

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

UNIDAD QUERÉTARO

Obtención de películas delgadas de nitruros de elementos del grupo 13 por el método de erosión catódica.

Tesis que presenta

Josafat Angelito Baños **CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Directores de tesis:

Dr. Omar Jiménez Sandoval

Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval

Santiago de Querétaro, Qro.

Febrero, 2004

CLASIF..	TA404.2 A54 2004
ADQ S:	SS1-020
FECH:	2/02/05
PROJ:	CON - 8005
	\$

10 116070 - 2001

Este trabajo está dedicado a mi familia, especialmente a mis padres, de quienes recibí tanto apoyo sin el cual la culminación del mismo no habría sido posible: Muchas gracias por todo.

Agradecimientos

A mis padres, El Sr. Josafat Angelito Villalba y la Sra. Diana Aida Patricia Baños López, por el apoyo incondicional brindado siempre, así como por la confianza que han depositado en mi persona.

A todos mis familiares, de quienes recibí tanto apoyo, especialmente a mis dos abuelas, de quienes además recibí mucho más cariño del que yo les podré dar jamás.

A la señorita Claire Yanet Gasga González quién me dio su apoyo incondicional durante el tiempo de realización de estos estudios, gracias por todo.

A todos aquellos que tomaron parte en mi formación académica, desde el inicio de la misma, hasta esta etapa que con este trabajo concluye, a todos ustedes, muchas gracias por su paciencia, dedicación, y en algunos casos, devoción.

Agradezco y doy reconocimiento

A mis directores de tesis: el Dr. Omar Jiménez Sandoval, y al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, investigadores adscritos al CINVESTAV–Unidad Querétaro por sus valiosas asesorías y aportaciones al presente trabajo.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado, investigador adscrito al CINVESTAV–Unidad Querétaro y al Dr. Máximo López López, investigador adscrito al Departamento de Física del CINVESTAV México, por aceptar formar parte del comité de evaluación de este trabajo de tesis.

A los auxiliares de investigación: Q. en A. Cynthia Ivett Zúñiga Romero, al M. C. Joaquín Márquez Marín y al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por el apoyo durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Benjamin Chao, de la empresa Energy Conversion Devices, en Troy, Michigan, USA, por las mediciones EDS realizadas para el presente trabajo.

A la Dra. Adriana Gaona Couto, investigadora adscrita al Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por las mediciones de AFM realizadas para el presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría

Contenido General

CONTENIDO GENERAL.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. <i>Nitruro de aluminio (AlN).....</i>	<i>5</i>
2.1.1. El nitruro de aluminio como película delgada	10
2.2. <i>Nitruro de Indio (InN).....</i>	<i>12</i>
2.3. <i>Azidas metálicas.....</i>	<i>14</i>
2.4. <i>Proceso de erosión catódica (sputtering)</i>	<i>16</i>
2.4.1. La erosión catódica como proceso de crecimiento	16
2.4.2. Mecanismo físico de la erosión catódica	17
2.4.3. Descripción del proceso de crecimiento de películas por medio de la erosión catódica.....	20
2.4.4. Descarga luminosa aplicando un voltaje directo	21
2.4.5. Descarga luminosa a radiofrecuencia	22
3. OBJETIVOS.....	24
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
4.1. <i>Preparación de los substratos.....</i>	<i>26</i>
4.1.1. Limpieza de los substratos de vidrio	26
4.1.2. Limpieza de los substratos de Silicio	27
4.1.3. Limpieza de los substratos de antimonio de indio impurificado con telurio (InSb:Te)	28
4.2. <i>Preparación de los blancos.....</i>	<i>28</i>
4.3. <i>Crecimiento de las películas</i>	<i>29</i>
4.3.1. Descripción del equipo de erosión catódica.....	30
4.4. <i>Tratamientos térmicos sobre las películas.....</i>	<i>31</i>
4.4.1. Nitruro de aluminio	31
4.4.2. Nitruro de indio.....	32
4.5. <i>Caracterización y análisis de las muestras.....</i>	<i>32</i>
4.5.1. Nitruro de aluminio	32
4.5.2. Nitruro de indio.....	34

