valor propio de matriz, que se puede re-

resolver directamente para ubicar todos los valores propios de energía del sistema simultáneamente, junto con las funciones de onda correspondientes.

De este modo, teniendo ya la manera de poder resolver el modelo del pozo rectangular y el de un potencial de pozo arbitrario podemos retomar el problema de como calcular los potenciales de confinamiento para los pozos cuánticos de GaN/In_xGa_{1-x}N/GaN.

3.4. Alineación de las bandas en función de la concentración de In

3.4.1. Alineación de la banda de valencia

A continuación, se presenta un modelo teórico para predecir los desplazamientos de las bandas en las interfaces pseudomórficas en QWs cúbicos de In_xGa_{1-x}N y barreras de GaN. Estos cálculos están en función del modelo de Van de Walle [17, 87]. Los resultados se expresan en valores de energía "absolutos" para cada semiconductor y potencial de deformación que describen los efectos de la tensión en las bandas electrónicas. El modelo predice valores confiables para las alineaciones observadas experimentalmente dependiendo la concentración de In. Inicialmente se considera un desplazamiento "intrínseco" entre InN y GaN sin tensión en la banda de valencia del 0.3 eV etiquetado como ΔE_v^{nat} (Fig. 3.7) [17].

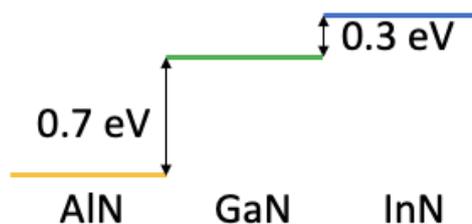


Figura 3.7: Alineación de la banda de valencia natural entre AlN, GaN e InN, obtenidas a partir de cálculos de primeros principios para interfaces de materiales zincblenda (110).

Estos valores se han obtenido a partir de cálculos a primeros principios para discontinuidades de banda entre los semiconductores de nitruros III. Los efectos de la deformación en el InGaN tienden a aumentar el desplazamiento en la banda de valencia. Para las heteroestructuras de GaN/InN, la presencia de grandes deformaciones conduce a considerables relajaciones atómicas en la interfase. También, se calcularon los potenciales de deformación, los cuales describen cambios en la estructura de la banda debido a la deformación. Se consideró una heteroestructura entre GaN sin deformación e InN con deformación, de tal forma

que coincidiera la constante de red en el plano de GaN, es decir, $a_{||} = 4.50 \text{ \AA}$. Lo anterior corresponde al crecimiento de una capa pseudomórfica de InN sobre un sustrato de GaN o sobre una epicapa de GaN lo suficientemente gruesa como para haberse relajado a la constante reticular de equilibrio de GaN. Sin embargo, hacer crecer una estructura de este tipo es complicado porque el espesor crítico de la capa (más allá del cual las deformaciones no se pueden acomodar elásticamente y se produce la formación de dislocaciones) debería ser muy pequeño cuando el desajuste de la red es tan grande alrededor del 11 %. Los resultados teóricos se basaron en la asignación de la constante de red en el plano igual a la de GaN, permitiendo que el material se relaje en la dirección perpendicular de acuerdo con la relación de Poisson [87] en la orientación (110) de la fase metaestable.

Se producen dos contribuciones en el cálculo. 1) El efecto sobre la estructura de bandas cuando se comprime el sólido y surge un desplazamiento en las bandas con respecto al potencial y 2) el potencial electrostático promedio que se desplazó debido a la tensión. El efecto final conduce a un potencial de deformación hidrostática para la banda de valencia, definido por la ecuación [87]:

$$a_v = \frac{dE_{v,av}}{d(\ln\Omega)}, \quad (3.39)$$

donde a_v es el potencial de deformación hidrostática para la banda de valencia y $\Delta\Omega/\Omega = \text{Tr}(\overleftarrow{\epsilon}) = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$ es el cambio de volumen fraccional, $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$ son los tensores de estrés en las diferentes direcciones. Tenemos la ecuación [87]:

$$\Delta E_c = a_c \frac{\Delta\Omega}{\Omega}. \quad (3.40)$$

donde E_c representa la parte más alta de la banda de conducción y a_c representa el potencial de deformación hidrostática para la banda de conducción. Incluso si no hay deformaciones de corte, la banda de valencia se divide debido a los efectos de espín-órbita (so), la cuál nos permite derivar la posición de la banda de valencia más alta y se representa mediante la ecuación [87]:

$$E_v = E_{v,av} + \frac{\Delta_0}{3}, \quad (3.41)$$

la posición $E_{v,av}$ (promedio de las tres bandas de valencia en la parte más alta en el punto Γ) y E_c , se ven afectadas por el cambio de volumen en las capas.

$$E_{v,av} = E_{v,av}^0 + a_v \Delta\Omega \quad (3.42)$$

La ecuación (3.42) expresa $E_{v,av}$ en términos del material no deformado, es decir valor del volumen de equilibrio, potencial de deformación hidrostática para la banda de valencia a_v y el cambio de volumen fraccional $\Delta\Omega/\Omega$ (Fig. 3.8).

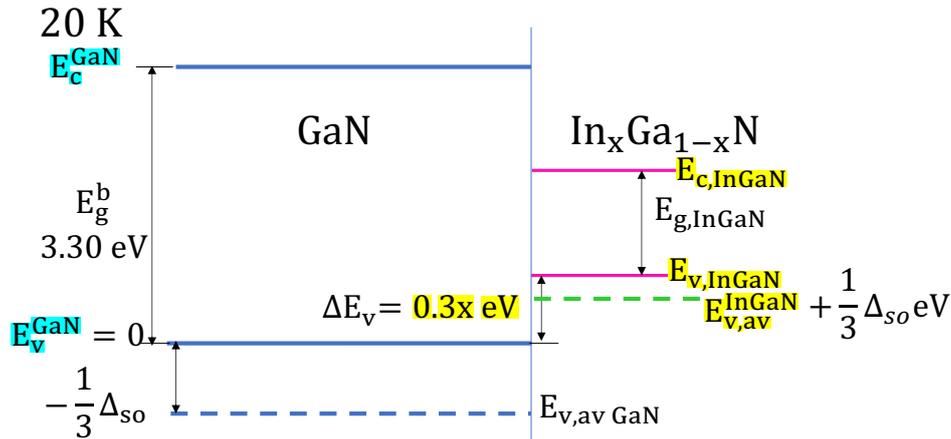


Figura 3.8: Diagrama esquemático de la alineación de la banda de valencia con deformación.

Se obtuvieron las alineaciones de las bandas, sustrayendo los potenciales electrostáticos promedio ΔV_c entre GaN e InN con deformación en la superred, por otro lado se calculó la posición de la banda de valencia con respecto al potencial promedio ($E_v - V_c$). Para el desplazamiento de la banda de valencia se determinó ($E_v - V_c$) para cada uno de los materiales, dicho valor depende de los componentes hidrostáticos (cambiando la posición promedio de las bandas) y biaxiales (dividiendo las bandas de valencia). Los valores de estos desplazamientos para cada una de las bandas, se expresan en términos de potenciales de deformación.

En una heterounión A/B, ΔE_v se asume como valor positivo si la banda de valencia máxima (VBM) en B tiene mayor energía que la VBM en A. Estos cálculos se realizaron en función de la constante de red experimentales de los materiales en bulto y de la temperatura de las mediciones realizadas.

Las alineaciones naturales (valores reportados en [17]) fueron modificadas por las contribuciones de la tensión, simultáneamente, la tensión biaxial divide la VBM elevando la banda de valencia superior (Fig. 3.9) que representa el promedio de las tres bandas de valencia superiores en Γ (conocidas como bandas de huecos ligeros y pesados, y la banda de separación espín-órbita). Este promedio es el resultado de las divisiones de las bandas de valencia

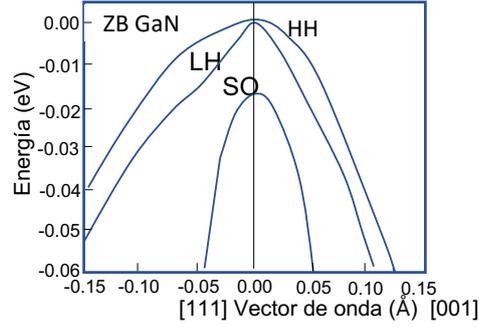


Figura 3.9: Banda de valencia para GaN en fase metaestable.

debido a las deformaciones cortantes y/o división espín-órbita. Etiquetados por $E_{v,1}$, $E_{v,2}$, $E_{v,3}$ respectivamente y el promedio de estas bandas se denomina $E_{v,av}$. Para la deformación a lo largo de [001], se calculan los siguientes desplazamientos con respecto a $E_{v,av}$ y las ecuaciones son [87]:

$$\Delta E_{v,2} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001}, \quad (3.43)$$

$$\Delta E_{v,1} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2]^{1/2}, \quad (3.44)$$

$$\Delta E_{v,3} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2]^{1/2}. \quad (3.45)$$

En estas ecuaciones, δE_{001} viene dado por la ecuación:

$$\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}), \quad (3.46)$$

donde b es el potencial de deformación de corte para una deformación de simetría tetragonal y es considerado como negativo para los semiconductores III-V.

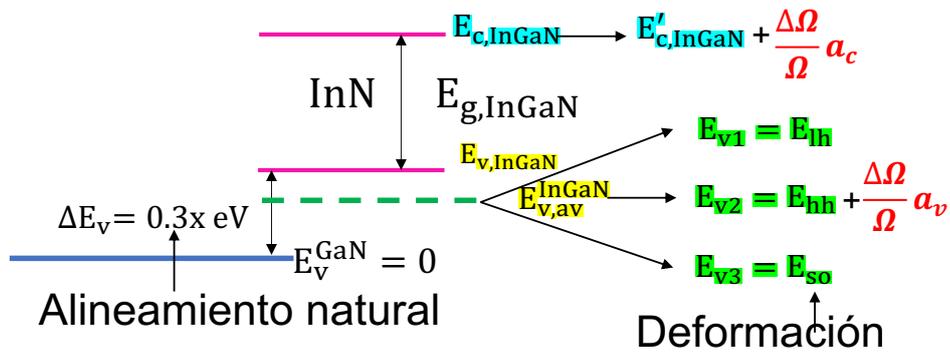


Figura 3.10: Cálculo de potenciales para la banda de valencia.

El desdoblamiento total de las bandas en ausencia de espín-órbita es igual a $\frac{3}{2}|\delta E_{001}|$. El alineamiento de los niveles para la banda de valencia (Fig. 3.10) están determinados por las ecuaciones [87]:

$$E_{v1}^{InGaN} = (E_{v,av}^{InGaN} + \Delta E_{v1}^{InGaN}), \quad (3.47)$$

$$E_{v2}^{InGaN} = (E_{v,av}^{InGaN} + \Delta E_{v2}^{InGaN}), \quad (3.48)$$

$$E_{v3}^{InGaN} = (E_{v,av}^{InGaN} + \Delta E_{v3}^{InGaN}). \quad (3.49)$$

A continuación, se presenta el alineamiento para la banda de conducción.

3.4.2. Alineación de la banda de conducción

El procedimiento descrito anteriormente para las bandas de valencia también se aplica en la banda de conducción con la diferencia de que no hay división espín-órbita. Las bandas de conducción directa solo están sujetas a cambios de tensión hidrostática. Este promedio se desplaza debido a las deformaciones hidrostáticas, utilizando los valores a_c y se define como potencial de deformación hidrostática de la banda de conducción. Por lo tanto, la ecuación (3.50) describe la alineación para la banda de conducción con la variante del cambio de volumen.

$$E_c^{InGaN} = (E_v^{InGaN} + E_c^{InGaN}) + (a_c^{InGaN} \cdot \frac{\Delta\Omega}{\Omega}). \quad (3.50)$$

Los valores teóricos para los cambios en las compensaciones de la banda en las interfaces acopladas a la red bajo la presión hidrostática aplicada se pueden obtener tomando las diferencias de los potenciales de deformación del borde de la banda.

La característica principal de la teoría del modelo sólido consiste en relacionar el potencial electrostático promedio con el nivel de vacío. De tal forma que las energías calculadas se colocan en una escala de energía absoluta, lo que permitió la obtención de las alineaciones de bandas simplemente restando los valores de los semiconductores individuales.

3.4.3. Cálculo de potenciales en la banda de conducción y la banda de valencia

El potencial de confinamiento para los electrones en la banda de conducción para una heteroestructura de pozo cuántico cúbico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se representa por la ecuación:

$$V E_c^{\text{InGaN}} = E_c^{\text{GaN}} - E_c^{\text{InGaN}} \quad (3.51)$$

Mientras que los potenciales de confinamiento para los huecos en la banda de valencia se definen con las ecuaciones (3.52), (3.53) y (3.54) que corresponden a los huecos ligeros, huecos pesados y la banda de spin-orbita respectivamente.

$$V E_{v1}^{\text{InGaN}} = E_{v1}^{\text{InGaN}} - E_{v1}^{\text{GaN}}, \quad (3.52)$$

$$V E_{v2}^{\text{InGaN}} = E_{v2}^{\text{InGaN}} - E_{v2}^{\text{GaN}}, \quad (3.53)$$

$$V E_{v3}^{\text{InGaN}} = E_{v3}^{\text{InGaN}} - E_{v3}^{\text{GaN}}. \quad (3.54)$$

3.5. Incorporación del excitón: Método de Mathieu

Presentamos el método de Mathieu [18] para calcular las energías de enlace de excitones en estructuras semiconductoras confinadas cuánticamente. El cálculo del modelo se desarrolla en el marco del espacio fraccional-dimensional para obtener con buena precisión la energía de enlace del excitón, a partir de una expresión analítica para la energía de enlace del excitón libre de cualquier parámetro ajustable.

3.5.1. Excitones en el bulto

Un excitón es una cuasipartícula (o excitación elemental) de los sólidos formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana. Para formar un excitón, la teoría de bandas lo describe como "excitar" un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. El hueco interacciona con el electrón, atrayéndolo a través de la fuerza de Coulomb, de forma que quedan ligados el uno al otro. Si la energía del fotón es mayor que el

intervalo E_g se crea un electrón libre y se deja un estado vacío dentro de la banda de valencia (Fig. 3.11).

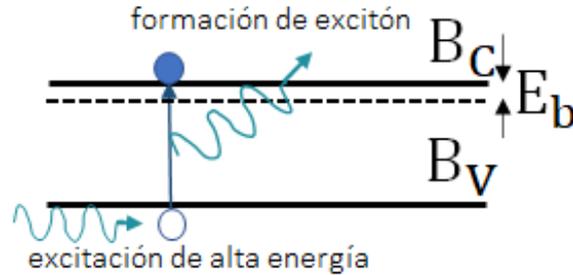


Figura 3.11: Representación esquemática de la generación de un excitón [19].

El estado vacío dentro de la banda de valencia (hueco) se comporta como si estuviera cargado positivamente y, por lo tanto, a menudo forma un enlace con un electrón de banda de conducción. El potencial atractivo conduce a una reducción (en una cantidad E_b) en la energía total del electrón y el hueco. Este par unido electrón-hueco se conoce como excitón. Los fotones de energía justo debajo del intervalo de banda pueden ser absorbidos, creando así excitones directos. Como la masa del hueco es generalmente mucho mayor que la masa del electrón, este sistema de dos cuerpos se asemeja a un átomo de hidrógeno, ya que el electrón cargado negativamente gira alrededor del hueco positivo. La recombinación de excitones puede observarse como una contribución importante en la fotoluminiscencia a baja temperatura, aunque como las energías de enlace son relativamente bajas (unos cuantos meV) tienden a disociarse a temperaturas más altas. La masa reducida del par electrón-hueco viene dada por la ecuación:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (3.55)$$

por lo tanto la energía de enlace está representado por la ecuación [19]:

$$E_X^0 = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2}, \quad (3.56)$$

y el radio de Bohr por la ecuación:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (3.57)$$

En un material en bulto, la energía total es la energía de la banda prohibida en el semiconductor en bulto E_g , más la energía de enlace del excitón E_{X^0} , representado por la ecuación:

$$E = E_g + E_{X^0}. \quad (3.58)$$

En la siguiente sección veremos como se calcula para un pozo cuántico rectangular.

3.5.2. Excitones en heteroestructuras

En una heteroestructura hay componentes adicionales debido a las energías de confinamiento de electrones y huecos, es decir esta determinado cuánticamente por la ecuación [19]:

$$E = E_g + E_e + E_h + E_{X^0}, \quad (3.59)$$

al usar las aproximaciones de masa efectiva y banda no degenerada, el movimiento de un excitón libre puede describirse mediante la ecuación de Schrödinger [19]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r}\right]\psi(r) = (E - E_g)\psi(r), \quad (3.60)$$

donde, μ es la masa reducida del hueco y el electron, ϵ es la constante dieléctrica, r la distancia electrón-hueco y E_g es la banda prohibida de energía. Para los excitones en pozos cuánticos de semiconductores, el sistema se encuentra entre un sistema 2D y 3D. Debido a esto se debe utilizar un espacio dimensional fraccional para simplificar los tratamientos matemáticos. Por lo tanto, el problema del excitón en el pozo cuántico se vuelve similar al átomo de hidrógeno. Las energías discretas de estado límite y los radios orbitales vienen dados por las ecuaciones [18]:

$$E_n = E_g - \frac{E_0}{\left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2}, \quad (3.61)$$

$$a_n = a_0 \left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2. \quad (3.62)$$

donde $n = 1, 2, \dots$ es el número cuántico principal, E_0 y a_0 corresponden a la constante efectiva de Rydberg y al radio efectivo de Bohr respectivamente, $E_0 = (\epsilon_0/\epsilon)^2(\mu/m_0)R_H$ y $a_0 =$

$(\epsilon/\epsilon_0)(m_0/\mu)a_H$. R_H y a_H son la constante de Rydberg y el radio de Bohr, respectivamente. m_0 es la masa del electron libre, μ es la masa reducida del exciton $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$. De acuerdo con la Ec. (3.61), la energía de enlace del excitón 1s viene dada por la ecuación:

$$E_b = \left[\frac{2}{\alpha - 1} \right]^2 E_0, \quad (3.63)$$

donde $\alpha = 3, 2$, o 1 . $E_b = E_0, 4E_0$, o ∞ , correspondientes a los conocidos resultados de los modelos de dimensión entera.

Para un pozo cuántico real, α cambia entre 3 y 2. Si disminuye el ancho del pozo, las funciones envolvente del electrón y del hueco se comprimen, la atracción de Coulomb entre el electrón y el hueco se vuelve anisotrópica, por lo tanto la dimensión fraccional α disminuye de 3 hacia 2. Mientras que para pozos muy angostos, las funciones envolventes se extienden hacia las barreras. La dimensión fraccionaria α , describe el grado de anisotropía de la interacción electrón-hueco y esta relacionado con la extensión espacial de esta interacción. Para expresar α en términos de la distancia promedio entre el electrón y el hueco en la dirección de confinamiento cuántico (dirección z). La ecuación (3.64) describe el parámetro adimensional [18]:

$$\beta = \left\langle \frac{|z_e - z_h|}{a_0} \right\rangle, \quad (3.64)$$

donde a_0 es el radio de Bohr efectivo tridimensional. La dimensión fraccionaria α puede relacionarse con la distancia β promedio reducida del electrón-hueco por medio de la ecuación [18]:

$$\alpha = 3 - e^{-\beta}, \quad (3.65)$$

donde $\beta \rightarrow \infty$ corresponde al caso tridimensional ($\alpha=3$), $\beta=0$ corresponde al caso bidimensional ($\alpha=2$). Tomando el fondo del pozo como el cero de la energía, las energías de estado límite E de la partícula están dadas por la conocida ecuación trascendental [18]:

$$k_w L_w = p\pi - 2 \arcsin \left[\frac{k_w/m_w}{\sqrt{k_w^2/m_w^2 + k_b^2/m_b^2}} \right], \quad (3.66)$$

donde los vectores de onda característicos k_w y k_b están dados por las ecuaciones:

$$k_w = \frac{\sqrt{2m_w E_p}}{\hbar}, \quad (3.67)$$

$$k_b = \frac{\sqrt{2m_b(V - E_p)}}{\hbar}, \quad (3.68)$$

donde m_w y m_b son las masas efectivas de la partícula en el pozo y los materiales de barrera, respectivamente. L_w^* representa la extensión espacial del movimiento de partículas en la dirección z y tomando en cuenta la expansión hacia las barreras a ambos lados del pozo, L_w^* puede escribirse como en la ecuación [18]:

$$L_w^* = \frac{1}{k_b} + L_w + \frac{1}{k_b}, \quad (3.69)$$

Donde k_b es de la solución de la Ec. (3.68).