5.	PRESENTACIÓN, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
5.1.	<i>Crecimiento de las películas delgadas de AlN e InN y sus tratamientos térmicos.....</i>	<i>36</i>
5.2.	<i>Caracterización de las muestras de Nitruro de aluminio.....</i>	<i>40</i>
5.2.1.	<i>Películas sobre Si (111).....</i>	<i>41</i>
5.2.1.1.	<i>Difracción de rayos X</i>	<i>41</i>
5.2.1.2.	<i>Espectroscopia Infrarroja</i>	<i>45</i>
5.2.1.3.	<i>Espectroscopia Raman y Fotoluminiscencia</i>	<i>46</i>
5.2.1.4.	<i>Microscopia de Fuerza Atómica.....</i>	<i>50</i>
5.2.1.5.	<i>El oxígeno como impureza en el nitruro de aluminio</i>	<i>52</i>
5.2.2.	<i>Películas de AlN crecidas sobre vidrio.....</i>	<i>54</i>
5.2.2.1.	<i>Difracción de rayos X</i>	<i>54</i>
5.2.2.2.	<i>Espectroscopia UV-visible.....</i>	<i>55</i>
5.2.3.	<i>Películas sobre Antimoniuro de Indio (InSb).....</i>	<i>57</i>
5.3.	<i>Caracterización de las muestras de Nitruro de indio</i>	<i>59</i>
5.3.1.	<i>Análisis de difracción de Rayos X</i>	<i>60</i>
5.3.2.	<i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....</i>	<i>63</i>
5.3.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	<i>66</i>
5.3.4.	<i>Microscopia de Fuerza Atómica</i>	<i>72</i>
6.	CONCLUSIONES	73
7.	APÉNDICES.....	77
7.1.	<i>Apéndice 1: Determinación del coeficiente de absorción.....</i>	<i>78</i>
7.2.	<i>Apéndice 2: Calculo del tamaño de grano.....</i>	<i>79</i>
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	80

Lista de figuras

Fig. 1. Estructura de bandas del α -AlN (estructura tipo wurtzita) a lo largo de las líneas de alta simetría de la zona de Brillouin [7].	7
Fig. 2. Estructura de bandas del β -AlN (estructura tipo blenda de zinc) a lo largo de las líneas de alta simetría de la zona de Brillouin [7].	7
Fig. 3. Nitruro de aluminio en fase hexagonal (wurtzita) [14].	9
Fig. 4. Nitruro de aluminio; esquema por K. Hermann; Theory Department, Fritz-Haber-Institut, Berlin.	9
Fig. 5. Sección transversal del plasma de tipo anular.	17
Fig. 6. Diagrama esquemático de las interacciones ion-superficie.	19
Fig. 7. Curvas de calibración de los blancos de aluminio (a), de indio (b) y de azida de sodio (c).	36
Fig. 8. Configuración del sistema de erosión catódica adoptada para el crecimiento de las películas delgadas de AlN e InN.	38
Fig. 9. Patrones de difracción de las películas de AlN obtenidas sobre Si(111), a temperatura de sustrato de: a) 450 °C; b) 550 °C; c) 550 °C y tratada después a 600 °C. Los picos señalados con un asterisco (*) corresponden al sustrato.	42
Fig. 10. Espectro infrarrojo representativo de las películas de nitruro de aluminio obtenidas sobre Si(111), a temperaturas de sustrato de 450 y 550 °C.	45
Fig. 11. Espectros Raman de las películas de nitruro de aluminio depositadas sobre silicio a temperatura de sustrato de (a) 450 y (b) 550 °C, y tratadas térmicamente a 600 y 800 °C.	47
Fig. 12. Espectro Raman Stokes/anti-Stokes de la película de nitruro de aluminio depositada sobre silicio a 550 °C y tratada posteriormente a 800 °C.	48
Fig. 13. Espectros de fotoluminiscencia realizados a 14 K usando líneas de excitación de 488.0 y 514.5 nm de un láser de argón.	49
Fig. 14. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de las películas de AlN crecidas sobre Si(111), a temperatura de sustrato de: a) 450 °C; b) 550 °C.	50
Fig. 15. Imagen de microscopía de fuerza atómica de la película de AlN crecida sobre Si(111) a una temperatura de 550 °C y tratada posteriormente a 600 °C.	51
Fig. 16. Patrón de difracción de la película de AlN depositada sobre vidrio, a temperatura de sustrato de 550 °C.	54
Fig. 17. Espectro de transmisión UV-Visible de la película de AlN depositada sobre sustrato de vidrio a 550 °C.	56
Fig. 18. Coeficiente de absorción óptica en función de la energía, de la película de AlN depositada sobre sustrato de vidrio a 550 °C.	56
Fig. 19. Difractogramas de rayos X de las películas de AlN obtenidas sobre sustrato de InSb a: a) 300 °C; b) 450 °C; y c) 550 °C. Los picos de difracción correspondientes al sustrato se marcaron con un asterisco (*). Un pico no identificado se marcó con el símbolo (°).	58

Fig. 20	Difractogramas de rayos X de las películas de InN crecidas sobre sustrato de vidrio a: a) temperatura ambiente; y b) 450 °C.....	61
Fig. 21	Difractogramas de rayos X de las películas de InN crecidas a temperatura ambiente sobre sustrato de: a) silicio; y b) antimonio de indio. Los picos del sustrato se marcaron con un asterisco (*).	61
Fig. 22	Difractogramas de rayos X de películas crecidas a temperatura ambiente sobre sustrato de: a) vidrio; y b) silicio, y tratadas posteriormente a 300 °C. Se observa el patrón de difracción del In ₂ O ₃ en fase cúbica.....	62
Fig. 23	Espectros de transmisión UV-Visible de las películas de nitruro de indio depositadas sobre sustrato de vidrio.	64
Fig. 24	Valores calculados de los anchos de banda prohibida (a) InN sobre vidrio depositado a temperatura ambiente y (b) InN sobre vidrio depositado con Ts = 450 °C.	65
Fig. 25.	Espectros Raman de películas delgadas de InN depositadas sobre diferentes sustratos; los modos de vibración propios de los sustratos están indicados con un asterisco (*).	67
Fig. 26.	Espectros Raman en las regiones Stokes/ anti-Stokes de la película de InN crecida sobre Si a temperatura ambiente.	68
Fig. 27.	Espectro Raman de la película de nitruro de indio depositada sobre silicio a temperatura ambiente medida con la línea de 488 nm; la señal P corresponde a una línea del plasma del láser de Ar ⁺	69
Fig. 28.	Comparación de los espectros Raman de la película de nitruro de indio depositada sobre Si a temperatura ambiente obtenidos con láseres de He-Ne (632.8 nm) y de Ar ⁺ (488 nm); la señal indicada con P corresponde a una línea del plasma, mientras que la señal indicada con I es de origen instrumental.....	70
Fig. 29	Imágenes de AFM de las películas de InN crecidas a temperatura ambiente sobre sustrato de: a) vidrio; y b) silicio.	72

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Propiedades del nitruro de aluminio (AlN).....</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 2. Propiedades del nitruro de indio (InN)</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 3. Potencias utilizadas en el crecimiento de las películas.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 4. Muestras de nitruro de aluminio estudiadas en este trabajo.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 5. Muestras de nitruro de indio estudiadas en este trabajo.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 6. Modos de vibración Raman correspondientes al AlN sin tensión, Ref. [50].....</i>	<i>46</i>

Resumen

En este trabajo se presenta el crecimiento de películas de nitruro de indio (InN) y nitruro de aluminio (AlN) por medio de la técnica de erosión catódica RF, en la que a diferencia del método convencional (que consiste en utilizar mezclas de gas de argón y nitrógeno), se utilizó la energía de los iones del gas de argón para bombardear y descomponer un blanco de azida de sodio (NaN_3), compuesto sólido con un alto contenido de nitrógeno, para el aprovechamiento de éste como una fuente alterna al gas N_2 ; este método no tiene precedentes hasta la fecha, proponiéndose así una nueva vía para la obtención de dichos materiales. Mediante el empleo de diferentes sustratos (silicio, vidrio portaobjetos y antimonio de indio) y temperaturas de crecimiento (temperatura ambiente, 300, 450 y 550 °C), se pudo observar que el tipo de sustrato y la temperatura del mismo influyen en la formación del nitruro de aluminio, sin embargo, no se observó algún efecto importante de estos factores en la formación del nitruro de indio. Las películas de ambos materiales presentaron la estructura hexagonal (wurtzita), que es su fase estable. Las películas obtenidas de AlN tuvieron una orientación preferencial (100), a diferencia de la que presentan generalmente, que es la (002); el tipo de sustrato influye en la orientación de las películas de InN, ya que las películas depositadas sobre vidrio tuvieron una orientación preferencial (101), mientras que sobre sustratos de silicio y antimonio de indio tuvieron una orientación (112). En las películas de AlN/Si tratadas térmicamente se observaron señales de fotoluminiscencia en 1.805 y 1.811 eV cuyo origen fue atribuido a transiciones radiativas del tipo $\text{Al}_N \rightarrow$ banda de valencia. Los valores de α , coeficiente de absorción, de las películas de AlN/vidrio variaron entre 0 y $5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de la banda prohibida de las películas de InN variaron entre 2.4 y 2.8 eV, encontrándose que estos valores fueron afectados por la presencia de oxígeno en las películas. Mediante espectroscopia Raman se detectó en las películas de InN una señal ancha entre 270 y 650 cm^{-1} , cuyo origen se asoció al modo acoplado del fonón longitudinal óptico A_1 (LO) con el plasmón producido por la alta densidad de portadores de carga libres.