Cuando la separación entre electrones y huecos es muy diferente (partículas deslocalizadas), la dispersión del par en las barreras se escribe como la ecuación:

$$\frac{1}{k_b} = \frac{1}{k_{be}} + \frac{1}{k_{bh}}, \quad (3.70)$$

donde, k_{be} y k_{bh} son las soluciones de la Ec. (3.66) para los electrones y huecos respectivamente. El radio de Bohr efectivo tridimensional a_0 varía con las masas efectivas dependientes de la posición y la constante dieléctrica. Si se toma en cuenta el desajuste de masa efectiva entre el pozo y la barrera, se definen dos parámetros de ponderación β_e y β_h como las ecuaciones [18]:

$$\beta_e = L_w / (2/k_{be} + L_w), \quad (3.71)$$

$$\beta_h = L_w / (2/k_{bh} + L_w). \quad (3.72)$$

El uso de estos parámetros permite definir valores medios para la masa efectiva de electrones y los parámetros de banda de valencia por las ecuaciones [18]:

$$m_e^* = \beta_e m_{ew} + (1 - \beta_e) m_{eb}, \quad (3.73)$$

$$\gamma_1^* = \beta_h \gamma_{1w} + (1 - \beta_h) \gamma_{1b}, \quad (3.74)$$

$$\gamma_2^* = \beta_h \gamma_{2w} + (1 - \beta_h) \gamma_{2b}. \quad (3.75)$$

Entonces, el valor medio del radio de Bohr tridimensional (longitud característica de la interacción de Coulomb) se define con la ecuación (3.76):

$$a_0^* = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{m_0}{\mu^*} a_H, \quad (3.76)$$

donde μ^* es un valor medio de la masa reducida 3D del excitón, determinado por la ecuación (3.77):

$$\frac{1}{\mu^*} \simeq \frac{1}{m_e^*} + \gamma_1^*. \quad (3.77)$$

El parámetro adimensional pertinente para el pozo cuántico finito está determinado por $L_w^*/2a_0^*$ y la dimensión fraccionaria α está determinada por la ecuación:

$$\alpha = 3 - e^{-L_w^*/2a_0^*} = 3 - e^{-(2/k_b + L_w)/2a_0^*}. \quad (3.78)$$

Para obtener la energía de enlace del excitón confinado en un pozo cuántico finito, sin ningún parámetro ajustable se determina mediante la ecuación [18]:

$$E_b = \frac{E_0^*}{[1 - \frac{1}{2} e^{-2/k_b + L_w}/2a_0^*]^2}, \quad (3.79)$$

donde E_0^* es el valor medio de la energía de Rydberg efectiva para el excitón 3D. Este método analítico nos permitió calcular las energías de enlace de los excitones en estado fundamental, mediante la aplicación directa de la ecuación (3.79). Finalmente, para obtener la energía del estado base del pozo cuántico $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, se determinó por la ecuación:

$$E_{(1)}^{\text{InGaN}} = E_g^{\text{InGaN}} + E_{e(1)}^{\text{InGaN}} + E_{hh(1)}^{\text{InGaN}} - E_b^{\text{InGaN}}. \quad (3.80)$$

De esta manera tenemos los fundamentos básicos para estimar las emisiones en pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN que es el tema central de este trabajo de tesis.

Resultados experimentales: Películas de GaN y pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable

La búsqueda por obtener parámetros óptimos de crecimiento en nanoestructuras de semiconductores se ha intensificado, con la finalidad de resolver problemas tecnológicos. El presente capítulo se divide en dos secciones, la primera corresponde a la caracterización de películas cúbicas de GaN crecidas sobre sustratos de GaAs (001) a través de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE Convencional). La segunda parte corresponde al análisis y caracterización de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en fase metaestable sobre sustratos de GaAs (001) a través de dos métodos: Epitaxia por Haces Moleculares (MBE convencional) y Epitaxia por Migración Intensificada (MEE). Se evaluó el efecto de ambos métodos de crecimiento sobre la segregación del In hacia la superficie de los QWs. Los resultados evidenciaron que con el método MEE se obtienen interfaces más abruptas y menor segregación de In hacia la superficie de los QWs hacia las barreras. Estas heteroestructuras se analizaron por medio de caracterizaciones químicas, estructurales y ópticas. Así mismo, se presenta el contraste de valores experimentales y teóricos de las energías excitónicas en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable obtenidas por técnicas de PL y PR.

4.1. Crecimiento de películas GaN en fase metaestable (c-GaN)

Debido a las dificultades que representa el crecimiento de GaN en fase metaestable, se han implementado procedimientos que permitan obtener películas de alta calidad. En esta sección se presentan los resultados de las películas delgadas de GaN en fase metaestable sobre sustratos de GaAs (001) por medio de técnicas químicas y ópticas variando la temperatura de nucleación del GaN con la técnica MBE. Se evaluaron cuatro muestras de c-GaN, el proceso de crecimiento se describe como en el diagrama de la Fig. 4.1. El primer paso consistió en la desorción térmica, donde se llevó el sustrato a una temperatura de 585 °C bajo una sobrepresión de As. En el segundo paso comenzó un crecimiento homoepitaxial de GaAs (200 nm) a una temperatura de 590 °C, empleando una presión equivalente del haz de Ga y As (BEP) de $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 2.58 \times 10^{-7}$ Torr y $\text{BEP}_{\text{As}} = 7.59 \times 10^{-6}$ Torr.

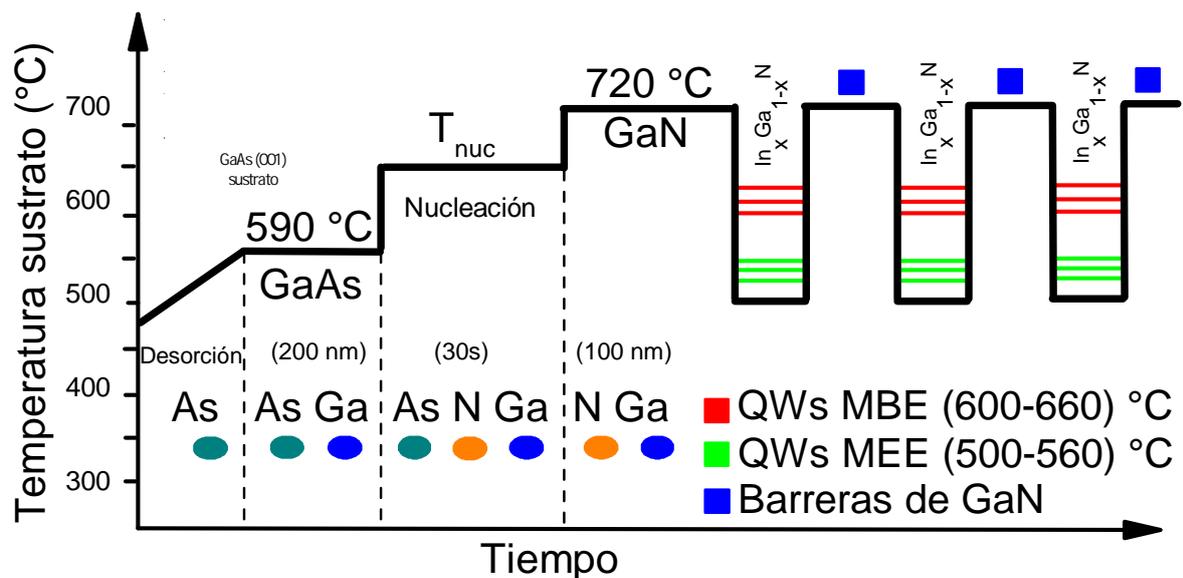


Figura 4.1: Representación esquemática del proceso de síntesis para películas de GaN y pozos cuánticos en fase metaestable.

En la etapa del GaN todas las muestras se varió la temperatura de nucleación (T_{nuc}) del sustrato desde 650 – 670 °C, como se aprecia en la tabla 4.1. En todas las muestras se mantuvieron fijos los siguientes parámetros, el tiempo de nucleación de 30 s, el $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 1.95 \times 10^{-7}$ Torr y el flujo de N activo producido por una fuente de plasma de N sintonizada a 150 W con un flujo de N_2 a 0.25 sccm. Las películas de nucleación del GaN se crecieron bajo una sobrepresión de As para proteger la superficie del GaAs de la nitruración [88]. Otra razón

Tabla 4.1: Parámetros experimentales de las películas de GaN en fase metaestable crecidas por MBE (Fig. 4.1).

Muestra	BEP_{Ga} ($\times 10^{-7}$ Torr)	T_{NL} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{GaN} ($^{\circ}\text{C}$)
I	2.29	670	935
II	2.29	685	935
III	2.29	660	935
IV	2.29	650	935

de la sobrepresión de As fue la de promover el intercambio aniónico por N en una plantilla cúbica de GaAs y de esta manera formar GaN en fase metaestable. Se ha demostrado que en una superficie de Ga, N y As, los primeros enlaces son de GaAs debido a que la energía de enlace es menor en comparación con la energía de enlace del GaN. La energía de enlace del GaAs es de $47.7 \text{ kcalmol}^{-1}$, mientras la energía de enlace del c-GaN es de $96.8 \text{ kcalmol}^{-1}$ y para el InN es $85.1 \text{ kcalmol}^{-1}$ [89]. Posteriormente se presenta el intercambio aniónico de N por As y como la energía de enlace de este último compuesto es superior a la del GaAs, queda fijo en la superficie [90, 91]. Finalmente, se aumentó la temperatura del sustrato a 720°C donde se depositó la capa final de c-GaN con un espesor de 100 nm sin sobrepresión de As. En la tabla 4.1, se muestran los principales parámetros de crecimiento para esta serie de películas c-GaN.

4.1.1. Análisis por SIMS de las películas de GaN

Para el análisis de la interfase entre GaAs y c-GaN se empleó la técnica de SIMS. En el perfil de profundidad de SIMS (Fig. 4.2) se observa la presencia de los tres elementos como son el Ga, N y As, así como la distribución de estos elementos para la muestra II.

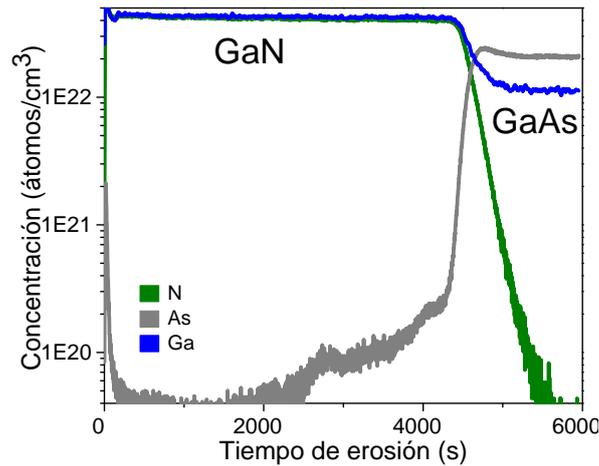


Figura 4.2: Perfil de profundidad de SIMS para la muestra II de c-GaN crecida por MBE.

La concentración de Ga y de N en el GaN es de 4.31×10^{22} átomos/cm³ y de Ga y As en el GaAs es de 2.13×10^{22} átomos/cm³.

4.1.2. Análisis por PL de las películas de GaN

En esta sección se muestran las propiedades fotoluminiscentes de las muestras. Para la muestra II (Fig. 4.3 (a)) a baja temperatura (10 K) se encuentran cuatro transiciones (muestra crecida a menor temperatura de nucleación de la serie de muestras) cerca de la banda con cuatro picos característicos en 3.25, 3.19, 3.10 y 3.00 eV. Las líneas de emisión en 3.25 y 3.19 eV se asignaron al excitón libre (FE) y al par donador-aceptor (DAP), con un ancho completo a la mitad del máximo (FWHM, del inglés full-width at half maximum) de 60 y 90 meV, respectivamente. La emisión en 3.10 eV se asignó a la transición libre a aceptor (FB) y finalmente la transición en 3.00 eV se asignó a las transiciones DAP1. Estas transiciones están de acuerdo con los resultados informados por Casallas et al. [90] y Xu [92]. Los espectros de PL para la muestra II medidos a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 4.3 (b). La transición DAP en 3.19 eV podría deberse a la alta concentración residual de portadores donantes [90]. Esta emisión se desplaza hacia energías más altas al aumentar la temperatura. Para la emisión FB, el pico de PL se mueve hacia energía más bajas al aumentar la temperatura, lo cual es consistente con la dependencia de temperatura [92]. Sin embargo, a temperaturas mayores a 77 K las transiciones DAP, FB y DAP1 no se aprecian claramente, debido a que la intensidad en los espectros disminuye notablemente en comparación con los espectros tomados a bajas temperaturas.

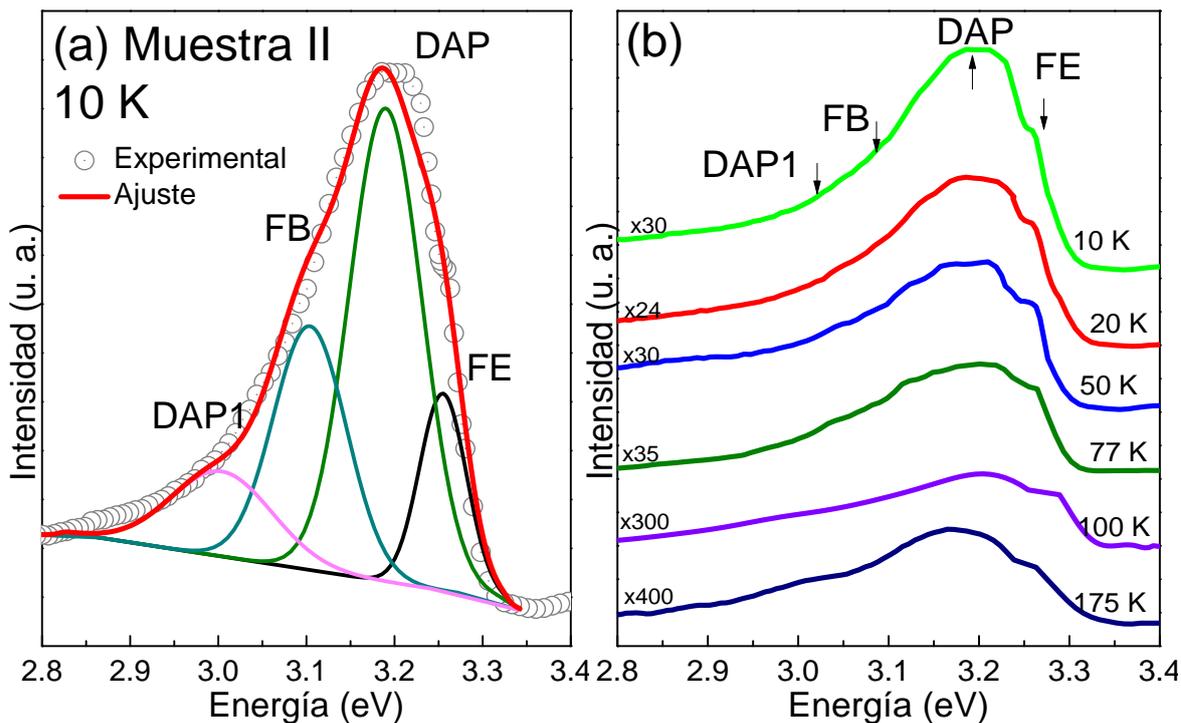


Figura 4.3: (a) Espectros de PL de GaN en fase metaestable sobre GaAs (001) para la muestra II medidos a 10 K. (b) Espectros de PL para la muestra II, medidos en el rango de las temperaturas de (12 – 175 K).

Los espectros de PL medidos a 10 K de las muestras I-IV se aprecian en la Fig. 4.4. Para todas las muestras se determinaron cuatro picos asignados a excitón libre (FE), par dono-aceptor (DAP), transición libre a aceptor (FB) y transiciones DAP1 en c-GaN, [92].

No se observan señales de emisión que superen los 3.30 eV, lo que indica que no hay dominios hexagonales de GaN en esta muestra [93].

En la Fig. 4.5, se aprecia la dependencia de la temperatura con respecto a las transiciones FE, DAP, FB y DAP1. El pico de FE, que corresponde a la energía del ancho de banda prohibida del c-GaN (3.29 eV) y puede describirse bien mediante $E_g(T) = E_{FE}(T) + 30 \text{ meV}$, donde $E_{FE}(T)$ es la energía del excitón a una determinada temperatura y 30 meV es la energía de enlace del excitón libre (FE) [92]; $E_g(T)$ se muestra con la curva discontinua verde en la Fig. 4.5.

Las transiciones FE siguieron el compartamiento de la curva de Varshni, esta curva se muestra en la Fig. 4.5 con la curva continua negra, en donde los cuadros rosas representan los datos experimentales [90]. La pequeña desviación de los datos experimentales de la curva calculada a baja temperatura se debe presumiblemente a una contribución del excitón enlazado [94], se determinó que la diferencia entre la curva del exciton libre y los datos ex-

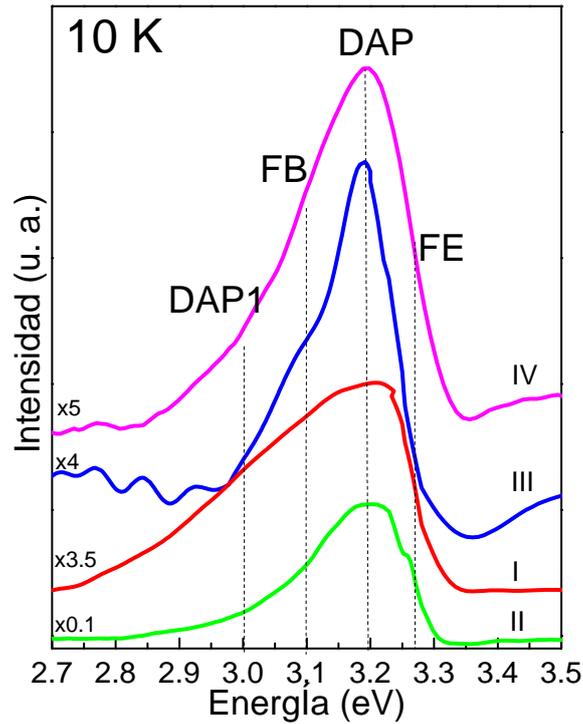


Figura 4.4: Espectros de PL de cuatro muestras (I-IV) de GaN en fase metaestable medidas a 10 K.

perimentales es de aproximadamente 13 meV. Este valor podría representar una medida de un enlace adicional del exciton a una impureza superficial [95].

Para la emisión de DAP, cuya variación con la temperatura se presenta con los cuadros verdes (Fig. 4.5), se encontró que la transición se mueve hacia una mayor energía al aumentar la temperatura y la intensidad de excitación. Esto es consistente con el comportamiento de las transiciones DAP [92, 96], además de que estos resultados concuerdan con los datos de Casallas et al. [90]. A partir de 150 °C la transición DAP comienza a disminuir en energía debido a las impurezas que el material pueda presentar en la red. Transiciones similares a estas temperaturas se reportan en 3.15 eV informadas por Xu [92, 94]. Las pequeñas discrepancias de la posición del pico pueden deberse a las diversas densidades de impurezas utilizadas en diferentes muestras. FB, esta representada con cuadros naranjas y ajustados con la curva azul continua en la Fig. 4.5, el comportamiento de la transición indica el desplazamiento hacia el lado de menor energía al aumentar la temperatura, y su posición de energía mostró una función de temperatura similar a la de $E_g(T)$. La ecuación (4.1) se empleó para ajustar los datos:

$$E_{FB}(T) = E_g(T) - E_A + 0.5kT, \quad (4.1)$$

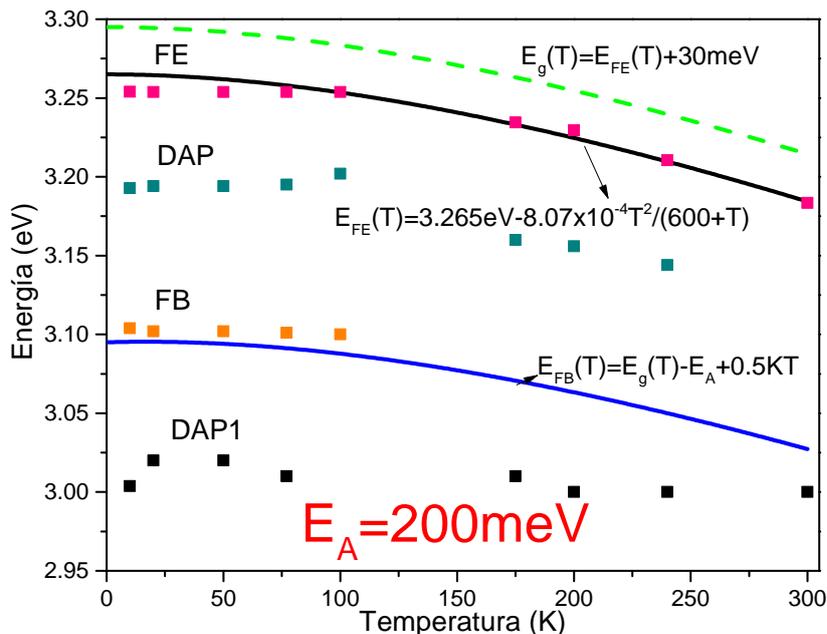


Figura 4.5: Dependencia de la temperatura de las energías máximas de PL de FE, DAP, FB y DAP1 para la muestra II de GaN en fase metaestable.

donde, k es la constante de Boltzmann. La curva ajustada coincidió bien con los datos experimentales y, por lo tanto, obtuvimos la energía de enlace del aceptor de $E_A = 200 \text{ meV}$ [92]. Finalmente, tenemos las emisiones de DAP1, que aunque se encuentran reportadas en trabajos de GaN cúbico, se puede observar un comportamiento que para temperaturas mayores 100 K se desplazan a bajas energías. En informes previos, los espectros de emisión por debajo de 3.0 eV se consideran como una cola ancha sin estructura detallada [83].

Se concluye que para el GaN en fase metaestable las mediciones de fotoluminiscencia medidas a 10 K, señalan que la emisión en 3.26 eV, proviene de la recombinación de excitón libre (FE) debido a la dependencia de la temperatura. La línea de emisión en 3.18 eV se identifican como transición de par donor-aceptor (DAP), la transición de 3.10 eV se identifica como una transición libre a aceptor (FB). La emisión de 3.00 eV se asignó a transiciones de par donor-aceptor (DAP1) debida a defectos. Incluso a una temperatura baja $\sim 10 \text{ K}$ las transiciones DAP son mucho más débiles que la recombinación de excitones, lo que demuestra la alta pureza de nuestras epicapas de GaN.