Abstract

In this work, the growth of indium nitride (InN) and aluminum nitride (AlN) films by using the RF-sputtering technique is presented, in which, in contrast with the conventional method used for the growth of these materials (consisting in the use of a mixture of argon and nitrogen gases), the energy of the argon ions was used to sputter and decompose a target of sodium azide (NaN_3), which is a solid compound with a high content of nitrogen, thus taking advantage of this property to use this compound as an alternative to nitrogen gas as a source of this element. This method does not have precedent so far, proposing with this a *new technique* for the growth of these materials. Through the employment of various substrates (silicon, glass slides and indium antimonide) and growth temperatures (ambient, 300, 450 and 550 °C) it could be observed that both the kind of substrate and its temperature influence the formation of aluminum nitride, while they do not seem to have an important effect on the formation of InN. Both the AlN and InN films show a hexagonal (wurtzite) structure, which is the stable polymorph of these compounds. The AlN films obtained presented a preferential orientation along the (100) plane, in contrast to that usually reported in the literature, namely (002); the kind of substrate has an effect on the orientation of the InN films, since those grown on glass substrates had a (101) preferential orientation, while the films deposited on silicon and indium antimonide grew in the (112) direction. A photoluminescence signal was observed in annealed AlN/Si films at 1.805 and 1.811 eV whose origin was attributed to radiative transitions of the type $\text{Al}_N \rightarrow$ valence band. The absorption coefficient of AlN/glass films varied from 0 to $5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. The presence of oxygen in the InN films affected their band gap energy, whose values ranged from 2.4 to 2.8 eV. A broad Raman band between 270 and 650 cm^{-1} was observed in the InN films and was associated with a coupled mode between the LO (A_1) phonon and the free carrier plasmon.

1. Introducción

Los nitruros de elementos de la familia 13 y sus aleaciones son de gran interés para la industria civil (de comunicaciones y de dispositivos que emplean almacenamiento de grandes volúmenes de datos, entre otras) y militar, debido a sus propiedades mecánicas y optoelectrónicas [1,2].

Entre sus propiedades podemos encontrar las siguientes: un alto grado de dureza, gran estabilidad térmica y química, así como una alta conductividad térmica [3]; debido a sus fuertes enlaces y a su alta ionicidad, estos compuestos cristalizan fácilmente durante el crecimiento y son menos propensos a atrapar estados [4]. Adicionalmente, los anchos de banda de los nitruros de elementos del grupo 13, comprenden desde 1.9 eV para el InN, 3.4 eV para GaN, 4.6 eV para el c-BN (nitruro de boro cúbico) y 6.2 eV para el AlN [5], haciendo a estos materiales útiles para aplicaciones ópticas a lo largo de todo el espectro visible y en la región del UV cercano [6]; con los anchos de banda prohibida de los nitruros binarios y ternarios abarcando estas regiones del espectro electromagnético, se puede pensar en construir dispositivos optoelectrónicos que puedan operar desde los 200 hasta los 1200 nm [7].

En el Cuarto Congreso de Nitruros Semiconductores (ICNS-4) realizado en Julio del 2001, en la ciudad de Denver, Colorado, se demostró que estos compuestos han llegado a ser materiales comercialmente viables. En dicha conferencia hubo fuerte representación de Europa, Asia, así como de Estados Unidos, mostrando el interés a nivel mundial en este tópico, lo que hace surgir a estos compuestos como materiales de vanguardia debido a las aplicaciones potenciales de éstos en aspectos tan diversos que van desde la fabricación de dispositivos para iluminación en estado sólido (LEDs de alta eficiencia y brillantez), que podrán sustituir en un futuro a las lámparas de halógeno y a los bulbos de luz incandescente, lo que contribuiría a reducir el consumo de electricidad utilizada para propósitos de iluminación, hasta iluminación de fondo de los teléfonos móviles, incrementando el tiempo de duración de la batería debido al bajo consumo de energía.