4.1.3. Análisis por PR de las películas de GaN

Para contrastar los resultados de la sección anterior, se realizaron mediciones de fotorelectancia (PR). La simplicidad de la técnica, la naturaleza no destructiva y las características

relativamente nítidas que se observan a temperatura ambiente hacen que esta técnica sea muy atractiva. Sin embargo, siguen existiendo dificultades para analizar los espectros observados, especialmente en heteroestructuras y estructuras multicapa como pozos cuánticos.

Las mediciones se realizaron con la línea de excitación de 285 nm para medir la zona más próxima a la superficie. No obstante, también se realizaron mediciones con la línea de 785 nm, con el objetivo de llegar hasta la capa del sustrato, GaAs (001). Estos espectros se ajustaron con la línea de Aspnes [85] en el software de matlab R2021b, obteniendo buena concordancia con los datos medidos. Trazamos la reflectividad modulada $\Delta R/R$, para facilitar la identificación de las señales en los espectros, donde R es la reflectancia. Los detalles de la muestra II a baja temperatura (12 K), se muestran en la Fig.4.6 (a). Las señales que aparecen en las dos regiones espectrales en 3.27 y 3.02 eV corresponden al GaN en fase metaestable. En la Fig. 4.6 (b) se observa el cambio de energía en las señales características de PR en relación al cambio de temperatura (12 – 300 K). La señales características en 3.27 eV y 3.0 eV corresponden a la energía del ancho de la banda prohibida de GaN en fase metaestable [3, 16, 54, 90], mientras que la segunda transición que también esta asociada a GaN en fase metaestable se asocia a un efecto termo óptico del c-GaN. El origen de esta señal se encuentra en función del espesor de la película produciendo interferencia constructiva y en el proceso de medición de PR se modula esta interferencia, devolviendo este patrón [97].

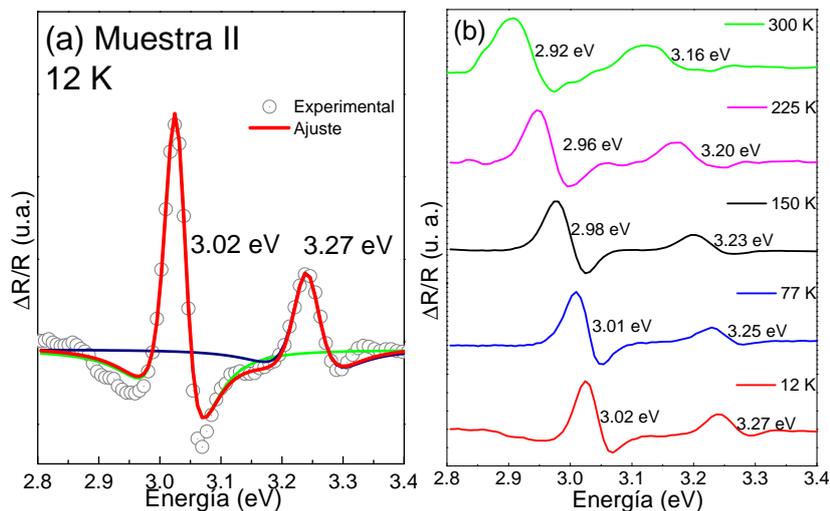


Figura 4.6: Espectros de fotorreflectancia de GaN en fase metaestable sobre GaAs (001) para la muestra II medido a 12 K. (b) Espectros de PR para la muestra II medidos en el rango de las temperaturas de (12 – 300 K).

En la Fig. 4.7 se aprecia el espectro de PR a una temperatura de 12 K, tomado de la muestra II y III de GaN en fase metaestable crecidas por MBE.

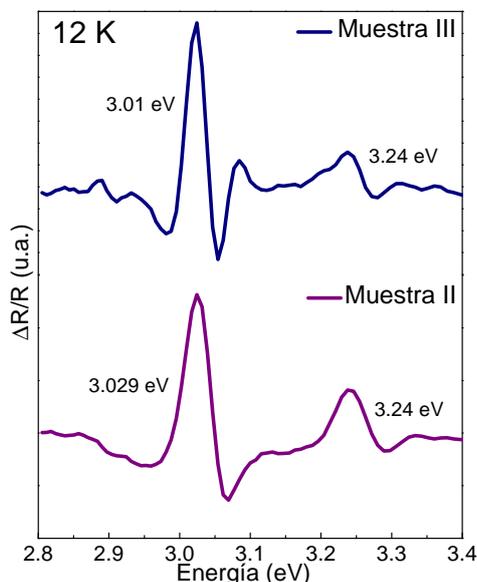


Figura 4.7: Espectros ΔR tomados de muestras II y III de GaN en fase metaestable crecidas sobre GaAs (001) medidas a 12 K.

Se observó que para temperaturas de nucleación de 690 y 660 °C, los espectros de PR evidenciaron las mismas transiciones como en el caso de las muestra II (Fig. 4.6 b) a diferentes temperaturas.

En la Fig. 4.8 se aprecia que a medida que incrementa la temperatura, estos valores de energía se van desplazando a menores energías, siguiendo un comportamiento de Varshni. La línea discontinua en color azul corresponde a la curva teórica de Varshni para c-GaN. La línea continua en color azul corresponde a la curva de valores excitónicos según Varshni, colocando sobre esta con marcas negras los valores experimentales obtenidos por PR. El FWHM de la muestra II en promedio para las diferentes temperaturas se encuentra en ~ 40 y ~ 35 meV.

A bajas temperaturas, las bandas de energía dependen cuadráticamente de la temperatura y linealmente a temperaturas más altas. Este comportamiento puede describirse mediante la relación empírica de Varshni y un factor estadístico promedio de Bose-Einstein (4.2) [98].

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (4.2)$$

donde E_0 es la energía del excitón a $T=0$ K, α es un parámetro de ajuste ($8.07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) y β es la temperatura de Debye (600 K temperatura para h-GaN, no conocida para c-GaN). Los

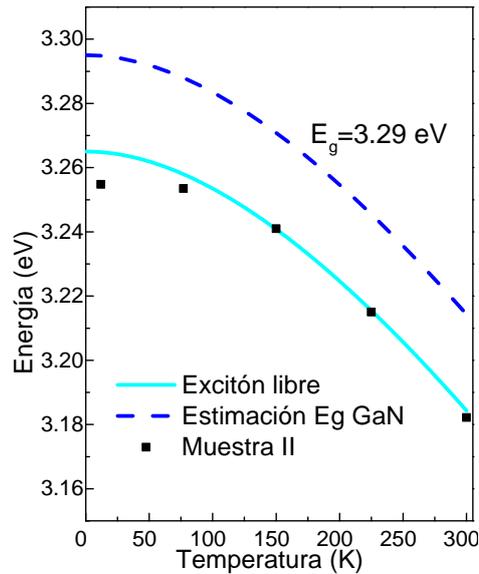


Figura 4.8: Dependencia de la temperatura de las transiciones de PR para la muestra II de GaN en fase metaestable crecidas sobre GaAs (001).

valores obtenidos para la banda de energía en el GaN en fase metaestable se correlacionan con trabajos previos [90].

4.2. Crecimiento de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable

El análisis de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable sobre sustratos semiaislantes de GaAs (001) se llevó a cabo mediante dos métodos, Epitaxia por Haces Moleculares (MBE convencional) y por primera vez, se implementó un nuevo método en el crecimiento de estas heteroestructuras y es el método de crecimiento de Epitaxia por Migración Intensificada (MEE). El proceso de crecimiento se aprecia en el diagrama de la Fig. 4.1 (se retoma la parte del crecimiento de las películas de GaN en fase metaestable mencionadas en la sección previa) y se llevó a cabo en tres etapas, como se ilustra en la Fig. 4.9. En la primera etapa, se realizó una limpieza de la superficie del sustrato de GaAs (001) mediante un paso de recocido (600°C) antes del crecimiento de las capas epitaxiales. Luego, se hizo crecer una capa amortiguadora de GaAs de 200 nm de espesor a temperatura de crecimiento de $T_g = 595^\circ\text{C}$ con una presión equivalente de haz (BEP) de Ga y As de $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 2.93 \times 10^{-7}$ y $\text{BEP}_{\text{As}} = 7.2 \times 10^{-6}$ Torr, respectivamente. En la segunda etapa, se hizo crecer una capa de nucleación (nuc) de GaN a $T_g = 700^\circ\text{C}$ por un tiempo de $\tau_{NL} = 30$ s, según el

proceso de Casallas-Moreno et al. [90], seguido de una capa de GaN de 100 nm de espesor a $T_g = 720^\circ\text{C}$. En la tercera etapa, se crecieron pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable de 10 nm de espesor mediante MBE convencional y MEE con barreras de GaN en fase metaestable de 30 nm de espesor (Fig. 4.1). Las barreras se crecieron mediante MBE convencional con los flujos de Ga y N utilizados en los QWs. Los primeros 5 nm de espesor de las barreras se crecieron a $T_g = 660^\circ\text{C}$, seguidos de 25 nm a $T_g = 720^\circ\text{C}$. Para el método MEE, la superficie de crecimiento se expuso a períodos alternos de los elementos N, Ga e In de 5 s cada uno; la tasa de llegada al sustrato de los elementos Ga e In en los 5 s fue de 8.56×10^{12} y 8.09×10^{12} at/cm^2 , respectivamente. Por el contrario, la superficie se expuso simultáneamente a los tres elementos (In, Ga y N) en MBE convencional. En ambos métodos de crecimiento, se sintetizaron los QWs con los mismos flujos de In y Ga, $\text{BEP}_{\text{In}} = 2.28 \times 10^{-7}$ y $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 2.28 \times 10^{-7}$ Torr, respectivamente, y una fuente de plasma de N sintonizada a 150 W con un flujo de N_2 de 0.4 sccm. En cada muestra se crecieron de dos a tres QWs. Es importante señalar que para variar el contenido de In, se cambió la temperatura de crecimiento empleada en cada QW en una primera serie de muestras, no así para una segunda serie de muestras ya que la temperatura de crecimiento fue constante mientras que el flujo de In cambió. Los QWs se crecieron en el rango de temperatura de crecimiento de $500 - 560^\circ\text{C}$ (MEE) y $600 - 660^\circ\text{C}$ (MBE convencional).

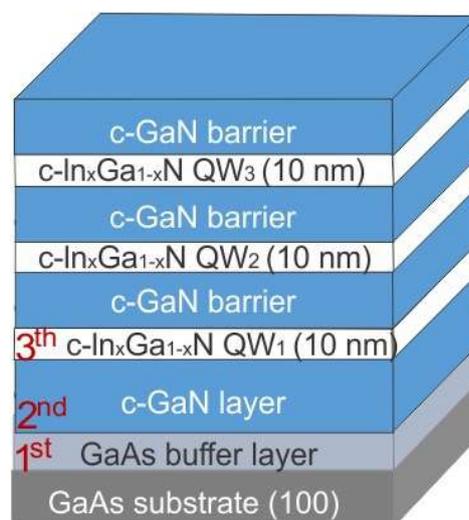


Figura 4.9: Diagrama esquemático de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE y MBE Convencional sobre sustratos GaAs (100).

Se crecieron una serie de 6 muestras para MBE y 5 muestras para el método MEE con dos y tres QWs cada muestra. En la tabla 4.2 se observan los principales parámetros de

crecimiento.

Con el objetivo de analizar las diferentes muestras por ambos métodos de crecimiento con diferentes parámetros, tales como la temperatura de crecimiento (T_g) y el BEP_{In} , en la siguiente sección se muestra un análisis detallado para las muestras III y V pertenecientes a cada método MBE y MEE, respectivamente. Para la muestra analizada por MBE se crecieron 3 QWs, mientras que para la muestra por MEE se sintetizaron 2 QWs. Este estudio nos permitió evaluar los parámetros de crecimiento de cada método y sus ventajas.

4.3. Caracterización estructural de los pozos cuánticos de $In_xGa_{1-x}N/GaN$

4.3.1. Análisis por HR-XRD de los pozos cuánticos de $In_xGa_{1-x}N/GaN$

La fase cúbica de $In_xGa_{1-x}N$ se aprecia por medio de mediciones de difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD, del inglés High Resolution X-ray Diffraction). Los patrones HR-XRD se presentan en la Fig. 4.10 (a) y (b) para MBE convencional y MEE, respectivamente. Los patrones de difracción (para los dos métodos de crecimiento) en el estudio $2\theta - \omega$ presentan tres picos. El primero (en el lado izquierdo) 31.6° corresponde al plano (002) del sustrato de GaAs [90, 91]. El segundo en 34.5° se debe a la reflexión (0002) de inclusiones de fase de wurtzita (w-GaN) y/o al plano (111) de la fase cúbica (c-GaN); este pico es promovido por defectos planares, tales como fallas de apilamiento y maclas [4, 99]. El tercero (en el lado derecho del patrón) corresponde a los QWs de $In_xGa_{1-x}N$ y las barreras de GaN en fase metaestable. En el patrón de difracción de la Fig. 4.10 (a) para MBE convencional, el tercer pico está ajustado por cuatro picos asociados a tres QWs en fase metaestable (SIMS presenta estos picos en la Fig. 4.14 (a)), las barreras cúbicas de GaN y a la capa amortiguadora de GaN antes del crecimiento de los pozos. En el patrón de difracción de la Fig. 4.10 (b) para el método MEE, la tercera reflexión está ajustada por tres señales correspondientes a dos QWs (presentadas por SIMS en la Fig. 4.14 (b)), las barreras cúbicas de GaN y la capa amortiguadora de GaN.

Los centros de los picos correspondientes a cada uno de los pozos se determinaron a partir de la Ley de Bragg y el parámetro de red tensionado de los QWs (este último parámetro se obtuvo de los cálculos realizados para el modelo de pozo rectangular). Estos centros

Tabla 4.2: Parámetros experimentales de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE y MEE.

Muestra	QW	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	BEP_{In} ($\times 10^{-7}$ Torr)	BEP_{Ga} ($\times 10^{-7}$ Torr)
Método MBE				
I	1	600	1.8	2.28
	2	610	1.8	2.28
II	1	630	1.8	2.28
	2	645	1.8	2.28
	3	660	1.8	2.28
III	1	605	2.28	2.28
	2	620	2.28	2.28
	3	650	2.28	2.28
IV	1	610	2.27	2.27
	2	610	2.27	2.27
	3	610	2.27	2.27
V	1	610	2.74	2.27
	2	610	2.74	2.27
	3	610	2.74	2.27
VI	1	610	1.95	2.27
	2	610	1.95	2.27
	3	610	1.95	2.27
Método MEE				
I	1	535	1.8	2.27
	2	540	1.8	2.27
II	1	500	2.28	2.28
	2	510	2.28	2.28
	3	525	2.28	2.28
III	1	510	2.28	2.28
	2	525	2.28	2.28
	3	540	2.28	2.28
IV	1	550	2.28	2.28
	2	560	2.28	2.28
	3	565	2.28	2.28
V	1	515	2.28	2.28
	2	550	2.28	2.28

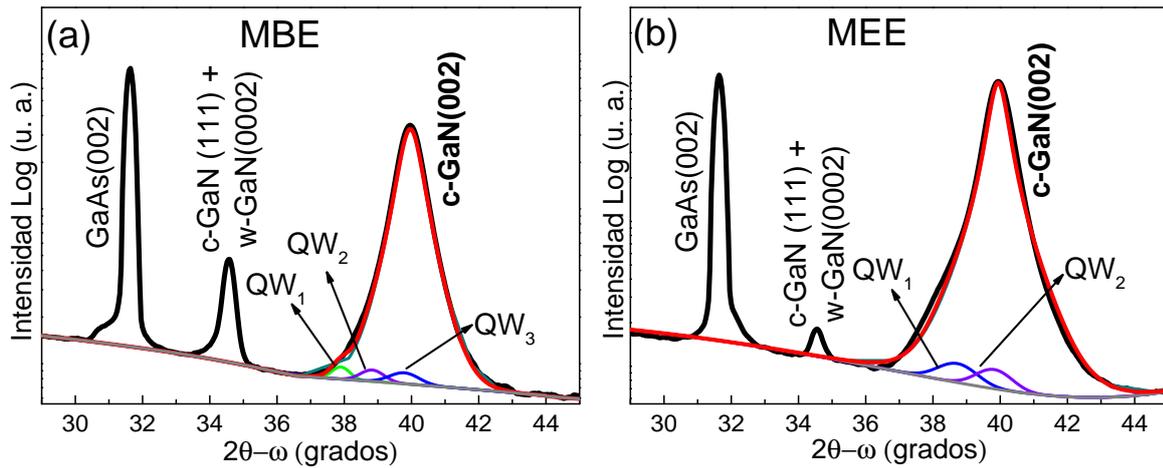


Figura 4.10: Patrones HR-XRD de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos mediante (a) método MBE convencional y (b) MEE.

corresponden a 38.67° y 39.78° para el método MEE con un contenido de In de 0.18 y 0.05, mientras que para la muestra MBE tenemos los centros en 37.86° , 38.83° y 39.78° y un contenido de In de 0.28, 0.16 y 0.05 (ver detalles en apéndice A).

4.3.2. Análisis por HR-TEM de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Se realizaron mediciones con corrección transversal de la aberración durante el barrido con microscopía electrónica de transmisión (AC-STEM, del inglés Cross-sectional aberration corrected scanning transmission electron microscopy). Las imágenes STEM en la Fig. 4.11 (a) y (b) muestran la formación de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN para las muestras crecidas por MBE y MEE. Así mismo, se aprecia la interfase entre GaN en fase metaestable y GaAs (capa amortiguadora). Las imágenes se analizaron mediante contraste z de ángulo alto de campo oscuro anular (HAADF, del inglés High Angle Annular Dark Field); por lo tanto, se presenta uno de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en modo brillante (número atómico de In es 49) y las barreras cúbicas de GaN en modo menos intenso (número atómico de Ga es 31). Si bien es cierto, en la muestra III-MBE de la Fig. 4.11 (a) se sintetizaron 3 pozos y en la muestra V-MEE de la Fig. 4.11 (b) se sintetizaron 2 pozos, en las imágenes solo se logró ver uno de ellos (se indica con la flecha amarilla). En principio se atribuye a la preparación de muestras por haz de iones enfocado (FIB). Se ha reportado por algunos autores, que el impacto de iones en la muestra conduce a la eliminación de material mediante el proceso de pulverización catódica y a la formación de una capa dañada que puede extenderse varias decenas de nanómetros en el material en la dirección transversal al eje del haz de iones[100].

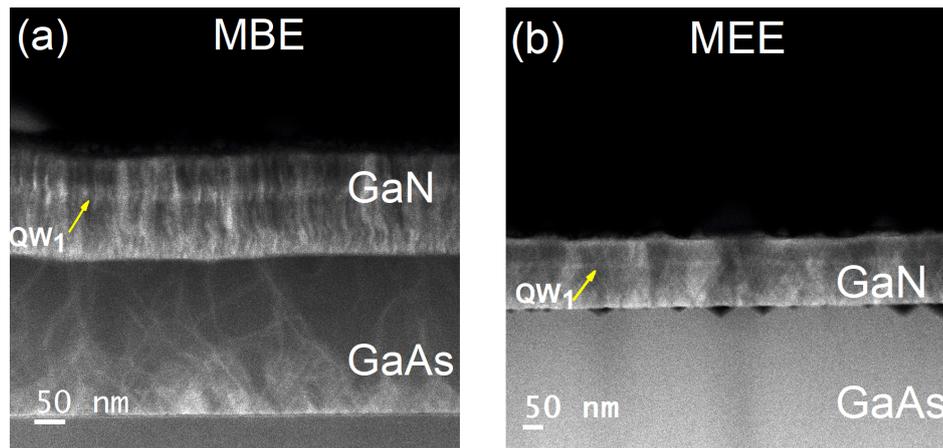


Figura 4.11: Micrografía AC-STEM transversal de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable para las muestras III y V crecidas por MBE y MEE, respectivamente.

En la Fig. 4.12 (a) y (c) se presenta una imagen de alta resolución de la interfase entre el sustrato de GaAs y la capa de c-GaN de la muestra III crecida por MBE y de la muestra V correspondiente a MEE. En la Fig. 4.12 (b) y (d) se observa la transformada rápida de Fourier (FFT, del inglés Fast Fourier Transform) de c-GaN a lo largo de la dirección [011]. En este patrón de difracción se observa el arreglo característico para un material con fase cristalina cúbica [101] (cristales fcc). Estas reflexiones corresponden a vectores de red recíproca.