Otras aplicaciones potenciales de estos importantes materiales son las siguientes: Fuentes de luz para almacenamiento óptico de alta densidad [8], campo en el cual se han desarrollado láseres de longitud de onda corta, con una vida útil superior a las 6000 horas [5]; dispositivos electrónicos que pueden operar a temperaturas altas (los dispositivos de nitruro de aluminio pueden operar inclusive a 550 °C, mientras que los dispositivos

ordinarios basados en silicio fallan alrededor de los 120 °C) [3], fotodetectores UV [9], dispositivos de potencia y bajo ruido para su aplicación en fuentes de potencia, comunicaciones, control de fuego, vigilancia, sistemas multifuncionales de radiofrecuencia (RF), amplificadores de alta frecuencia para estaciones de comunicación inalámbricas [10], entre otras.

El nitruro de aluminio, en forma de película delgada ha sido generalmente preparado por la técnica de erosión catódica (o *sputtering* en inglés), utilizando un blanco de aluminio y una mezcla gaseosa de N₂/Ar. No se ha informado a la fecha, hasta donde sabemos, ninguna otra forma de prepararlo por erosión catódica en la que se utilice una fuente de nitrógeno diferente al gas molecular.

En el mismo caso se encuentran los nitruros de otros elementos del grupo 13, como el nitruro de indio.

La búsqueda de otras fuentes de átomos de nitrógeno, diferentes al N₂ gaseoso, para formar estos compuestos, es algo natural si se toma en cuenta la gran fuerza del enlace N≡N (944.7 KJ/mol) y la consecuente dificultad para romperlo [11]. Así, en este trabajo se presenta por primera vez un método para obtener películas delgadas de nitruros de elementos del grupo 13 (aluminio e indio) por la técnica de erosión catódica, empleando un compuesto nitrogenado (azida de sodio) como fuente de este elemento.

2. Antecedentes

2.1. Nitruro de aluminio (AlN)

Recientemente, el nitruro de aluminio ha generado un gran interés debido a sus propiedades (Tabla 1), las cuales van desde un ancho de banda prohibida directa muy grande, (es prácticamente el material con mayor ancho de banda prohibida que aún es considerado como un semiconductor [12]), que le confiere transparencia en la porción visible del espectro electromagnético, hasta una alta estabilidad química y térmica, lo que le permite ser utilizado en condiciones en las que otros dispositivos fallarían (se ha observado la posibilidad de operar a temperaturas tan altas como 550°C, mientras que los dispositivos basados en silicio fallan alrededor de los 120°C [3]). Sin embargo, para que la aplicación de este material se extienda, muchos problemas deben ser aún resueltos para su comercialización, pues el éxito de varios sistemas comerciales y militares depende de la disponibilidad de sustratos de gran diámetro que tengan pocos defectos, alta calidad y que sean económicos [13].

Tabla 1. Propiedades del nitruro de aluminio (AlN)

<i>Nombre</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valor</i>	<i>Referencia(s)</i>
<i>Dureza Vickers</i>	HV	1400 Kg/mm ²	[14]
<i>Conductividad térmica</i>	k	3.4 W/cm·K 3.2 W/cm·K	[15, 21, 27] [23]
<i>Resistividad eléctrica</i>	η	$\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$	[21]
<i>Ancho de banda prohibida</i>	E_g	6 eV 6.1 eV 6.2 eV	[12] [15] [5, 19, 22-23]
<i>Entalpía de formación</i>	ΔH_{298K}	-76.1 Kcal/mol	[18]
<i>Entropía de formación</i>	ΔS_{298K}	4.8 Kcal/°·mol	[18]
<i>Concentración de portadores</i>	n	$\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[5]
<i>Movilidad</i>	μ	$< 2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	[5]

El aluminio y sus aleaciones tienen un alto interés tanto en la industria automovilística, como en la industria aeronáutica, debido a su ligereza, maquinabilidad, resistencia a la corrosión y elevada resistencia específica; sin embargo, estos carecen de buena resistencia al desgaste. El nitruro de aluminio, por otra parte, posee una combinación deseable de características que el aluminio por sí solo no posee: es resistente a la corrosión, es un buen conductor térmico y tiene una gran dureza, lo que lo hace resistente al desgaste (sin embargo, es frágil) [14].