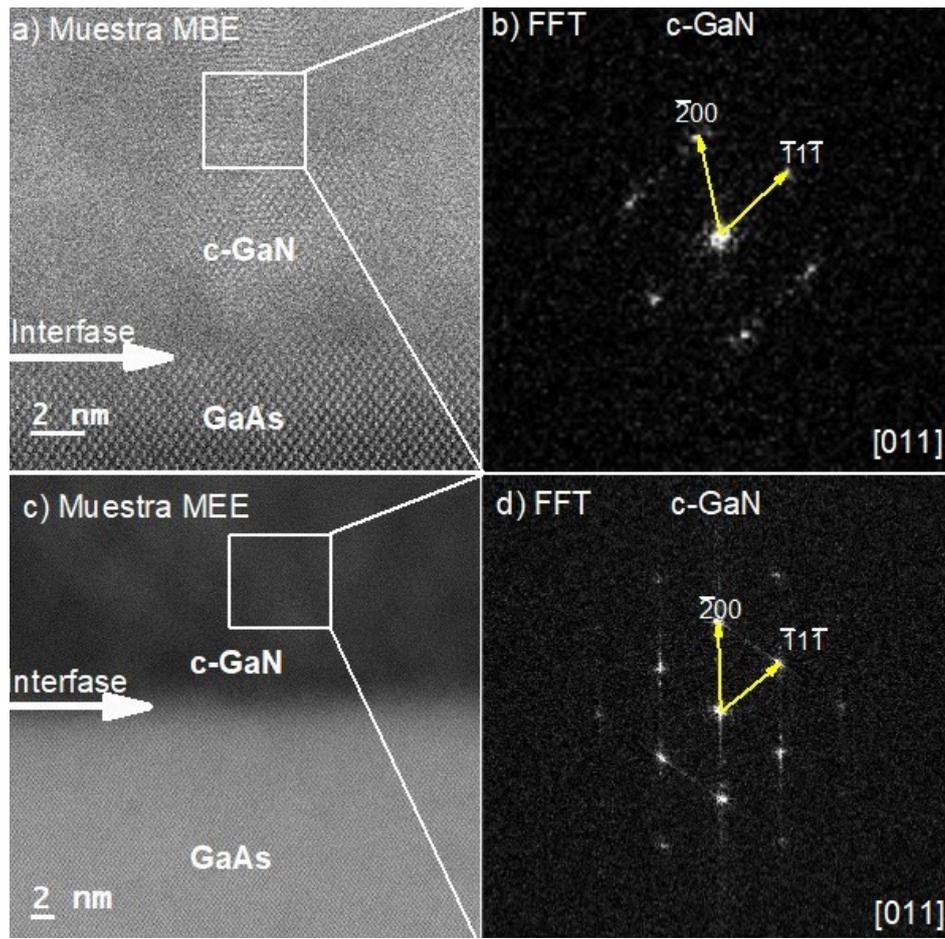


Figura 4.12: Micrografía AC-STEM transversal de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable para las muestras III y V crecidas por MBE y MEE, respectivamente.

En la última serie de muestras crecidas por MBE, para la muestra V ya se aprecia la formación de los tres QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (Fig. 4.13 (a)) etiquetados como QW_1 , QW_2 y QW_3 .

En la Fig. 4.13 (b) se observa la interfase entre la capa amortiguadora de GaAs y la capa de c-GaN, donde se aprecia el crecimiento bien definido para estos compuestos. Así como la disposición del arreglo atómico característico para este material en la dirección [011] (Fig. 4.13(c)). En este patrón de difracción, así como en el de las Fig. 4.12(b) y (d) (flechas amarillas) el ángulo formado entre el centro de la red y las posiciones atómicas $\bar{2}00$ y $\bar{1}1\bar{1}$ es de 54.74° , congruente de acuerdo a la literatura [101]. Con estos resultados, se deduce que la preparación de la muestra con FIB, es un elemento clave para la evidencia nítida de estas heteroestructuras, identificar la fase cristalina y determinar dimensiones de pozos y barreras. Mediante la técnica de caracterización química de SIMS, también se logró apreciar la formación de los QWs cúbicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, que se observan con esta técnica de TEM.

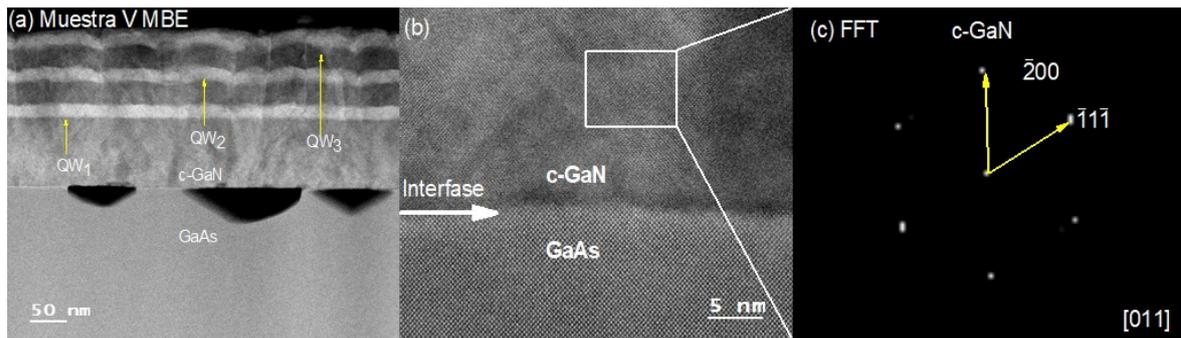


Figura 4.13: (a) Imagen de TEM de la muestra V crecida por MBE Convencional. Las flechas indican los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. (b) Micrografía HR-TEM de la interfase entre c-GaN y GaAs. (c) FFT de la región señalada (recuadro blanco) correspondiente a c-GaN.

4.4. Caracterización química de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

4.4.1. Análisis por SIMS de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Para el desarrollo de nuevas aplicaciones optoelectrónicas, los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable son muy relevantes [102, 103]. Sin embargo, se debe lograr la abruptez química de las interfaces en estas aplicaciones y la distribución atómica homogénea en los pozos [104]. Por lo tanto, usamos SIMS para analizar estas características en los QWs crecidos por MBE convencional (cuyas concentraciones de In se enumeran en la Tabla 4.3) referentes a la muestra III se observan en la Fig. 4.14 (b). Se observa que la variación en la concentración de In y se atribuye a las diferentes temperaturas utilizadas en el crecimiento de los QWs (Tabla 4.3), ya que los flujos de los tres elementos (In, Ga y N) son los mismos en los QWs crecidos. Los resultados de SIMS muestran que hay segregación de In en la superficie de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. Para disminuir la segregación de In, propusimos el crecimiento de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable por el método MEE. Cabe señalar que este método no ha sido reportado para el crecimiento de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. Para MEE, dos QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable referentes a la muestra V (cuyas concentraciones de In y temperaturas de

crecimiento también se enumeran en la Tabla 4.3), se observan en el perfil de la Fig. 4.14 (a). Usamos temperaturas de crecimiento aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ menores que en MBE convencional ya que los elementos atómicos llegan a la superficie de crecimiento por periodos alternos. Estas temperaturas mejoran una migración superficial de los adatomos porque presentan una longitud de difusión más larga en una atmósfera de un solo elemento metálico [105, 106]. Los átomos del grupo III (In y Ga) en esta condición actúan como surfactantes [107, 108, 109]. Las temperaturas utilizadas en MEE disminuyen la segregación de In, en comparación a las temperaturas empleadas en MBE convencional. Esto se muestra claramente en el perfil de MEE en la Fig. 4.14 (a), donde la señal de entrada es más de un orden de magnitud menor en las barreras de GaN que en la de MBE convencional (Fig. 4.14 (b)). A diferencia de MEE, en MBE convencional se necesitan altas temperaturas para aumentar la longitud de difusión de los adatomos. Sin embargo, estas temperaturas conducen a la segregación de In en la superficie de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable, así como a los efectos de disociación [15, 110, 111]. Por lo tanto, la segregación de In es un efecto de las diferentes temperaturas de crecimiento utilizadas en MEE y MBE convencional, ya que la temperatura de crecimiento de las barreras de GaN es la misma para los dos métodos.

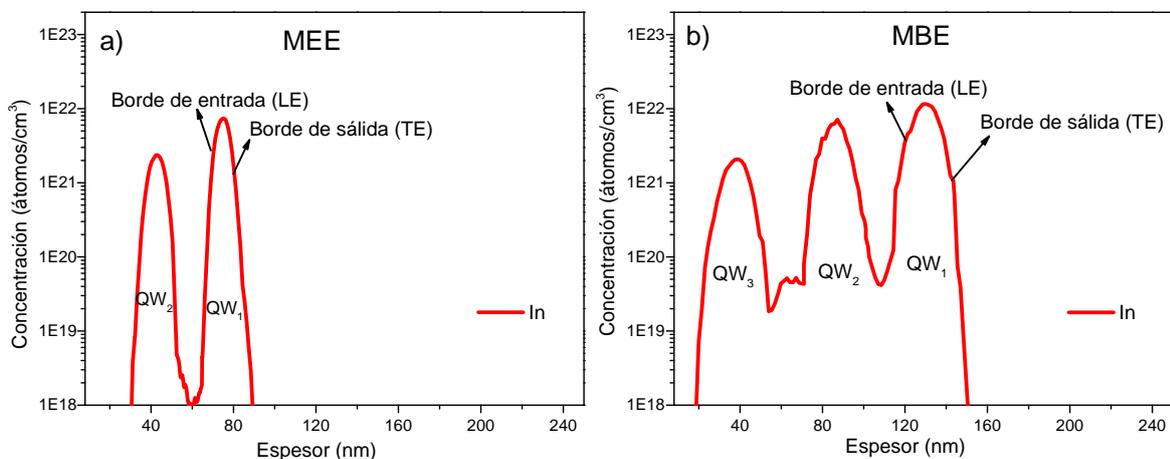


Figura 4.14: Perfil de profundidad de In medido por SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por (a) MEE para la muestra V y (b) MBE Convencional para la muestra III.

En SIMS, la resolución de profundidad (ΔZ) se define como la profundidad a la que la intensidad cambia del 84 % al 16 % de la concentración máxima de elementos en la capa [77]. Es importante señalar que los efectos de entremezclado y la rugosidad de la superficie son responsables de la formación de los bordes de entrada (LE, del inglés leading edge) y de salida (TE, del inglés trailing edge) en los perfiles SIMS (Fig. 2.9); y para un QW

asimétrico con interfaces abruptas, TE debería ser notablemente mayor que LE. Aún así, LE es mayor que TE ($LE > TE$) en nuestros QWs crecidos por ambos métodos, lo que evidencia una segregación en la superficie de los QWs de $In_xGa_{1-x}N$ en fase metaestable [112], como muestran los perfiles en la Fig. 4.14 (a) y (b). La segregación de átomos de In es un proceso activado térmicamente que puede ocurrir incluso a las bajas temperaturas utilizadas en MEE [77, 113, 114].

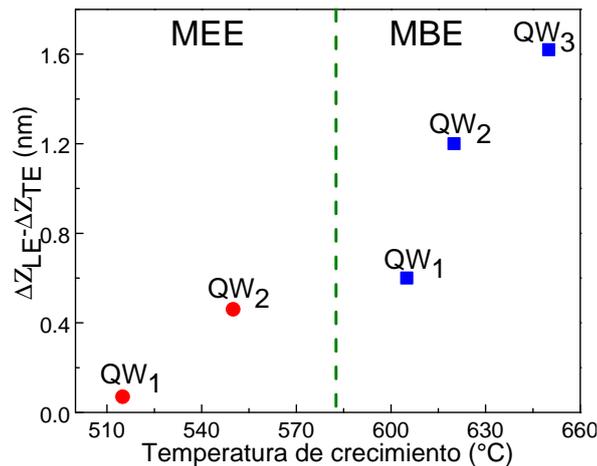


Figura 4.15: Diferencia de resolución de profundidad calculada ΔZ entre los bordes LE y TE ($\Delta Z_{LE} - \Delta Z_{TE}$) en función de la temperatura de crecimiento de los QWs de $In_xGa_{1-x}N$ en fase metaestable de la Fig. 4.14 (a) y (b).

La Fig. 4.15 presenta la diferencia calculada ΔZ entre los bordes LE (ΔZ_{LE}) y TE (ΔZ_{TE}), ($\Delta Z_{LE} - \Delta Z_{TE}$) de los perfiles de In que se muestran en la Fig. 4.14 (a) y (b) en función de la temperatura de crecimiento. Aquí, observamos un aumento en la diferencia ($\Delta Z_{LE} - \Delta Z_{TE}$) con la temperatura de crecimiento y una diferencia menor ($\Delta Z_{LE} - \Delta Z_{TE}$) en los QWs obtenidos por MEE. Los resultados nos permiten establecer que MEE aborda con éxito el desafío de disminuir la segregación In en la superficie de los QWs de $In_xGa_{1-x}N/GaN$ en fase metaestable y de mejorar la calidad de la interfase. Estas ventajas conducen al bajo contenido de imperfecciones interfaciales, lo cual es deseable para aplicaciones optoelectrónicas [115].

En la Fig. 4.16 (a) y (b), se presentan los espectros de SIMS correspondiente a la muestra I y II crecidas por MBE. Se observa la distribución de los elementos como es el In, Ga y N con las curvas roja, azul y verde, respectivamente; así como el número de pozos crecidos en cada muestra (curva roja del In). Para estas muestras no se evaluó el efecto de segregación debido a la rugosidad en la superficie de las muestras derivada del proceso de síntesis.

Tabla 4.3: Concentración de In obtenida por SIMS y PL en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MEE (muestra V) y MBE Convencional (muestra III), los cuáles se observan en la Fig. 4.14 (a) y (b).

	Temp crecimiento (°C)	SIMS Concentración de In (10^{22} atm/cm ³)	SIMS Fracción molar de In (x)	PL (x)
Método MEE				
QW ₁	515	0.74	0.18	0.19
QW ₂	550	0.23	0.05	0.06
Método convencional MBE				
QW ₁	605	1.13	0.28	0.28
QW ₂	620	0.67	0.16	0.18
QW ₃	650	0.20	0.05	0.05

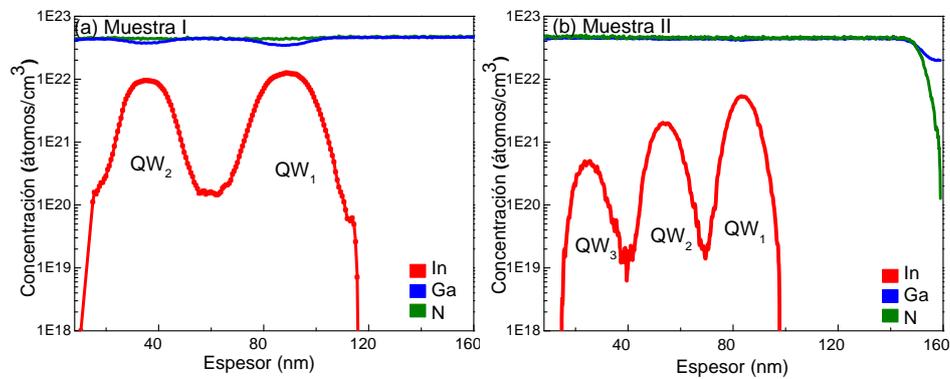


Figura 4.16: Perfil de profundidad de In con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional.

En las Fig. 4.17 (a)-(b) se presentan los perfiles de profundidad con SIMS de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MEE. En estos espectros se observan los elementos de interés In, Ga y N con las curvas en color rojo, azul y verde, respectivamente; así como la formación de dos y tres QWs para las muestras crecidas. Con este método de crecimiento se obtuvieron concentraciones de In en los pozos desde 4 hasta 26 % correspondientes a emisiones en longitudes de onda de 406- 535 nm (violeta a verde).

Finalmente se analizó una última serie de muestras (IV-VI crecidas por MBE), la diferencia entre estas muestras y la serie de muestras crecidas también por MBE (I-III) consistió en mantener constante la temperatura de crecimiento, mientras que la temperatura de In (BEP_{In}) se varió en cada QW, tal como se aprecia en la Tabla 4.2. Del mismo modo en que se analizaron las muestras anteriores, los perfiles de profundidad, indican la formación de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable (curva en color rojo), se observan los elementos de la barrera como son el Ga y el N, curva azul y verde. En la Tabla 4.4 se pueden observar las

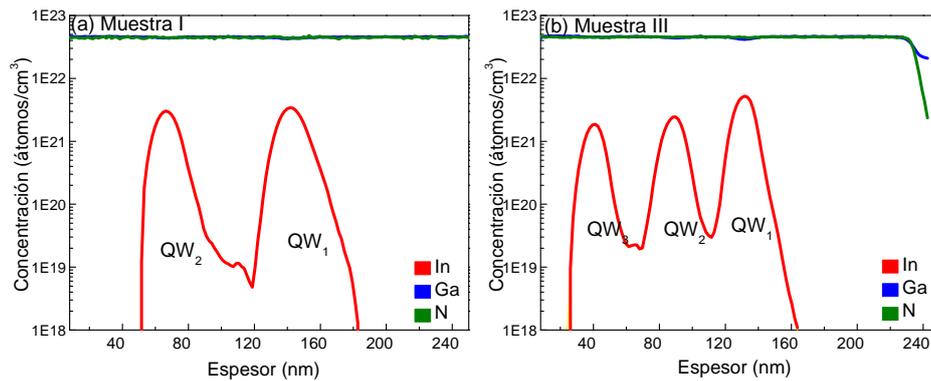


Figura 4.17: Perfil de profundidad de In obtenidos con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE para las muestras I y III.

concentraciones de In de cada QW obtenida por SIMS.

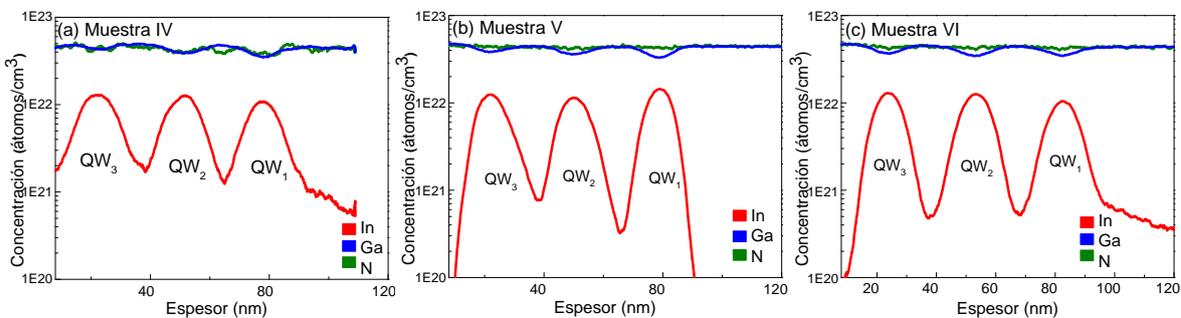


Figura 4.18: Perfil de profundidad de In obtenido con SIMS de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE.

Los QWs que se aprecian en los perfiles de concentración tienen espesores de ~ 10 nm (Fig. 4.18 (a)-(c)). Estos espesores también fueron congruentes con los espesores de las muestras III y V (Fig. 4.14 (a) y (b)), así como con los parámetros nominales de crecimiento. Sin embargo, cabe resaltar que para los cálculos teóricos, en donde se determinó la energía de los niveles en el pozo cuántico cuadrado, uno de los parámetros fundamentales fue el espesor del QW. Y para esta última serie de crecimientos (IV-VI), mas que un valor fijo del ancho del pozo empleado en el cálculo de energías del pozo, se empleó el perfil de SIMS de cada QW. Así mismo, para estas últimas muestras no se analizó la segregación de In en la superficie de los QWs debido a la rugosidad que presentan las muestras.

Apartir de los espectros de SIMS, se obtuvo la concentración ($\text{átomos}/\text{cm}^3$) de In y mediante una relación la fracción molar de In. En esta última serie la variación en la concentración de In no es muy notable como en las muestras anteriores analizadas, debido a que se tomó como referencia el flujo de In de la muestra III (MBE), donde el pozo cuántico emite en 2.28 eV y corresponde a la emisión en el verde del espectro visible (543 nm). Cumpliendo

Tabla 4.4: Concentración de In obtenida por SIMS para los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional, los cuales se observan en la Fig. 4.18 (a), (b) y (c) correspondientes a las muestras IV-VI.

Muestra	QW	Método convencional MBE	
		SIMS Concentración de In (10^{22} atm/cm ³)	SIMS Fracción molar de In (x)
IV	1	1.07	0.25
	2	1.27	0.29
	3	1.28	0.29
V	1	1.43	0.33
	2	1.14	0.26
	3	1.24	0.28
VI	1	1.04	0.24
	2	1.25	0.29
	3	1.28	0.29

con el objetivo inicial de estas muestras, el cual consistió en obtener la emisión en el verde para cada uno de los tres QWs, debido a esto la variación de flujo de In para las tres muestras fue similar. Al obtener los resultados del LE y TE para cada QW de estas últimas muestras (MBE), encontramos efectos de rugosidad en las muestras (Ec. (2.5)), donde los efectos de segregación no son muy perceptibles. Particularmente en estas muestras el contenido de In es mayor (para una emisión en el verde), en principio los efectos de rugosidad se vuelven más notables debido a la tensión generada por la incorporación de In en la red. En MBE convencional se necesitan altas temperaturas para aumentar la longitud de difusión de los adatomos. Sin embargo, es más probable que estas temperaturas conduzcan a efectos de disociación de In (la temperatura de crecimiento de las barreras de GaN es la misma empleada en la serie I-III). En la Tabla 4.4 se observan valores en la concentración de SIMS, correspondientes a una emisión en una longitud de onda de (497 – 570) nm.

En la siguiente sección se evaluó la formación de los QWs de cada muestra, así como las energías de enlace correspondientes a cada elemento, In, Ga y N presente en los QWS.