El nitruro de aluminio es un material que puede cristalizar en dos fases: la fase cúbica (blenda de zinc) y la fase hexagonal (wurtzita) [15], siendo la primera metaestable, difícil de crecer, y además tiene un ancho de banda prohibida indirecto [12].

Como se mencionó anteriormente, el nitruro de aluminio tiene un ancho de banda prohibida (E_g) relativamente grande para los semiconductores; los valores de E_g informados en la literatura están dentro del intervalo de 6 a 6.2 eV, siendo este último valor el más frecuentemente encontrado; además, es el mayor ancho de banda prohibida de los nitruros de los metales del grupo 13 (excluyendo al talio, pues no hay registros del nitruro de este elemento). La estructura de bandas del nitruro de aluminio, en sus fases de wurtzita y blenda de zinc, se representan en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

Siendo transparente, el nitruro de aluminio puede encontrar aplicación en el campo de las películas ópticas [16]; esta transparencia, aunada a su elevada dureza, y a su resistencia al desgaste, hace posible también su aplicación en el campo de los recubrimientos ópticos duros [17]. Las propiedades dieléctricas de este material permiten que sea aplicable en dispositivos que operen en regímenes de transporte de alto campo, alcanzando valores del orden de algunos MV/cm [12]; es también muy resistente al voltaje de rompimiento y altamente resistivo [18], aunque es importante hacer notar que aun teniendo estas propiedades de aislante, la capacitancia interfacial de este material es muy baja [16]. El alto valor del ancho de banda prohibida del nitruro de aluminio permite su aplicación en dispositivos optoelectrónicos de altas energías, como por ejemplo en sensores ópticos que operen en el intervalo espectral ultravioleta y láseres azules [19, 20]; sin embargo, las propiedades ópticas de este material son fuertemente influenciadas tanto por los defectos intrínsecos, como por los inducidos [15].

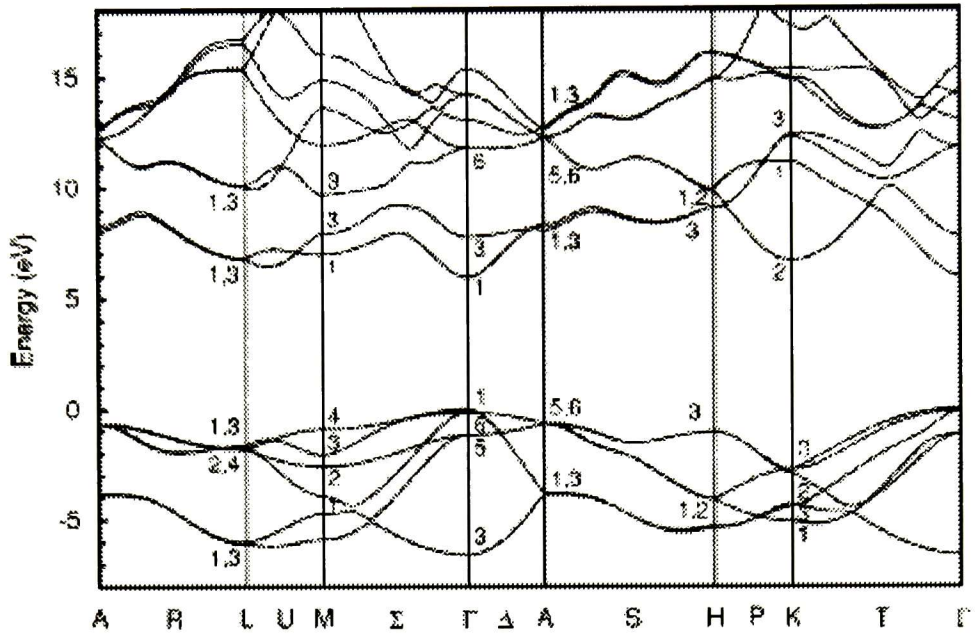


Fig. 1. Estructura de bandas del $\alpha\text{-AlN}$ (estructura tipo wurtzita) a lo largo de las líneas de alta simetría de la zona de Brillouin [7].