4.4.2. Análisis por XPS de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Los estudios de XPS proporcionaron información sobre la disposición atómica estable de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. En la Fig. 4.19 (a)-(c), se muestran los espectros XPS de los niveles centrales de Ga 3d, In 3d y N 1s con su división característica espín-órbita para el QW₁ de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de la muestra V (el SIMS de este QW se muestra en

la Fig. 4.14 (a)) crecido por MEE. Las Fig. 4.19 (d)-(f) presenta los espectros XPS de QW₁ de la muestra III (el SIMS se observa en la Fig. 4.14 (b)) crecido por MBE. Los espectros de Ga 3d, In 3d y N 1s se descomponen en componentes correspondientes a los enlaces químicos de Ga–N e In–N, mientras que Ga(In) elemental y Ga–O (In–O) no están presentes. Por lo tanto, los enlaces Ga–N e In–N deben provenir de átomos de Ga (In) en sitios de cationes y átomos de N en sitios de aniones en la estructura cúbica. Determinamos las energías de enlace a partir de los espectros XPS de los elementos atómicos. Para ajustar el de pico XPS del doblete de In 3d (In 3d_{5/2} e In 3d_{3/2}) y Ga 3d (Ga 3d_{5/2} y Ga 3d_{3/2}), la relación de área de los dos picos es Area[M 3d_{3/2}]:Area[M 3d_{5/2}]=2:3, con M=In y Ga [116]. Mientras que la división espín-órbita es $\Delta M 3d = M 3d_{3/2} - M 3d_{5/2}$, que depende de la fuerza del acoplamiento espín-órbita. El espectro XPS ajustado para el nivel In 3d muestra un doblete asociado al In–N, como se ve en la Fig.4.19 (a) para QW₁ de MEE. Este doblete muestra los componentes In 3d_{5/2} e In 3d_{3/2} en las energías de enlace de 444.68 y 452.51 eV, respectivamente, con una separación de energía de $\Delta In 3d = 3d_{3/2} - 3d_{5/2} = 7.83$ eV [117, 118, 119].

En contraste, el espectro XPS de In 3d para el QW₁ de MBE convencional presenta el doblete en 444.58 y 452.44 eV, como se observa en la Fig. 4.19 (d). El espectro XPS para el estado Ga 3d en la Fig. 4.19 (b) de MEE evidencia un pico correspondiente al enlace Ga–N. En este caso, las energías de enlace de los componentes Ga 3d_{5/2} y Ga 3d_{3/2} tienen lugar en 20.03 y 20.53 eV, con una separación de $\Delta Ga 3d = 3d_{3/2} - 3d_{5/2} = 0.50$ eV [117, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126]. Para MBE convencional, las dos componentes están en 19.87 y 20.35 eV, como se muestra en la Fig. 4.19 (e). Se aprecia un ligero cambio en las energías de enlace de In 3d y Ga 3d para el QW₁ crecido por los dos métodos debido a los cambios en el entorno químico, lo que evidencia que el QW₁ crecido por MEE tiene un contenido In más bajo en comparación con el QW₁ crecido por MBE convencional, como lo muestra SIMS en la tabla 4.3. Con respecto al estado N 1s para MEE, la Fig. 4.19 (c) muestra un espectro que puede desconvolucionarse mediante tres picos correspondientes a enlaces de In–N y Ga–N y el tercero a la transición Auger de Ga. La energía de enlace de Ga–N es 397.10 eV, mientras que la de In–N es 396.39 eV [117, 118, 125, 127, 128], el ancho medio a la altura máxima (FWHM) para cada uno es 1.7 eV. La señal de Ga Auger está en 394.90 eV [124, 129] con un FWHM de 2.4 eV. Para MBE convencional en la Fig. 4.19 (f), los picos están asociados con los enlaces de Ga–N e In–N en 397.00 y 396.40 eV respectivamente, con un FWHM para cada uno de 1.9 eV. La transición Ga Auger presenta la misma posición de energía de

enlace y FWHM que en MEE, como se muestra en la Tabla 4.5.

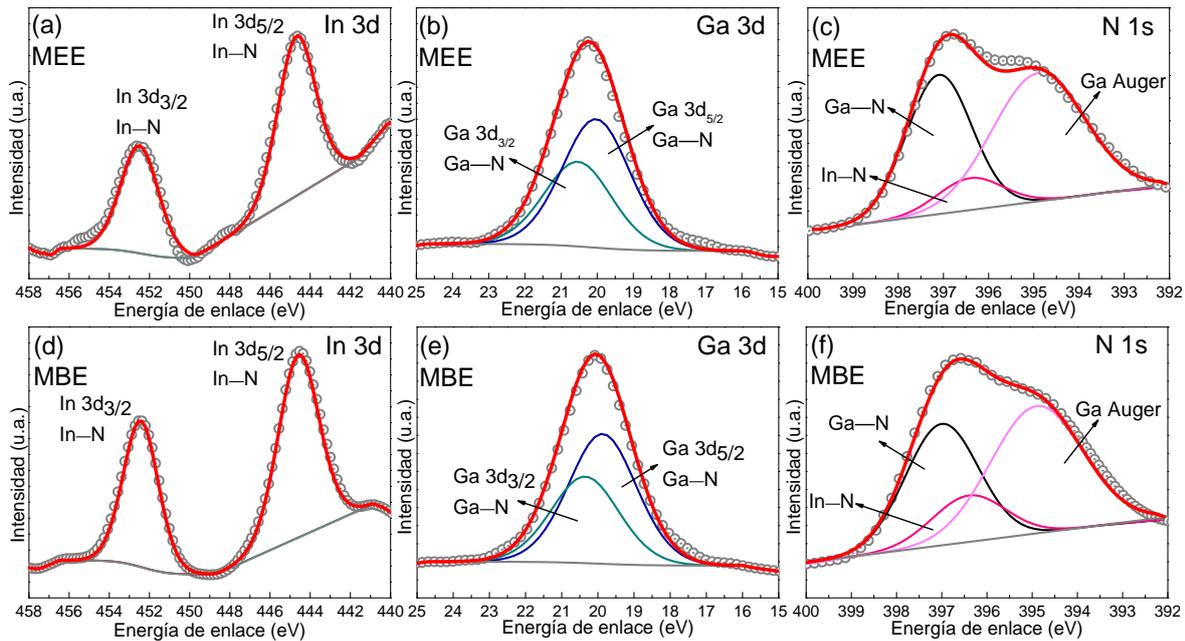


Figura 4.19: Espectros XPS de In 3d (a) y (d), Ga 3d (b) y (e), y N 1s (c) y (f) de QW_1 crecido por MEE y MBE convencional.

Además, la Fig. 4.20 (a)-(c) presenta los perfiles de profundidad de XPS de los niveles centrales de In 3d y Ga 3d para los QWs crecidos por MEE de la muestra V (se muestra SIMS de estos QWs en la Fig. 4.14 (a)). Estos espectros muestran las energías de enlace de dos QWs, las barreras de GaN y una capa amortiguadora de GaAs.

La Fig. 4.20 (d)-(f) muestra los perfiles XPS de los tres QW crecidos por MBE convencional de la muestra III (cuyo perfil SIMS se encuentra en la Fig. 4.14 (b)). El perfil de In en los dos métodos de crecimiento (Fig. 4.20 (b) y (e)) revela algunos cambios de las energías de enlace en los QWs y una disminución de la FWHM a medida que los pozos se acercan a la superficie. Para MEE, el QW_1 muestra los componentes In 3d_{5/2} e In 3d_{3/2} con energías de enlace de 444.68 y 452.51 eV con un FWHM para cada uno de 2.32 eV. El doblete para el QW_2 está en 444.82 y 452.74 eV con un FWHM de 2.11 eV. Para MBE convencional, el doblete para In 3d del QW_1 está en 444.58 y 452.44 eV con un FWHM para cada uno de 2.33 eV. En el QW_2 las señales están en 444.72 y 452.58 eV con un FWHM de 2.11 eV, y para el QW_3 en 444.82 y 452.81 eV con un FWHM de 1.86 eV. Las ligeras variaciones de las energías de enlace a medida que los pozos se acercan a la superficie en los dos métodos de crecimiento indican cambios en el entorno químico debido a la disminución del contenido de In en los QWs cúbicos de $In_xGa_{1-x}N$ QWs (ver Tabla 4.3).

Tabla 4.5: Parámetros de ajuste para In 3d, Ga 3d, y N 1s de los espectros de XPS del QW₁ de In_xGa_{1-x}N (Fig.4.19).

	In 3d		Ga 3d		N 1s		
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	In – N	Ga – N	Ga – Auger
Método MEE							
Centro del pico (eV)	444.68	452.51	20.53	20.03	396.41	397.10	394.90
FWHM (eV)	2.32	2.32	2.30	2.30	1.70	1.70	2.40
^a Relación del área	1.0	0.67	1.0	0.66			
^b ΔM 3d (eV)	7.83		0.50				
Método Convencional MBE							
Centro del pico (eV)	444.58	452.44	19.87	20.35	396.40	397.00	394.90
FWHM (eV)	2.33	2.33	2.30	2.30	1.90	1.90	2.40
^a Relación del área	1.0	0.67	1.0	0.67			
^b ΔM 3d (eV)	7.86		0.48				

^a Relación del área=Área[M 3d_{3/2}]:Área[M 3d_{5/2}]=2:3 con M=In, Ga,

^b ΔM 3d=M 3d_{3/2}-M 3d_{5/2}

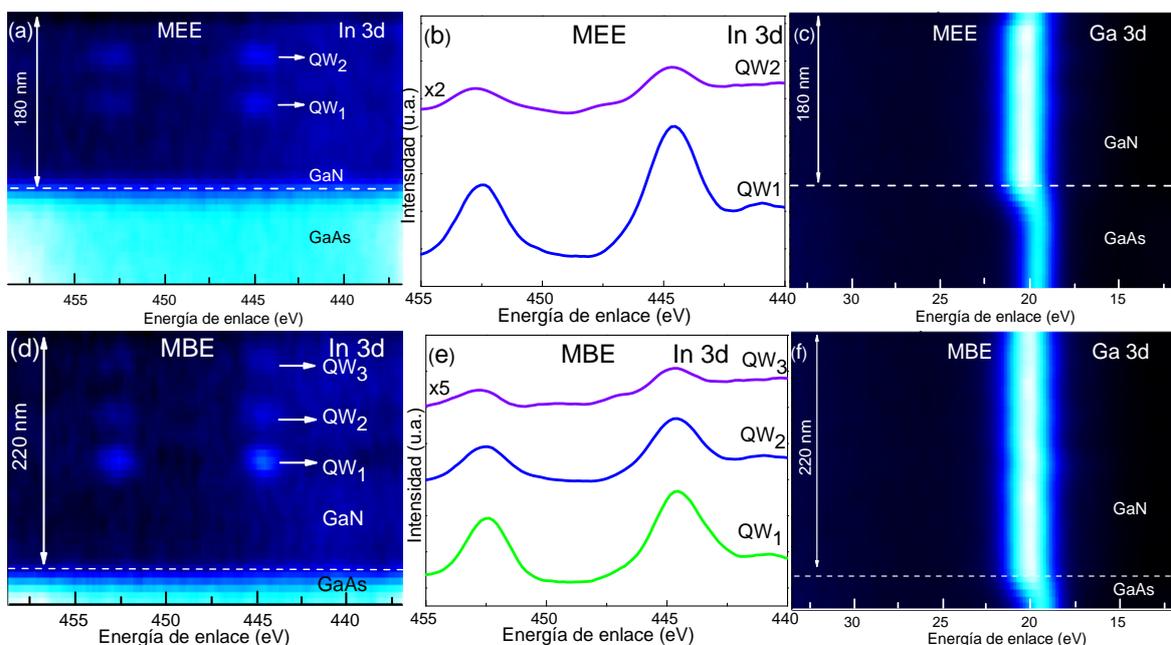


Figura 4.20: Perfiles de profundidad de XPS para In 3d y Ga 3d de los QWs crecidos por MEE (a-c) y por MBE convencional (d-f), cuyos perfiles de profundidad SIMS se muestran en la Fig. 4.14.

La disminución de los FWHM en XPS a medida que los pozos se acercan a la superficie está relacionada con la disminución del contenido de In, ya que en este caso se presenta un menor cambio de estado químico entre la barrera de GaN y el QW. En los perfiles Ga 3d de la Fig.4.20 (c) y (f), notamos una diferencia entre las energías de enlace del Ga–As de la capa amortiguadora y el Ga –N capa, esta última ubicada a mayor energía de enlace. Las energías de enlace para los componentes Ga 3d_{5/2} y Ga 3d_{3/2} del enlace Ga – As son de 19.86

Tabla 4.6: Parámetros de ajuste de In 3d. Espectros de XPS de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional (Muestras IV-VI).

Método convencional MBE								
Muestra	QW	Centro del pico (eV)		FWHM (eV)		^a Relación de área		^b $\Delta\text{M } 3d$ (eV)
		(5/2)	(3/2)	(5/2)	(3/2)	(5/2)	(3/2)	
IV	1	443.80	451.65	2.06	2.06	1.00	0.74	7.85
	2	443.78	451.62	2.00	2.00	1.00	0.75	7.84
	3	443.78	451.59	2.00	2.00	1.00	0.75	7.81
V	1	443.78	451.62	2.00	2.06	1.00	0.76	7.84
	2	443.75	451.59	1.94	2.06	1.00	0.81	7.84
	3	443.69	451.56	2.11	2.12	1.00	0.75	7.87
VI	1	444.10	451.94	1.98	2.15	1.00	0.83	7.84
	2	443.72	451.50	2.18	2.06	1.00	0.70	7.78
	3	443.75	451.56	2.11	2.04	1.00	0.74	7.81

^a Relación del área=Área[$\text{M } 3d_{3/2}$]:Área[$\text{M } 3d_{5/2}$]=2:3 con M=In, Ga,

^b $\Delta\text{M } 3d=\text{M } 3d_{3/2}-\text{M } 3d_{5/2}$

y 19.3 eV, respectivamente, de acuerdo con los medidos para el doblete correspondiente en el sustrato GaAs (100). Los resultados de XPS permitieron identificar los enlaces químicos presentes en cada QW, que corresponden a In–N y Ga–N, y a sus respectivas energías de enlace a través de niveles de Ga 3d, In 3d y N 1s para ambos métodos de crecimiento. Del mismo modo, los ligeros cambios en las energías de enlace de Ga 3d, In 3d y N 1s se debieron a las variaciones en el entorno químico por los diferentes contenidos de In de cada QW. Además, las ligeras variaciones del FWHM estaban relacionadas con la calidad cristalina de los QWs.

Para las muestras IV-VI crecidas por MBE en la Fig. 4.21 (a), (c) y (e) se presentan los perfiles de profundidad de XPS de los niveles centrales de In 3d con su división característica espín-orbita para los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable (SIMS de estos QWs se presentan en la Fig. 4.18 (a)-(c)) crecido por MBE. Los spots brillantes, se posicionan cada uno en la energía de enlace característico de In $3d_{5/2}$ y In $3d_{3/2}$. Se observan los tres dobletes (curvas en color verde) correspondientes al QW₁, QW₂ y QW₃. Estos perfiles de In revelan algunos cambios en las energías de enlace en los QWs (Tabla 4.6).

También podemos apreciar que el FWHM para todas las muestras oscila alrededor de ~ 2.00 eV. Estos análisis de XPS proporcionaron información sobre la disposición atómica estable de los elementos en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable.

El espectro XPS de la Fig. 4.21 ajustado para el nivel In 3d muestra un doblete asociado con In–N. Estos dobletes presentan las componentes de In 3d_{5/2} y In 3d_{3/2}. Para la muestra IV, el QW₁ se determinaron las energías de enlace 443.8 y 451.65 eV, respectivamente, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 3d_{3/2} - 3d_{5/2} = 7.85$ eV [117, 118, 119]. Mientras que para el QW₂, el espectro XPS de In 3d presenta el doblete en 443.78 y 451.62 eV, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.84$ eV. Para el QW₃, el espectro de In 3d se obtuvieron energías de enlace en 443.78 y 451.59 eV con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.81$ eV. La muestra V, presentó energías de enlace en 443.78 y 451.6 eV para In 3d_{5/2} y In 3d_{3/2}, respectivamente, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 3d_{3/2} - 3d_{5/2} = 7.84$ eV. Mientras que para el QW₂, el espectro XPS de In 3d el doblete se observó en 443.75 y 451.59 eV, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.84$ eV. En el QW₃, el espectro XPS de In 3d el doblete se obtuvo en 443.69 y 451.56 eV con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.87$ eV. Finalmente, para la muestra VI, las energías de enlace se determinaron en 444.1 y 451.94 eV para In 3d_{5/2} y In 3d_{3/2}, respectivamente, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 3d_{3/2} - 3d_{5/2} = 7.84$ eV [117, 118, 119]. Mientras que para el QW₂, el espectro XPS de In 3d presentó el doblete en 443.72 y 451.5 eV, con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.78$ eV. En el QW₃, el espectro de In 3d el doblete se obtuvo en 443.75 y 451.56 eV con una separación de energía de $\Delta\text{In 3d} = 7.81$ eV. Se aprecia un ligero cambio en las energías de enlace de In 3d para la muestra V en comparación con las muestras IV y VI con un flujo de In menor, como lo muestra SIMS en la Tabla 4.4.

En la siguiente sección se muestran estudios de propiedades ópticas, mediante los cuales se determinó la energía para el primer estado del QW correspondientes a la fracción molar de In (x) obtenida por SIMS.

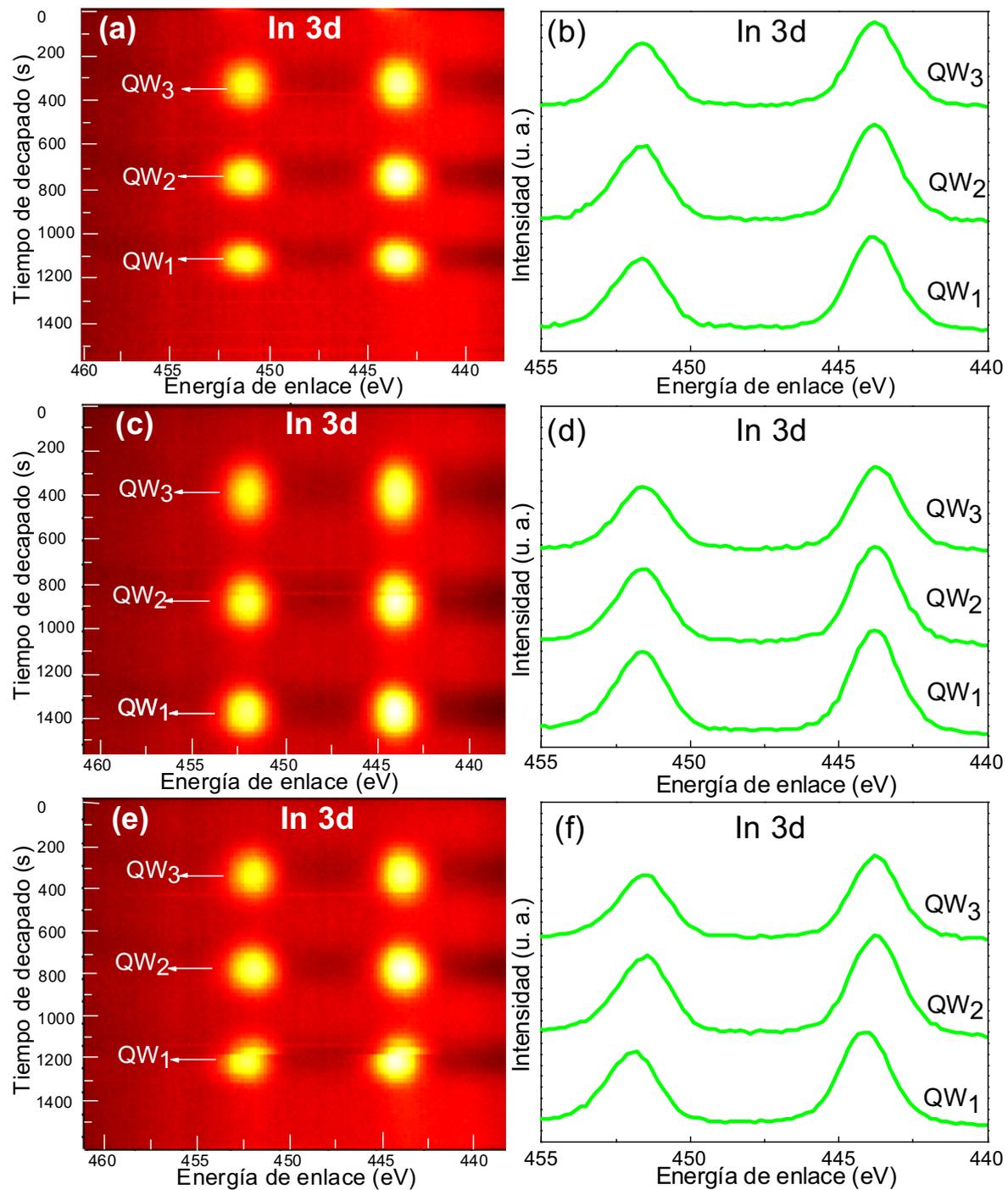


Figura 4.21: Perfil de profundidad de In medido con XPS de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional de las muestras IV-VI.

4.5. Caracterización de propiedades ópticas de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

4.5.1. Análisis por PL y PR de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

El análisis de las propiedades ópticas de los QWs para las muestras V y III (MEE y MBE, respectivamente) se realizó mediante técnicas de PL y PR. Se muestra que las propiedades ópticas de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable dependen del control y ajuste del contenido de In en los pozos a través de la temperatura de crecimiento. Este análisis también proporciona información sobre el mecanismo de incorporación de In en los dos métodos de crecimiento. La Fig. 4.22 (a) y (b) muestra los espectros PL y PR (20 K) de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE (muestra III) y MBE convencional (muestra V). Los perfiles SIMS de estos QWs se muestran en la figura 4.14 (a) y (b).

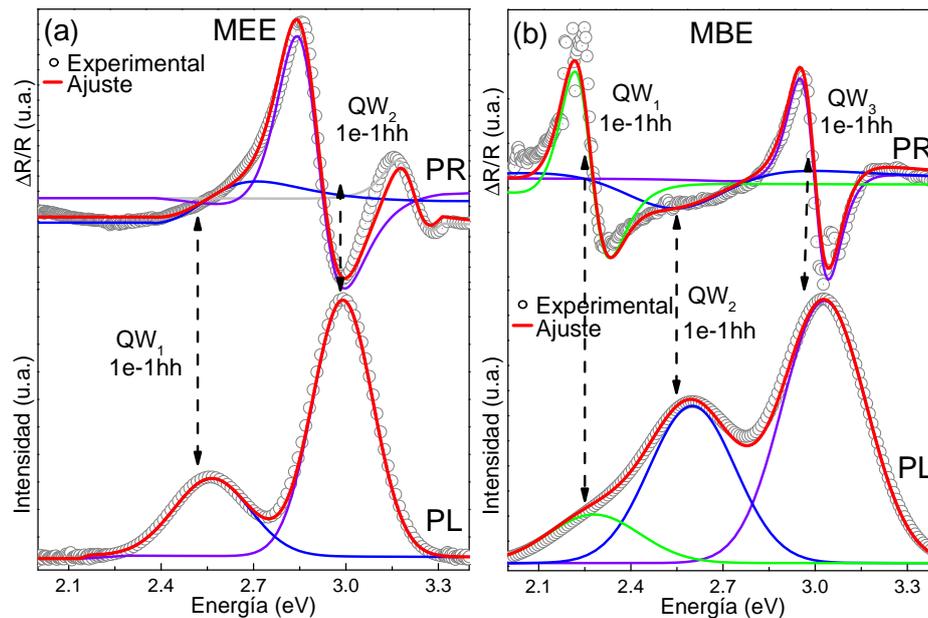


Figura 4.22: Espectros de PL y PR medidos a 20 K de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por (a) MEE de la muestra V y (b) MBE convencional de la muestra III.

Es importante señalar que existe una buena concordancia entre las curvas de ajuste PR y PL. La fracción molar de In obtenida por PL y SIMS, y la temperatura de crecimiento de los QWs se pueden ver en la Tabla 4.3. En el espectro de PL de MEE, notamos dos emisiones excitónicas (1e-1hh) en $E_{\text{QW1}} = 2.56$ y $E_{\text{QW2}} = 2.99$ eV con FWHM de 0.29 y 0.23 eV, respectivamente. En MBE convencional, observamos tres transiciones por PL en $E_{\text{QW1}} =$

2.28, $E_{QW2} = 2.6$ y $E_{QW3} = 3.03$ eV con FWHM de 0.35, 0.33 y 0.32 eV, respectivamente. El FWHM de PL en los QWs aumenta con la fracción molar In (x), y por lo tanto, con la disminución de la temperatura de crecimiento en ambos métodos.

Sin embargo, para los QWs crecidos por MEE, se obtuvo un FWHM por PL más pequeño en las transiciones excitónicas, lo que indica una calidad cristalina más alta de los QWs crecidos por este método en comparación con los crecidos por MBE convencional, como lo muestra el FWHM de XPS. En el espectro de PR para los QWs crecidos por MEE (Fig. 4.22(a)), notamos que la transición en $E_{QW2} = 2.95$ eV es claramente observada, mientras que $E_{QW1} = 2.53$ eV es más difícil de identificar debido a su amplio ancho de línea. Sin embargo, esta segunda transición es necesaria para obtener un ajuste adecuado (curva de ajuste roja) para los datos experimentales. En el espectro PR de los QWs crecidos por MBE convencional (Fig. 4.22 (b)), las transiciones de energía más alta y más baja se reconocen claramente, mientras que la transición media del QW en $E_{QW2} = 2.6$ eV es difícil de identificar dado su amplio ancho de línea. Esto podría deberse a la presencia de transiciones excitadas en el QW que PR puede medir [130, 131, 132].

En las dos muestras de la Fig. 4.22 (a) y (b) la curva en color rojo representa la convolución de los ajustes gaussianos realizados al deconvolucionar las curvas experimentales, mientras que la curva experimental, esta representada por círculos grises. En el caso de las emisiones excitónicas de los QWs, se encuentran representados por el color de la curva donde están emitiendo.

Las mediciones de PR de las muestras MEE y MBE se realizaron en el límite de campo bajo; la función ($\Delta R/R$) observada experimentalmente está relacionada con los cambios inducidos por la perturbación en la función dieléctrica compleja. Para estados ligados como excitones o estados confinados de los QWs, la forma de la línea del espectro PR ($\Delta R/R$) se ajustó de acuerdo con la línea Aspnes [85] como se describió en la sección 2. Se ajustó el espectro derivado de las mediciones de PR, en donde se observan las energías de los puntos críticos correspondientes a las emisiones excitónicas de los QWs.

La gráfica con los espectros de PR y PL para la muestra MEE se aprecian en la Fig. 4.22 (a), esta gráfica indica que por ambas técnicas ópticas se determinaron las emisiones excitónicas correspondientes al primer nivel de energía de los QWs, 1e-1hh (PR parte superior y PL parte inferior de cada gráfica). Con la curva en color rojo se indica la envolvente derivada de la suma de los ajustes, en esferas grises se indica la medición experimental pa-

ra cada técnica. Con colores violeta, azul y verde se representan las longitudes de onda en donde esta emitiendo cada QW.

Así mismo se realizaron mediciones de PL a 20 K de otras muestras correspondientes a los dos métodos de crecimiento. Por ejemplo, en la Fig. 4.23 (a)-(b) se observan dos espectros de PL de la muestra I y II crecidas por MBE. La muestra I (Fig. 4.23 (a)) esta formada por dos QWs, la curva en color verde representa la emisión excitónica para cada QW, así como la participación del c-GaN con curvas en color gris. Estas energías se centran en los picos 2.30 eV y 2.41 eV con FWHMs de 0.26 y 0.23 eV, respectivamente. Para la muestra II (Fig. 4.23 (b)) se observan tres emisiones excitónicas en 2.80, 2.94 y 3.07 eV, que corresponden a emisiones en longitudes de onda en 442 – 404 nm (azul-violeta).

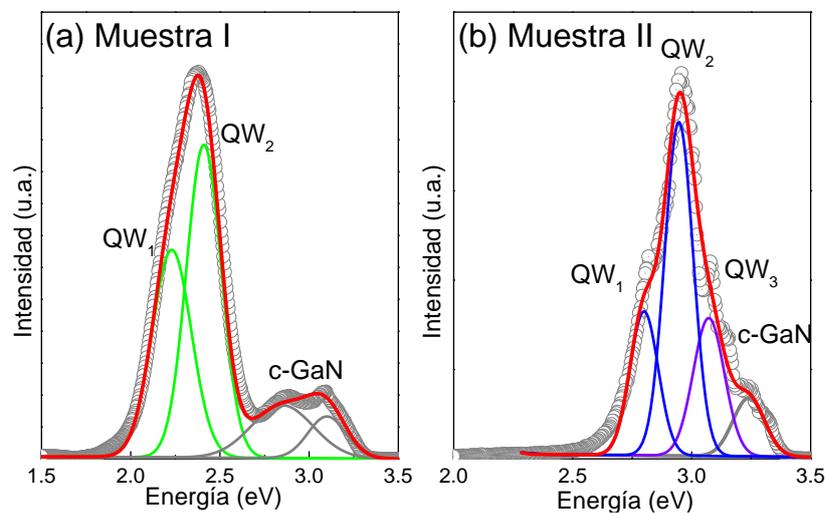


Figura 4.23: Espectros de PL de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional, (a) muestra I y (b) muestras II.

En la Fig. 4.24 (a)-(d) se observan los espectros de PL de las muestras I-IV crecidas por MEE. Estos espectros muestran emisiones excitónicas de los QWs en longitudes de onda de 574 – 401 nm (violeta-amarillo). Los FWHMs de estas estructuras van desde los 0.24 hasta los 0.42 eV, aunque estas muestras tienen FWHM mayores que en MBE, se logran apreciar emisiones bien definidas para los QWs.

También se realizaron mediciones a temperatura ambiente (TA) para la serie de muestras crecidas por MBE (IV-VI), Fig. 4.25 (a)-(c).

Los espectros obtenidos por PL, evidenciaron la presencia de emisiones excitónicas (1e-1hh) para cada QW de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE convencional. Para la muestra IV, la energía del primer estado en los tres QWs crecidos es la misma como se esperaba, ya que los tres pozos fueron sintetizados con los mismos parámetros de crecimiento

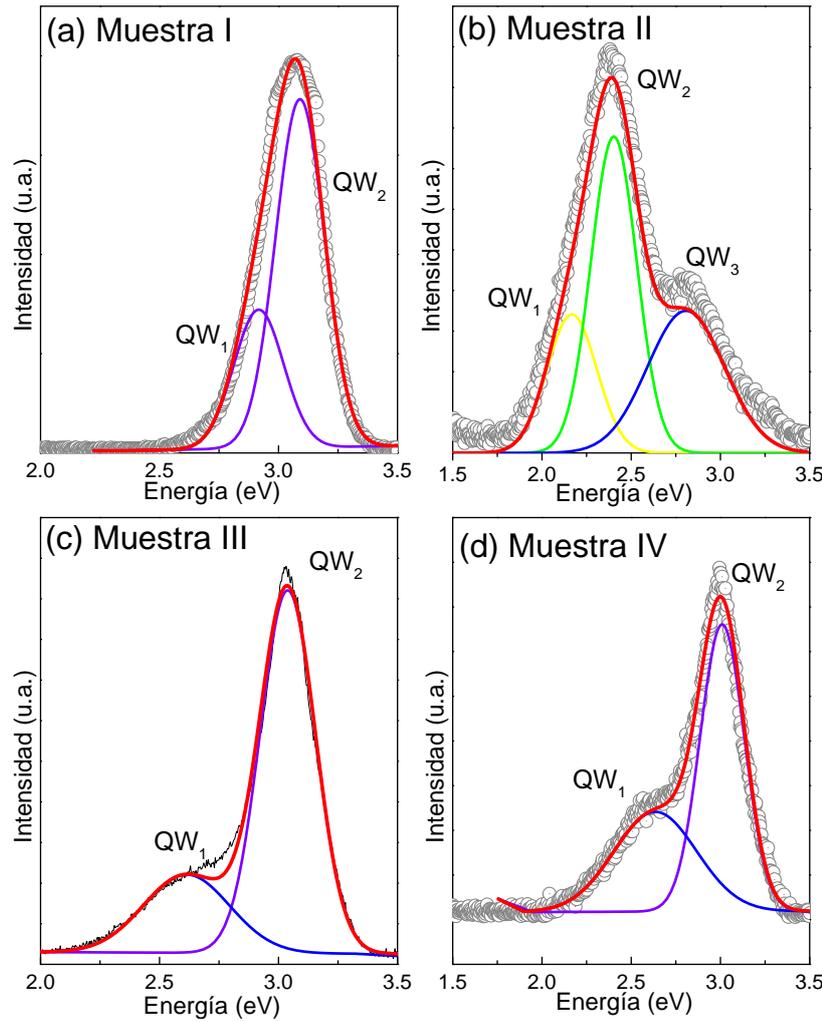


Figura 4.24: (a-d) Espectros de PL de QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MEE, muestras I-IV.

y se determinó en 2.23 eV con un FWHM de 0.28 eV. La muestra V presenta energías excitónicas en $\text{QW}_1=2.16$ eV con un FWHM de 0.20 eV, mientras que para el QW_2 y QW_3 fue de 2.29 eV con FWHM de 0.22 eV. Finalmente, para la muestra VI, las energías excitónicas se encuentran en $\text{QW}_1=2.26$ eV con un FWHM de 0.26 eV y para el QW_2 y QW_3 la energía fue de 2.20 eV con FWHM de 0.28 eV. Los FWHM de PL en los QWs se mantienen en promedio por debajo de 0.3 eV. Así mismo, para las tres muestras se determinó un pico en 2.55, 2.50 y 2.52 eV (curva en color negro) con FWHMs de 0.32, 0.26 y 0.32 eV para la muestra IV, V y VI, respectivamente. Esta emisión se considera como un defecto nativo del GaN cúbico o GaN hexagonal sin dopar [133, 134].

La Tabla 4.7 presenta las energías obtenidas por PL. Estas energías se encuentran en función del contenido de In (x) (Ver Tabla 4.4). Se observa que existe una buena concordancia en los valores reportados de energía con respecto al contenido de In (x).

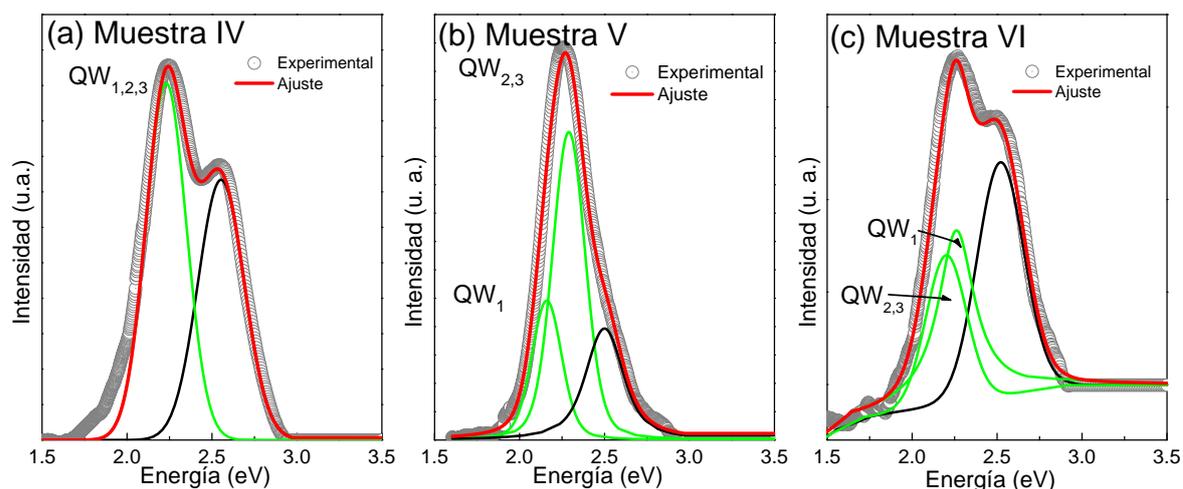


Figura 4.25: Espectros de PL de las muestras (a)IV, (b)V y (c)VI a TA de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable crecidos por MBE.

Tabla 4.7: Energías obtenidas en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional por medio de PL.

Método convencional MBE		
Muestra	QW	PL
		Energía del primer estado (eV)
IV	1	2.23
	2	2.23
	3	2.23
V	1	2.16
	2	2.29
	3	2.29
VI	1	2.26
	2	2.20
	3	2.20

Finalmente, en la siguiente sección se aprecian los resultados derivados de los cálculos teóricos (método gráfico y método matricial), mismos que contrastan con las energías obtenidas por mediciones ópticas como PL y PR.

4.5.2. Resultados teóricos de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Para entender mejor las transiciones ópticas de los QWs, se desarrollaron cálculos teóricos, a través de dos modelos matemáticos (método gráfico, para el pozo cuadrado finito y método matricial para la ecuación de Schrödinger discretizada). Para las muestras III y V (crecidas por MBE y MEE, respectivamente), las cuales fueron evaluadas por diferentes

técnicas. Para el análisis óptico, mediante PR y PL se identificaron los niveles energéticos del primer estado de cada uno de los QWs. Estos resultados fueron contrastados con cálculos teóricos por medio del modelo del pozo cuadrado, en donde tanto los primeros niveles de energía como el contenido de In fue determinado. La estructura de bandas de la Fig. 4.26 (a) muestra el nivel de energía del estado fundamental para el electrón ($1e$) en la banda de conducción y el hueco pesado ($1hh$) en la banda de valencia en un pozo Tipo-I de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN. Los cálculos para obtener las energías del estado fundamental correspondientes a las transiciones excitónicas del QW, se describen en el capítulo 3 [17, 87].

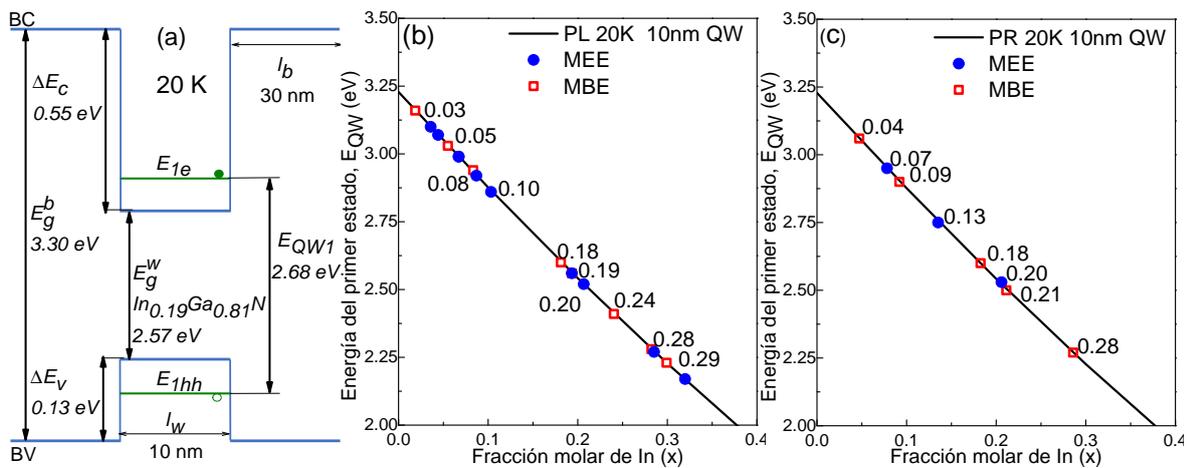


Figura 4.26: (a) Diagrama esquemático del QW de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable que muestra las energías de confinamiento de electrones y huecos, en donde $E_{QW} = E_g + E_{1e} + E_{1hh} - E_b$. Mediciones de PL (b) y PR (c) de las transiciones excitónicas a baja temperatura (20 K) de QWs crecidos por MEE y MBE convencional. Los círculos sólidos azules y los cuadrados abiertos rojos representan el MEE y el MBE convencional, respectivamente. Las curvas grises sólidas representan los cálculos teóricos de las transiciones de los QWs en función de la fracción molar In (x).

Las energías de transición PL y PR medidas para los QWs crecidos por ambos métodos se muestran en la Fig. 4.26 (b) y (c) en función de la fracción molar de In. La variación de la fracción molar de In se debe a la diferente temperatura de crecimiento de cada QW. Existe una buena concordancia entre los resultados experimentales de PL y PR y los cálculos teóricos, evidenciando las transiciones excitónicas en los QWs cúbicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Se debe enfatizar que la fracción molar de In determinada por PL y PR está en muy buena correlación con las mediciones SIMS.

Como se mencionó anteriormente, la temperatura de crecimiento es uno de los parámetros más importantes que afectan la incorporación de In en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable y, por lo tanto, su tasa de desorción. De hecho, algunos autores han encontrado

que los átomos de In no se incorporan en el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [135] a temperaturas superiores a 660°C . Aquí, MEE para crecer QWs cúbicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ usa temperaturas de crecimiento de $500 - 560^\circ\text{C}$ en comparación con MBE convencional, que emplea temperaturas de $600 - 660^\circ\text{C}$. El efecto de la temperatura de crecimiento en la fracción molar de In y las emisiones excitónicas de los QWs se muestran en la Fig. 4.27 (a) y (b) para MEE y MBE convencional, respectivamente. Observamos que la fracción molar de In en los QWs es mayor a medida que disminuye la temperatura de crecimiento, lo que indica una incorporación mejorada de In para ambos métodos. El incremento en las temperaturas conduce a un aumento en la tasa de desorción ya que los átomos tienen un coeficiente de adherencia mucho más bajo en este caso. La incorporación de In en el ternario puede entenderse como una competencia del proceso de adsorción y desorción [129, 136]. Además, la Fig. 4.27 (a) and (b) también muestran el incremento proporcional en la energía de las emisiones excitónicas de los QWs con la temperatura de crecimiento.