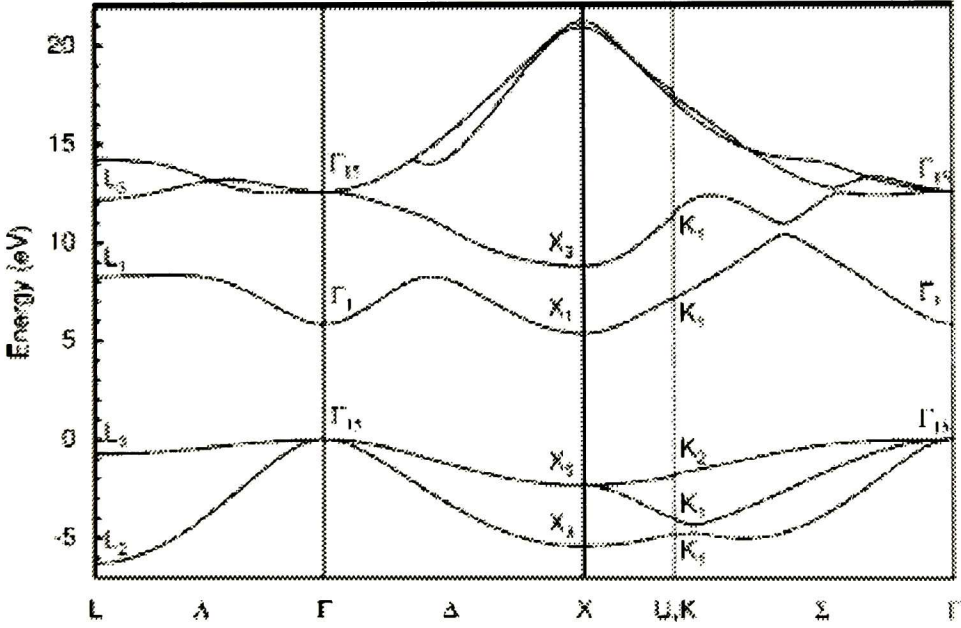


Fig. 2. Estructura de bandas del $\beta\text{-AlN}$ (estructura tipo blenda de zinc) a lo largo de las líneas de alta simetría de la zona de Brillouin [7].

Como se mencionó anteriormente, otra característica importante de este material es que posee una alta conductividad térmica (Tabla 1) [2, 13, 19, 21-23], lo cual lo hace prometedor para aplicaciones de disipación térmica en electrónica [23, 24]. En general, el nitruro de aluminio es resistente a la temperatura [22], lo que hace factible su aplicación en la fabricación de transistores de altas temperaturas [5]; esta resistencia a la temperatura, en conjunto con sus propiedades dieléctricas, lo hace potencialmente útil en aplicaciones tales como dispositivos de radiofrecuencia de altas potencias, donde se requieren substratos aislantes con alta conductividad térmica [25]; en dispositivos de microondas de altas frecuencias, en donde compete con el arseniuro de galio y el silicio en términos de ganancia, potencia de salida, eficiencia a bajas frecuencias, y promete tener aún un mejor desempeño a altas frecuencias [13]; sin embargo, los factores microestructurales tales como el tamaño de grano, la interfaz y la concentración de impurezas, pueden contribuir en el proceso de dispersión de fonones, y por tanto, influirán en las propiedades de transporte de calor, las cuales serán críticas en los dispositivos de altas temperaturas y altas energías de tamaño reducido [23].

Los nitruros de elementos del grupo 13 no sólo tienen la ventaja de su posible aplicación en ambientes con altas temperaturas, sino también en ambientes agresivos [5], debido a su alta estabilidad química [3, 19-20, 23, 26]; así, se ha informado su resistencia relativamente buena a la oxidación [14, 16], así como a los químicos cáusticos [22].

Mientras que el nitruro de galio se prefiere como película delgada para la fabricación de diodos láser azul/violeta, el nitruro de aluminio sería ideal como sustrato, debido al parecido de las constantes de red entre ambos materiales [2, 21, 25, 27]; además, se ha informado que el nitruro de aluminio y sus aleaciones con el nitruro de galio han sido utilizados en la fabricación de dispositivos ópticos para su utilización en las áreas tanto de emisión, como de detección de longitudes de onda corta [22, 25].