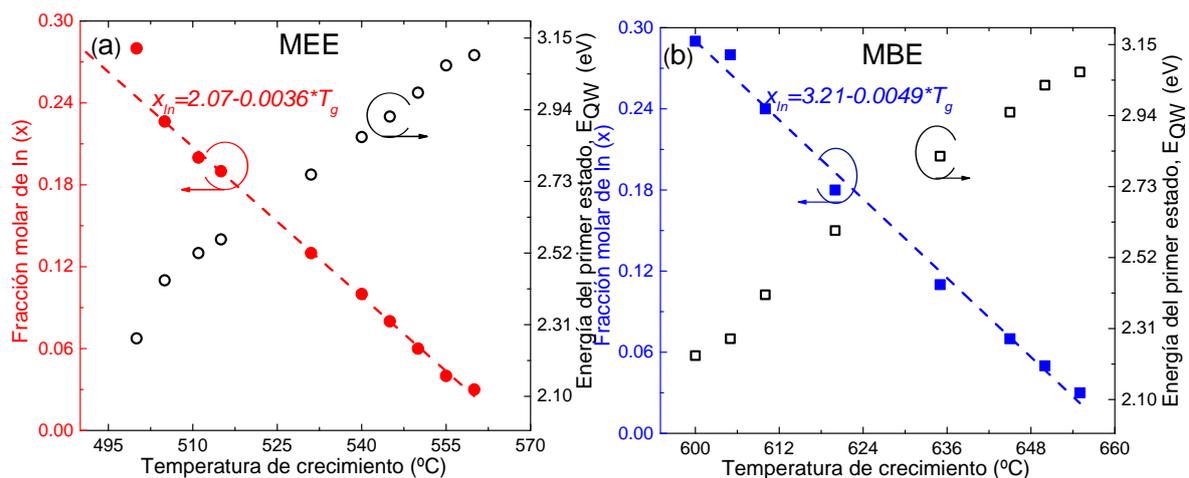


Figura 4.27: Dependencia de la temperatura de crecimiento de la fracción molar In (x) y la emisión excitónica de los QWs crecidos por MEE (a) y MBE convencional (b).

En la Tabla 4.8 se reportan los valores de las energías obtenidas por PL y el método matricial en donde se aprecia una buena concordancia entre estos valores. Así mismo se muestra la fracción molar de In (x) obtenido por SIMS y el método matricial.

Estos resultados indican valores iguales en el caso de la fracción molar de In, mientras que para los valores de energía, estos difieren, en principio se atribuyen a ligeras variaciones en el proceso de crecimiento, debido a que a medida que incrementa el número de pozos, la estructura va sufriendo una mayor tensión en la red. Cabe resaltar que este método emplea el espectro de profundidad derivado de la medición de sims y con ello obtener valores de

Tabla 4.8: Fracción molar de In por medio de SIMS y el método matricial, así como las energías del primer estado por medio de PL y cálculos teóricos (método matricial) en los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable crecidos por MBE Convencional para las muestras IV-VI (Fig. 4.18 (a), (b) y (c).)

Muestra	QW	Método convencional MBE			
		SIMS Fracción molar de In (x)	Mét. matricial (x)	PL Energía del primer estado (eV)	Mét. matricial (eV)
IV	1	0.25	0.25	2.23	2.36
	2	0.29	0.29	2.23	2.23
	3	0.29	0.29	2.23	2.21
V	1	0.33	0.33	2.16	2.12
	2	0.26	0.26	2.29	2.32
	3	0.28	0.28	2.29	2.25
VI	1	0.24	0.24	2.26	2.39
	2	0.29	0.29	2.20	2.24
	3	0.29	0.29	2.20	2.22

energías mas cercanas a una medición real. Con este método se puede precisar una región para la búsqueda de energía, debido a que el objetivo fue determinar la energía del primer estado en el potencial del pozo, es suficiente buscar de manera ascendente desde el fondo del potencial, hasta que el algoritmo de búsqueda encuentre la primera raíz.

Con los resultados previos, al realizar los crecimientos epitaxiales de c-GaN y el estudio de las mismas por medio de SIMS, se realizó la evaluación del proceso de crecimiento, derivado de ello se propusieron nuevos crecimientos. Con el análisis y evaluación de estas caracterizaciones estructurales y ópticas se logró la escritura de un trabajo referente a la conductividad térmica interfacial y la difusividad térmica utilizando la técnica de celda fotoacústica abierta (OPC) [4]. Se observó que la conductividad térmica interfacial aumenta con el aumento de la temperatura de nucleación.

Por medio de dos métodos de crecimiento MBE convencional y por primera vez reportado este método para crecer pozos cuánticos de la familia de los nitruros del grupo III-V se logró con éxito el crecimiento de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable con diferentes fracciones molares de In (x).

Se identificó el efecto de estos métodos de crecimiento (MBE convencional y MEE) en las propiedades químicas y ópticas de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable. El estudio también muestra como la temperatura de crecimiento afecta la incorporación de In en los QWs y como promueve la segregación de In a la superficie de los pozos. Se encontró

un incremento en la fracción molar de In en los QWs con la disminución de la temperatura de crecimiento para ambos métodos.

El método MEE muestra una forma eficiente de evitar la segregación a la superficie de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable, siendo además conveniente, ya que el parámetro principal de los crecimientos es la temperatura de crecimiento. Otros parámetros como el flujo de Ga y N se mantuvieron constantes en la serie de muestras (I-VI MBE) y (I-V MEE).

Para ambos métodos, los QWs cúbicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se crecieron a través de una variación bien controlada de la fracción molar In para obtener las transiciones excitónicas deseables de longitudes de onda entre 409 y 544 nm, que corresponden a emisiones en el violeta y verde. Estas transiciones se encontraron mediante mediciones de PL y PR y coincidieron bien con los cálculos teóricos de los QWs. Se observó un aumento en el FWHM de PL en las transiciones excitónicas con el incremento en la fracción molar In de los QWs crecidos con ambos métodos. Sin embargo, se observó un FWHM de PL más pequeño en los QWs crecidos por MEE.

Los resultados de XPS presentados aquí nos permitieron identificar los enlaces químicos presentes en cada QW, que corresponden a In–N y Ga–N, y a sus respectivas energías de enlace a través de niveles básicos de Ga 3d, In 3d y N 1s para ambos métodos de crecimiento. Del mismo modo, los ligeros cambios en las energías de enlace de Ga 3d, In 3d y N 1s se debieron a las variaciones en el entorno químico por los diferentes contenidos de In de cada QW. Además, las ligeras variaciones de XPS FWHM estaban relacionadas con la calidad cristalina de los QWs.

Se han crecido con éxito pozos cuánticos cúbicos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, utilizando MEE y MBE convencional con diferentes fracciones molares de In (x). Se identificó el efecto de dos métodos de crecimiento en las propiedades químicas y ópticas de los QWs. El estudio también muestra como la temperatura de crecimiento afecta la incorporación de In en los QWs y como promueve la segregación de In a la superficie de los pozos. Se encontró un incremento en la fracción molar de In en los QWs con la disminución de la temperatura de crecimiento para ambos métodos.

Conclusiones

En este trabajo de tesis se presentó el crecimiento de películas de GaN y de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable sobre sustratos de GaAs (100). Los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ fueron crecidos utilizando dos métodos, el método MBE convencional y el método novedoso identificado como Epitaxia por Migración Intensificada (MEE). Se estudió el efecto de los parámetros de crecimiento de los dos métodos sobre las propiedades ópticas, químicas y estructurales de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Se estudió uno de los principales problemas que tienen lugar durante el crecimiento epitaxial de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la segregación de In en la superficie de los pozos cuánticos. En este aspecto, por medio de la técnica de SIMS se estudió la segregación en las muestras crecidas por los métodos MBE y MEE, concluyendo que la segregación es un proceso térmicamente activado. El método MEE propuesto en este trabajo a temperaturas, aproximadamente 100°C más bajas que en MBE convencional, abordó con éxito el crecimiento de los QWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Además, para MEE, se presentó menos segregación de In en la superficie de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en comparación con el MBE convencional.

Para ambos métodos se encontró un incremento en la fracción molar (x) de In en los pozos cuánticos con la disminución de la temperatura de crecimiento. El método MEE propuesto en este trabajo, abordó con éxito el crecimiento de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en la fase metaestable. Con este método se lograron fracciones molares de In en los pozos cuánticos desde 5 % hasta 28 %, así como para el método MBE convencional. Estas fracciones molares fueron determinadas por medio de la técnica de SIMS y por medio de PL y PR mediante cálculos teóricos.

Para ambos métodos, los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con barreras de GaN en fase metaestable se crecieron a través de una variación controlada de la fracción molar de In (x)

para obtener las transiciones excitónicas deseables de longitudes de onda violeta hasta el verde. La emisión en el verde es 541 nm (esta emisión es característica de un alto contenido de In). Estas transiciones se encontraron mediante mediciones de PL y PR y coincidieron bien con los cálculos teóricos de los QWs. Se encontró un aumento en el FWHM de PL en las transiciones excitónicas con el incremento en la fracción molar In de los QWs crecidos con ambos métodos. Sin embargo, se observó un FWHM de PL más pequeño en los QWs crecidos por MEE.

La caracterización llevada a cabo de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en la fase metaestable de las técnicas químicas como SIMS y XPS, por medio de las técnicas estructurales como TEM y DRX y de las técnicas ópticas como PL Y PR, evidenciaron que se lograron obtener los parámetros óptimos para el crecimiento de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable. Los resultados de este trabajo demuestran que los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fase metaestable pueden mejorar potencialmente el rendimiento de dispositivos como los LEDs, incluso en longitudes de onda que corresponden al verde.

Apéndice. Difracción de Rayos X de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable

Ley de Bragg: $2d\sin\theta=n\lambda$

$\lambda(\text{nm})=0.1540$

$n=1$

$\theta(^{\circ})=20$ (c-GaN) con $h = 2, k = 0$ y $l = 0$. Ref. 00-052-0791

$d = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Tabla A.1: Difracción de los pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable con XRD para las muestras V-MEE y muestra III-MBE convencional, los cuáles se observan en la Fig. 4.10 (a) y (b).

	Parámetro de red tensionado (nm)	Distancia interplanar (nm)	$\theta=\sin^{-1}(n\lambda/2d)$ Centro del pozo (rad) ($^{\circ}$)	
Método MEE				
QW ₁	4.6528	2.3264	0.3374	38.6726
QW ₂	4.5280	2.2640	0.3471	39.7828
Método convencional MBE				
QW ₁	4.7488	2.3744	0.3303	37.8607
QW ₂	4.6336	2.3168	0.3389	38.8392
QW ₃	4.5280	2.2640	0.3471	39.7828

Apéndice. Programa en matlab R2021b para obtener las energías con el modelo gráfico y modelo matricial

MODELO GRÁFICO

```

lw=100; (ancho del pozo, Å)
xc_vec= xc:0.001:0.4;(concentracion del pozo)
long=length(xc_vec);
vE=ones(long,1);
vExc=ones(long,1);
exciton = ones(long,1);
**Aquí se calculan los valores de los potenciales y las masas efectivas
for i=1:long
xc=xc_vec(i);
Vel,Vlh,Vhh,gaphh]=Potenciales(xc);
me_GaN,me_InGaN, mhh_GaN,mlh_GaN,
mhh_InGaN,mlh_InGaN = masas(xc);
e =scd(me_GaN, me_InGaN, Vel,lw,xc);
eh=scd(mhh_GaN, mhh_InGaN, Vhh,lw,xc);
vE(i)=e(1)+eh(1)+gaphh;
end
*Valores de kb tanto del electron como del hueco pesado

```

```
for i=1:long
xc=xc_vec(i);
kbe = sqrt(2 * me/hbar^2 * (Vel - e(1)) * me_GaN)/1E10;
kbh = sqrt(2 * me/hbar^2 * (Vhh - eh(1)) * mhh_GaN)/1E10;
kb=1/(1/kbe+1/kbh);
lweff=2/kb+lw;
*Parámetros de Luttinger para la barrera y el pozo
g1b=g1_GaN;
g2b=g2_GaN;
g1w=xc*g1_InN+(1-xc)*g1_GaN;
g2w=xc*g2_InN+(1-xc)*g2_GaN;
be=lw/(2/kbe+lw);
bh=lw/(2/kbh+lw);
**Masas efectivas para calcular el exciton
meff = be * (me_InGaN) + (1 - be) * me_GaN;
g1eff=bh*(g1w)+(1-bh)*g1b;
g2eff=bh*(g2w)+(1-bh)*g2b;
mueff=1/(1/meff+(g1eff+g2eff));
*Radio de Bohr efectivo
permr=13.18;
permr=9.7;
a0eff=0.5292*permr/mueff;
rybeff = 13.60569 * mueff/permr^2;
*Dimensión fraccionaria
alfa=3-exp(-lweff/(2*a0eff));
exciton(i) = rybeff/(1 - 0.5 * exp(-lweff/(2 * a0eff)))^2;
end
```

MODELO MATRICIAL

```
clear all;
constantes;
*Lee de un archivo txt los archivos de la filename = 'sims.dat';
[sample, delimiterOut] = importdata(filename);
```

```

n=length(sample(:,1));
for i=1:n
xcc(i,1)=10*sample(i,1);
xcc(i,2)=sample(i,6)/sample(i,2);
end
**Primer pozo
in=30;
fin=750;
for i=in:fin
index=i+1-in;
xc(index,1)=index;
xc(index,2)=interp1(xcc(:,1),xcc(:,2),i);
end
n=length(xc);
for i=1:n
xInGaN=xc(i,2);
[VEcw, VEv1w, VEv2w, gaphh] = Potenciales(xInGaN);
[meGaN, meInGaN, mhhGaN, mlhGaN,
mhhInGaN, mlhInGaN] = masas(xInGaN);
BC(i, 1) = 3.23 - VEcw;
BV(i, 1) = -1 * VEv2w;
BG(i, 1) = gaphh;
mel(i, 1) = meInGaN;
mhh(i, 1) = mhhInGaN;
end
[eC, fC] = matricial(mel, BC, 1);
[eV, fV] = matricial(mhh, BV, 1);
Energía del estado base es=eC(1)+eV(1));
Concentración maxima de indio en el pozo es=max(xc(:,2));

```

Trabajo a futuro

*Realizar el crecimiento de pozos cuánticos en fase metaestable utilizando otros sustratos como el Si (100), así como cambiar parámetros nominales como el espesor del pozo.

*Realizar un estudio comparativo en la región activa de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en función del número de pozos y el ancho de las barreras.

*Crecer la unión n-p incorporando la región activa de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fase metaestable.

*Diseñar, realizar y estudiar los contactos óhmicos sobre las películas de nitruros dopadas para elaborar un diodo emisor de luz.

*Estudio de las propiedades del dispositivo para evaluar su desempeño y eficiencia.

Publicaciones y Congresos

*Publicaciones

1) **M. Camacho-Reynoso**, C. Hernández-Gutiérrez, C. Yee-Rendón, C. Rivera-Rodríguez, D. Bahena-Uribe, S. Gallardo-Hernández, Y. Kudriavtsev, M. López-López, and Y. Casallas-Moreno, "Cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells grown by Migration Enhanced Epitaxy (MEE) and conventional Molecular Beam Epitaxy (MBE)", *J. Alloys Compd.*, 165994, 2022.

2) M. Macias, Y. L. Casallas-Moreno, **M. Camacho-Reynoso**, M. A. Zambrano-Serrano, B. G. Pérez-Hernández, C. Yee-Rendón, Y. G. Gurevich, M. López-López, and A. Cruz-Orea, "Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, p. 135301, 2020.

*Congresos

2018: Poster presentation in the symposium of NANOSTRUCTURES of the XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2018, Playa del Carmen, Mexico."Cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Quantum Wells by Conventional Molecular Beam Epitaxy (MBE) and Migration Enhanced Epitaxy (MEE)".

2019: Oral presentation in the symposium of SEMICONDUCTORS of the XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2019, San Luis Potosí, México."Effect of the growth method on the physical properties of the cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells".

2020: Poster presentation in the symposium of NANOSTRUCTURES of the XIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2020, Virtual Conference. "Growth mechanism and optical characterization of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Quantum Wells grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy".

2021: Oral presentation in the symposium of NANOSTRUCTURES of the XIV Interna-

tional Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2020, Zacatecas, México. "Study of the optical and structural properties of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells for optoelectronic applications".

2022: Poster presentation in the symposium of NANOSTRUCTURES of the XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2020, Zacatecas, México. "CHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CUBIC $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QUANTUM WELLS".

Bibliografía

- [1] C. J. Neufeld, N. G. Toledo, S. C. Cruz, M. Iza, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, “High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 14, p. 143502, 2008.
- [2] I. A. I. Akasaki and H. A. H. Amano, “Crystal growth and conductivity control of group III nitride semiconductors and their application to short wavelength light emitters,” *JJAP*, vol. 36, no. 9R, p. 5393, 1997.
- [3] M. Camacho-Reynoso, C. Hernández-Gutiérrez, C. Yee-Rendón, C. Rivera-Rodríguez, D. Bahena-Uribe, S. Gallardo-Hernández, Y. Kudriavtsev, M. López-López, and Y. Casallas-Moreno, “Cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells grown by Migration Enhanced Epitaxy (MEE) and conventional Molecular Beam Epitaxy (MBE),” *J. Alloys Compd.*, p. 165994, 2022.
- [4] M. Macias, Y. L. Casallas-Moreno, M. Camacho-Reynoso, M. A. Zambrano-Serrano, B. G. Pérez-Hernández, C. Yee-Rendón, Y. G. Gurevich, M. López-López, and A. Cruz-Orea, “Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, p. 135301, 2020.
- [5] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimplutkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, and S. Nakamura, “Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 945–951, 2013. The Diamond Jubilee Issue.
- [6] J.-J. Huang, H.-C. Kuo, and S.-C. Shen, *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs): Materials, Technologies, and Applications*. Woodhead Publishing, 2017.

- [7] <https://lumileds.com/company/blog/driving-high-efficiency-in-mid-power-leds/>.
- [8] V. Turon, Z. Anxionnaz-Minvielle, and J. C. Willison, "Replacing incandescent lamps with an LED panel for hydrogen production by photofermentation: Visible and NIR wavelength requirements," *Int. J. Hydrog.*, vol. 43, no. 16, pp. 7784–7794, 2018.
- [9] E. F. Schubert, "Light-emitting diodes cambridge university press," *New York*, pp. 35–40, 2006.
- [10] B. Gayral, "LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings," *C. R. Phys.*, vol. 18, no. 7-8, pp. 453–461, 2017.
- [11] A. G. de Castro, S. K. Rönnerberg, and M. H. Bollen, "Light intensity variation (flicker) and harmonic emission related to LED lamps," *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 146, pp. 107–114, 2017.
- [12] E. Kioupakis, P. Rinke, K. T. Delaney, and C. G. Van de Walle, "Indirect Auger recombination as a cause of efficiency droop in nitride light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 161107, 2011.
- [13] Z. Liu, B.-R. Hyun, Y. Sheng, C.-J. Lin, M. Changhu, Y. Lin, C.-H. Ho, J.-H. He, and H.-C. Kuo, "Micro-Light-Emitting Diodes Based on InGaN Materials with Quantum Dots," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 7, no. 6, p. 2101189, 2022.
- [14] O. Ambacher, "Growth and applications of group III-nitrides," *J. Phys. D*, vol. 31, no. 20, p. 2653, 1998.
- [15] L. Lymperakis, T. Schulz, C. Freysoldt, M. Anikeeva, Z. Chen, X. Zheng, B. Shen, C. Chèze, M. Siekacz, X. Q. Wang, M. Albrecht, and J. Neugebauer, "Elastically frustrated rehybridization: Origin of chemical order and compositional limits in InGaN quantum wells," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 011601, 2018.
- [16] L. Y. Lee, "Cubic zincblende gallium nitride for green-wavelength light-emitting diodes," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 14, pp. 1570–1583, 2017.
- [17] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Small valence-band offsets at GaN/InGaN heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 19, pp. 2577–2579, 1997.
-

-
- [18] H. Mathieu, P. Lefebvre, and P. Christol, "Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 7, p. 4092, 1992.
- [19] P. Harrison and A. Valavanis, *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. John Wiley & Sons, 2016.
- [20] R. L. Burden, J. D. Faires, and A. M. Burden, *Numerical analysis*. Cengage learning, 2015.
- [21] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices*, vol. 32. Springer Science & Business Media, 2013.
- [22] E. Yu, X. Dang, P. Asbeck, S. Lau, and G. Sullivan, "Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom*, vol. 17, no. 4, pp. 1742–1749, 1999.
- [23] M. Auf der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. Di Carlo, "Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes: The Role of Random Alloy Fluctuations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, no. 2, p. 027401, 2016.
- [24] P. F. Fewster, "Scattering from Semiconductors," 1999.
- [25] F. B. N. Vega, "Crecimiento, fabricación y caracterización de diodos electroluminiscentes basados en pozos cuánticos de InGaN." Junio 2003.
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, S. ichi Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, "InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes," *JJAP*, vol. 35, pp. L74–L76, jan 1996.
- [27] S. Nakamura and M. R. Krames, "History of Gallium–Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination," *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, no. 10, pp. 2211–2220, 2013.
- [28] M. Saha, A. Biswas, and H. Karan, "Monolithic high performance InGaN/GaN white LEDs with a tunnel junction cascaded yellow and blue light-emitting structures," *Opt. Mater.*, vol. 77, pp. 104–110, 2018.
-

- [29] H. Karan, M. Saha, A. Biswas, and D. Biswas, “Analysis of luminescence spectra of rectangular and trapezoidal InGaN/GaN multiple quantum wells under varying bias conditions,” *Opt. Mater.*, vol. 86, pp. 247–255, 2018.
- [30] I. Gorczyca, N. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, and M. Bockowski, “High pressure phase transition in aluminium nitride,” *Solid State Commun.*, vol. 79, no. 12, pp. 1033–1034, 1991.
- [31] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, “Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 26, p. 261903, 2006.
- [32] C. X. Ren, “Polarisation fields in III-nitrides: effects and control,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 418–433, 2016.
- [33] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, *et al.*, “Pyroelectric properties of Al (In) GaN/GaN hetero- and quantum well structures,” *J. Condens. Matter. Phys.*, vol. 14, no. 13, p. 3399, 2002.
- [34] J. Lähnemann, O. Brandt, U. Jahn, C. Pfüller, C. Roder, P. Dogan, F. Grosse, A. Be-labbes, F. Bechstedt, A. Trampert, *et al.*, “Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 8, p. 081302, 2012.
- [35] E. Yu, X. Dang, L. Yu, D. Qiao, P. Asbeck, S. Lau, G. Sullivan, K. Boutros, and J. Redwing, “Schottky barrier engineering in III–V nitrides via the piezoelectric effect,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 1880–1882, 09 1998.
- [36] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *et al.*, “Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga) N alloy semiconductors,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. 810–816, 2006.
- [37] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, “Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 2173–2176, Nov 1984.
-

-
- [38] J. Weiner, D. A. Miller, D. S. Chemla, T. Damen, C. Burrus, T. Wood, A. Gossard, and W. Wiegmann, "Strong polarization-sensitive electroabsorption in GaAs/AlGaAs quantum well waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 11, pp. 1148–1150, 1985.
- [39] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, and P. Lugli, "Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 8849–8858, Sep 1999.
- [40] T.-H. Wang and J.-L. Xu, "Advantage of InGaN-based light-emitting diodes with trapezoidal electron blocking layer," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 29, pp. 95–101, 2015. Special Topical Issue on Wide-Bandgap Semiconductor Materials.
- [41] M. Sawicka, P. Wolny, M. Kryśko, H. Turski, K. Szkudlarek, S. Grzanka, and C. Skierbiszewski, "Comparative study of semipolar (202^{-1}), nonpolar (101^{-0}) and polar (0001) InGaN multi-quantum well structures grown under N- and In-excess by plasma assisted molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth.*, vol. 465, pp. 43–47, 2017.
- [42] I. Orozco Hinojosa, M. Avalos-Borja, V. Compeán García, C. C. Zamora, A. Rodríguez, E. López Luna, and M. Vidal, "Tuning emission in violet, blue, green and red in cubic GaN/InGaN/GaN quantum wells," *J. Cryst. Growth*, vol. 435, pp. 110–113, 2016.
- [43] W.-W. Lin, Y.-K. Kuo, and B.-T. Liou, "Band-Gap Bowing Parameters of the Zincblende Ternary III-Nitrides Derived from Theoretical Simulation," *JJAP*, vol. 43, no. 1R, p. 113, 2004.
- [44] J. Adhikari and D. A. Kofke, "Molecular simulation study of miscibility in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ternary alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 4500–4502, 2004.
- [45] S. M. Sze, *Semiconductor devices: pioneering papers*. World Scientific, 1991.
- [46] H. P. Maruska and W. C. Rhines, "A modern perspective on the history of semiconductor nitride blue light sources," *Solid-State Electronics*, vol. 111, pp. 32–41, 2015.
- [47] J. A. Edmond, H.-S. Kong, and C. H. Carter, "Blue LEDs, UV photodiodes and high-temperature rectifiers in 6H-SiC," *Physica B Condens. Matter*, vol. 185, no. 1, pp. 453–460, 1993.
-

- [48] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)," *JJAP*, vol. 28, pp. L2112–L2114, dec 1989.
- [49] I. Akasaki and H. Amano, "Breakthroughs in Improving Crystal Quality of GaN and Invention of the p–n Junction Blue-Light-Emitting Diode," *JJAP*, vol. 45, pp. 9001–9010, dec 2006.
- [50] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, "Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 26, pp. 4056–4058, 1996.
- [51] F. Liang, D. Zhao, D. Jiang, Z. Liu, J. Zhu, P. Chen, J. Yang, W. Liu, S. Liu, Y. Xing, L. Zhang, W. Wang, M. Li, Y. Zhang, and G. Du, "Improvement of slope efficiency of GaN-Based blue laser diodes by using asymmetric MQW and In_xGa_{1-x}N lower waveguide," *J. Alloys Compd.*, vol. 731, pp. 243–247, 2018.
- [52] I. E. Titkov, S. Y. Karpov, A. Yadav, D. Mamedov, V. L. Zerova, and E. Rafailov, "Efficiency of True-Green Light Emitting Diodes: Non-Uniformity and Temperature Effects," *Materials*, vol. 10, no. 11, 2017.
- [53] M. Kneissl, J. Rass, *et al.*, *III-Nitride ultraviolet emitters*. Springer, 2016.
- [54] L. Y. Lee, *Structural Characterisation of Heteroepitaxial Zincblende Gallium Nitride*. PhD thesis, University of Cambridge, 2019.
- [55] L. Y. Kuritzky, A. C. Espenlaub, B. P. Yonkee, C. D. Pynn, S. P. DenBaars, S. Nakamura, C. Weisbuch, and J. S. Speck, "High wall-plug efficiency blue III-nitride LEDs designed for low current density operation," *Opt. Express*, vol. 25, pp. 30696–30707, Nov 2017.
- [56] M. Sawicka, A. Feduniewicz-Żmuda, M. Kryśko, H. Turski, G. Muziol, M. Siekacz, P. Wolny, and C. Skierbiszewski, "Indium incorporation in semipolar (2021) and non-polar (1010) InGaN grown by plasma assisted molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 459, pp. 129–134, 11 2017.
- [57] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/>.
-

-
- [58] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, “The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 327–329, 1969.
- [59] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, “First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 8132–8139, Sep 1995.
- [60] H. Yamaguchi, M. Kawashima, and Y. Horikoshi, “Migration-enhanced epitaxy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 33-34, pp. 406–412, 1988.
- [61] E. Nieto, J. Fernández, P. Duran, and C. Moure, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones,” *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [62] J. M. A. Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, vol. 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [63] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon*. CRC Press, 2002.
- [64] F. Scholz, *Compound Semiconductors: Physics, Technology, and Device Concepts*. Jenny Stanford Publishing, 2017.
- [65] M. Henini, *Molecular beam epitaxy: from research to mass production*. Newnes, 2012.
- [66] A. Cho and J. Arthur, “Molecular beam epitaxy,” *Prog. Solid. State Ch.*, vol. 10, pp. 157–191, 1975.
- [67] Y. L. Casallas-Moreno, M. Ramírez-López, G. Villa-Martínez, A. L. Martínez-López, M. Macias, A. Cruz-Orea, G. G. de la Cruz, S. A. Tomás, P. Rodríguez-Fragoso, J. Herrera-Pérez, and J. G. Mendoza-Álvarez, “Effect of the Sb content and the n- and p- GaSb (100) substrates on the physical and chemical properties of InSb_xAs_{1-x} alloys for mid-infrared applications: Analysis of surface, bulk and interface,” *J. Alloys Compd.*, vol. 861, p. 157936, 2021.
- [68] M. Pérez-Caro, M. Ramírez-López, S. Hernández-Méndez, B. A. G. Rodríguez, Y. L. Casallas-Moreno, S. Gallardo-Hernández, and M. López-López, “Optical studies of
-

- nitrogen plasma for molecular beam epitaxy of InN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 21, p. 215304, 2020.
- [69] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status*, vol. 7. Springer Science & Business Media, 2012.
- [70] Y. Horikosh, “Chapter 2 - Migration-enhanced Epitaxy for Low-dimensional Structures,” in *Molecular Beam Epitaxy (Second Edition)* (M. Henini, ed.), pp. 27–36, Elsevier, second edition ed., 2018.
- [71] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, and J. Zhang, “Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 2, pp. 100–102, 1985.
- [72] Y. Horikoshi and M. Kawashima, “Migration-enhanced epitaxy of GaAs and Al-GaAs,” *J. Cryst. Growth*, vol. 95, no. 1, pp. 17–22, 1989.
- [73] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES*. WILEY, 2003.
- [74] J. Orloff, L. Swanson, and M. Utlaut, “Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 14, no. 6, pp. 3759–3763, 1996.
- [75] V. Cherepin, *Secondary ion mass spectroscopy of solid surfaces*. CRC Press, 2020.
- [76] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duday, and C. Palacio, “Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 8, pp. 2725–2740, 2010.
- [77] P. Van der Heide, *Secondary ion mass spectrometry: an introduction to principles and practices*. John Wiley & Sons, 2014.
- [78] S. G. Hernández, *Caracterización SIMS de heteroestructuras semiconductoras InxGal-xAs/GaAs*. PhD thesis, Departamento de Ingeniería eléctrica, Octubre 2009.
- [79] S. Hofmann, “Depth resolution in sputter profiling,” *Applied physics*, vol. 13, no. 2, pp. 205–207, 1977.
-

-
- [80] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [81] S. Glutsch, *Excitons in low-dimensional semiconductors: theory numerical methods applications*, vol. 141. Springer Science & Business Media, 2004.
- [82] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Elsevier, 2012.
- [83] M. C. Tamargo, *II-VI semiconductor materials and their applications*, vol. 12. CRC Press, 2002.
- [84] J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sek, and R. Kudrawiec, “Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy,” *Materials Science-WROCLAW-*, vol. 21, no. 3, pp. 263–318, 2003.
- [85] D. E. Aspnes, “Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance,” *Surf. Sci.*, vol. 37, pp. 418–442, 1973.
- [86] R. Kudrawiec, T. Suski, J. Misiewicz, D. Muto, and Y. Nanishi, “Photoreflectance spectroscopy of the band bending and the energy gap for Mg-doped InN layers,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 6, no. S2 2, pp. S739–S742, 2009.
- [87] C. G. Van de Walle, “Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 3, p. 1871, 1989.
- [88] O. Zsebök, J. Thordson, and T. Andersson, “Surface Morphology of MBE-grown GaN on GaAs (001) as Function of the N/Ga-ratio,” *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 3, 1998.
- [89] Y. Seki, H. Watanabe, and J. Matsui, “Impurity effect on grown-in dislocation density of InP and GaAs crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 2, pp. 822–828, 1978.
- [90] Y. L. Casallas-Moreno, S. Gallardo-Hernández, F. Ruiz-Zepeda, B. Monroy, A. Hernández-Hernández, A. Herrera-Gómez, A. Escobosa-Echavarría, G. Santana, A. Ponce, and M. López-López, “As₄ overpressure effects on the phase purity of cubic GaN layers grown on GaAs substrates by RF-MBE,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 588–593, 2015.
-

- [91] F. Ruiz-Zepeda, Y. L. Casallas-Moreno, J. Cantu-Valle, D. Alducin, U. Santiago, M. José-Yacaman, M. López-López, and A. Ponce, “Precession electron diffraction-assisted crystal phase mapping of metastable c-GaN films grown on (001) GaAs,” *Microsc. Res. Techniq.*, vol. 77, no. 12, pp. 980–985, 2014.
- [92] D. Xu, H. Yang, J. Li, D. Zhao, S. Li, S. Zhuang, R. Wu, Y. Chen, and G. Li, “Optical characterization of high-purity cubic GaN grown on GaAs (001) substrate by metalorganic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 3025–3027, 2000.
- [93] E.-M. Pavelescu, M. Androulidaki, M. Cengher, A. Georgakilas, and V. G. Cimpoca, “Photoluminescence study of hexagonal GaN heteroepitaxial layers grown by molecular beam epitaxy on Al/sub 2/O/sub 3/, Si and GaAs substrates,” *2000 International Semiconductor Conference. 23rd Edition. CAS 2000 Proceedings (Cat. No.00TH8486)*, vol. 1, pp. 109–112 vol.1, 2000.
- [94] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog, “Optical transitions in cubic GaN investigated by spatially resolved cathodoluminescence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 6, pp. 836–838, 1996.
- [95] D. As, “Defect related optical and electrical properties of mbe grown cubic GaN epilayers,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 146, no. 1-4, pp. 145–160, 1998.
- [96] Z. Liu, A. Goni, K. Syassen, H. Siegle, C. Thomsen, B. Schöttker, D. As, and D. Schikora, “Pressure and temperature effects on optical transitions in cubic GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 2, pp. 929–934, 1999.
- [97] B. E. Zendejas-Leal, Y. L. Casallas-Moreno, C. M. Yee-Rendon, G. I. González-Pedrerros, J. Santoyo-Salazar, J. R. Aguilar-Hernández, C. Vázquez-López, S. Gallardo-Hernández, J. Huerta-Ruelas, and M. López-López, “Interference and electro-optical effects in cubic GaN/GaAs heterostructures prepared by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 12, p. 125706, 2020.
- [98] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, “Interband critical points of GaAs and their temperature dependence,” *Phys. Rev. B Condens.*, vol. 35, pp. 9174–9189, 07 1987.
-

-
- [99] C. Hernández-Gutiérrez, Y. Casallas-Moreno, D. Cardona, Y. Kudriavtsev, G. Santana-Rodríguez, R. Mendoza-Pérez, G. Contreras-Puente, V. Mendez-García, S. Gallardo-Hernández, M. Quevedo-Lopez, and M. López-López, “Characterization of n-GaN / p-GaAs NP heterojunctions,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 136, p. 106298, 2019.
- [100] J. Mayer, L. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, “TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage,” *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 5, p. 400–407, 2007.
- [101] D. B. Williams and C. B. Carter, *Obtaining and Indexing Parallel-Beam Diffraction Patterns*, pp. 283–309. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [102] Y.-H. Kwon, G. H. Gainer, S. Bidnyk, Y.-H. Cho, J. J. Song, M. Hansen, and S. P. DenBaars, “Structural and optical characteristics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum wells with different In compositions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2545–2547, 1999.
- [103] M. Sugiyama, T. Shioda, Y. Tomita, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and Y. Nakano, “Optical and Structural Characterization of InGaN/GaN Multiple Quantum Wells by Epitaxial Lateral Overgrowth,” *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 5, pp. 1085–1090, 2009.
- [104] C.-K. Sun, S. Keller, G. Wang, M. S. Minsky, J. E. Bowers, and S. P. DenBaars, “Radiative recombination lifetime measurements of InGaN single quantum well,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 13, pp. 1936–1938, 1996.
- [105] Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, “Low-Temperature Growth of GaAs and AlAs-GaAs Quantum-Well Layers by Modified Molecular Beam Epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 10A, p. L868, 1986.
- [106] Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, “Migration-Enhanced Epitaxy of GaAs and AlGaAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. Part 1, No. 2, pp. 169–179, 1988.
- [107] J. Nah, “Thermal Activation of Carriers in InGaAs/InAs/GaAs Quantum Dots,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 127–130, 2009.
- [108] Y. Horikoshi, “Advanced epitaxial growth techniques: atomic layer epitaxy and migration-enhanced epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 201, pp. 150–158, 1999.
-

- [109] V. Hoffmann, A. Knauer, F. Brunner, C. Netzel, U. Zeimer, S. Einfeldt, M. Weyers, G. Tränkle, J. M. Karaliunas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, U. Jahn, J. R. van Look, and M. Kneissl, “Influence of MOVPE growth temperature on the structural and optical properties of InGaN MQW laser diodes,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 21, pp. 4525–4530, 2008.
- [110] Y. Casallas-Moreno, D. Cardona, E. Ortega, C. Hernández-Gutiérrez, S. Gallardo-Hernández, L. A. Hernández-Hernández, H. Gómez-Pozos, A. Ponce, G. Contreras-Puente, and M. López-López, “High cubic phase purity and growth mechanism of cubic InN thin-films by Migration Enhanced Epitaxy,” *Thin Solid Films*, vol. 647, pp. 64–69, 2018.
- [111] Q.-X. Guo, T. Yamamura, A. Yoshida, and N. Itoh, “Structural properties of InN films grown on sapphire substrates by microwave-excited metalorganic vapor-phase epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 10, pp. 4927–4932, 1994.
- [112] J. Zhao, M. Na, P. J. McKeown, H. Chang, E. Lee, H. Luo, J. Chen, T. D. Wood, and J. A. Gardella Jr, “Time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling of multiple quantum well II–VI semiconductors using negative cluster ions,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17, no. 1, pp. 224–229, 1999.
- [113] S. Gallardo, Y. Kudriatsev, A. Villegas, G. Ramírez, R. Asomoza, E. Cruz-Hernández, J. Rojas-Ramirez, and M. López-López, “SIMS characterization of segregation in InAs/GaAs heterostructures,” *Appl. Surf Sci.*, vol. 255, no. 4, pp. 1341–1344, 2008.
- [114] T. Kawai, H. Yonezu, Y. Ogasawara, D. Saito, and K. Pak, “Segregation and interdiffusion of In atoms in GaAs/InAs/GaAs heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 1770–1775, 1993.
- [115] Z. Deng, Y. Jiang, W. Wang, L. Cheng, W. Li, W. Lu, H. Jia, W. Liu, J. Zhou, and H. Chen, “Indium segregation measured in InGaN quantum well layer,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [116] G. H. Major, N. Fairley, P. M. A. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, and K. Artyushkova, “Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 061203, 2020.
-

-
- [117] K. Li, A. Wee, J. Lin, Z. Feng, and S. Chua, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Evaluation on Surface Chemical States of GaN, InGaN and AlGaN Heteroepitaxial Thin Films Grown on Sapphire by MOCVD," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 618, no. 1, pp. 303–308, 2000.
- [118] Y. Bu, L. Ma, and M.-C. Lin, "Laser-assisted chemical vapor deposition of InN on Si (100)," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, no. 6, pp. 2931–2937, 1993.
- [119] Z. L. Fang, D. Q. Lin, J. Y. Kang, J. F. Kong, and W. Z. Shen, "Interface modification of the InGaN/GaN quantum wells: the strain pre-relief effect," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 235401, June 2009.
- [120] L. Zhang, C. Zhang, J. Gou, L. H. Han, Y. Yang, Y. M. Sun, and Y. F. Jin, "PL and XPS study of radiation damage created by various slow highly charged heavy ions on GaN epitaxial layers," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 269, no. 23, pp. 2835–2839, 2011.
- [121] V. Thakur and S. M. Shivaprasad, "Electronic structure of GaN nanowall network analysed by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 389–393, 2015.
- [122] H.-S. Kang, M. S. P. Reddy, D.-S. Kim, K.-W. Kim, J.-B. Ha, Y. S. Lee, H.-C. Choi, and J.-H. Lee, "Effect of oxygen species on the positive flat-band voltage shift in Al₂O₃/GaN metal–insulator–semiconductor capacitors with post-deposition annealing," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 15, p. 155101, 2013.
- [123] R. Carli and C. Bianchi, "XPS analysis of gallium oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 99–102, 1994.
- [124] S. K. Nayak, M. Gupta, and S. M. Shivaprasad, "Structural, optical and electronic properties of a Mg incorporated GaN nanowall network," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 42, pp. 25998–26005, 2017.
- [125] M. Kumar, T. N. Bhat, M. K. Rajpalke, B. Roul, P. Misra, L. M. Kukreja, N. Sinha, A. T. Kalghatgi, and S. B. Krupanidhi, "Self-assembled flower-like nanostructures of InN and GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 221–226, 2010.
-

- [126] P. Kumar, M. Kumar, B. Mehta, S. Shivaprasad, *et al.*, “XPS investigation of ion beam induced conversion of GaAs (001) surface into GaN overlayer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 2, pp. 517–520, 2009.
- [127] P. King, T. Veal, H. Lu, S. Hatfield, W. Schaff, and C. McConville, “The influence of conduction band plasmons on core-level photoemission spectra of InN,” *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 4, pp. 871–875, 2008.
- [128] E. Cruz-Hernández, M. Ramirez-Lopez, M. Pérez-Caro, P. Mani-Gonzalez, A. Herrera-Gómez, A. Y. Gorbachev, M. López-López, and V. Méndez-García, “Study of the pseudo-(1× 1) surface by RHEED and XPS for InGaN/GaN (0001)/Al₂O₃ heterostructures grown by PA-MBE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 378, pp. 295–298, 2013.
- [129] M. Tian, Y. D. Qian, C. Zhang, L. Li, S. D. Yao, I. T. Ferguson, D. N. Talwar, J. Y. Zhai, D. H. Meng, K. He, *et al.*, “Investigation of high indium-composition InGaN/GaN heterostructures on ZnO grown by metallic organic chemical vapor deposition,” *Opt. Mater. Express*, vol. 8, no. 10, pp. 3184–3196, 2018.
- [130] J. Misiewicz, R. Kudrawiec, and G. Sek, “Chapter 9 - Photo- and Electro-reflectance of III–V–N Compounds and Low Dimensional Structures,” in *Dilute Nitride Semiconductors* (M. Henini, ed.), pp. 279–324, Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [131] C.-C. Chang, M.-S. Hsu, Y. Ouyang, and Y.-C. Wang, “Optical properties of the modulation doped InGaAs/InAlAs quantum well,” in *Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications III* (S. Yin and R. Guo, eds.), vol. 7420, pp. 163 – 175, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2009.
- [132] O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook, N. Bottka, W. T. Beard, and J. Comas, “Photo-reflectance characterization of interband transitions in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells and modulation-doped heterojunctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 10, pp. 970–972, 1985.
- [133] M. Reshchikov, “Measurement and analysis of photoluminescence in GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 129, p. 121101, 03 2021.
-

- [134] D. G. Pacheco-Salazar, J. R. Leite, F. Cerdeira, E. A. Meneses, S. F. Li, D. J. As, and K. Lischka, "Photoluminescence measurements on cubic InGaN layers deposited on a SiC substrate," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 846, may 2006.
- [135] C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, and a. Daudin, "Indium incorporation during the growth of InGaN by molecular-beam epitaxy studied by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 22, pp. 3518–3520, 1999.
- [136] Y. Guo, X. L. Liu, H. P. Song, A. L. Yang, X. Q. Xu, G. L. Zheng, H. Y. Wei, S. Y. Yang, Q. S. Zhu, and Z. G. Wang, "A study of indium incorporation in In-rich InGaN grown by MOVPE," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 10, pp. 3352–3356, 2010.
-