Otra característica importante del nitruro de aluminio es el hecho de tener propiedades piezoeléctricas atractivas, tales como una constante de acople piezoeléctrico grande [20] y una alta velocidad de propagación de las ondas acústicas (se ha informado que la velocidad acústica en este material es aproximadamente el doble que en materiales como el óxido de zinc y el sulfuro de cadmio [18]), lo que lo hace un material apropiado para su aplicación en dispositivos de onda acústica de superficie (SAW o *surface acoustic*

wave, en inglés) [17-18, 20-23, 28-29,], así como para la fabricación de dispositivos electroacústicos tales como filtros de onda acústica en volumen, resonadores, osciladores, etc. [29].

El nitruro de aluminio con estructura de wurtzita tiene un grupo espacial $P6_3mc$. Sus constantes de red son $a=0.3110\text{ nm}$ y $c=0.4980\text{ nm}$. En esta estructura del AlN, cada átomo de Al está rodeado por cuatro átomos de N, formando un tetraedro distorsionado con tres enlaces Al-N_i ($i = 1,2,3$), llamados B₁, y un enlace Al-N₀ en la dirección del eje c , llamado B₂; las longitudes de los enlaces son $B_1=0.1885\text{ nm}$ y $B_2=0.1917\text{ nm}$; los ángulos de enlace son: para N₀-Al-N₁ 107.7° y para N₁-Al-N₂ 110.5° , como se muestra en la Figura 3. De modo similar, se forma un tetraedro con un átomo de N en el centro, rodeado por cuatro átomos de aluminio.

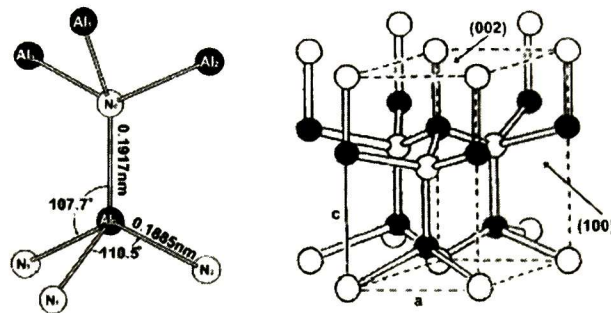


Fig. 3. Nitrato de aluminio en fase hexagonal (wurtzita) [14].

En la celda cristalina del AlN (Figura 4), los átomos de Al y de N utilizan cada uno cuatro orbitales híbridos sp^3 (aproximadamente, ya que en una molécula tipo A-B₄, donde A es el átomo central, el ángulo sp^3 entre enlaces B-A-B es de 109.5°) [18].

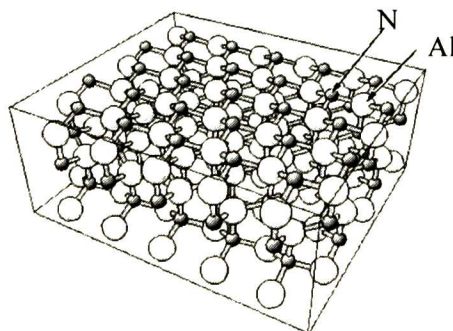


Fig. 4. Nitrato de aluminio; esquema por K. Hermann; Theory Department, Fritz-Haber-Institut, Berlin.

2.1.1. El nitruro de aluminio como película delgada

En la actualidad se utilizan muchos métodos para crecer películas delgadas de nitruro de aluminio, como por ejemplo:

- Erosión catódica (sputtering) a radio frecuencia o a corriente directa [30]
- Depósito químico de vapor (CVD) [30]
- Depósito químico de vapor asistido por láser (LCVD) [30]
- Depósito químico de vapor metal-orgánico (MOCVD) [22]
- Epitaxia de haces moleculares (MBE) [30]
- Transporte físico de vapor (PVT) [13]
- Método de Sublimación-Recondensación [21]

Sin embargo, la calidad y el desempeño de las películas delgadas de nitruro de aluminio son fuertemente influenciados por la microestructura del material depositado, la cual es afectada en gran medida, a su vez, tanto por las condiciones de depósito, como por el tipo de sustrato.

Para la realización del presente trabajo, se eligió al silicio con orientación (111) como sustrato, debido a que en la literatura se ha informado que éste tiene un coeficiente de expansión térmica comparable [18]; además, soporta temperaturas relativamente altas (p.f.=1412 °C), lo que permite el depósito de este material a mayores temperaturas que otros sustratos (por ejemplo, ciertos tipos de vidrio).

La influencia del tipo de sustrato en la calidad de la película depositada es muy marcada, debido a que, por muy parecidas que puedan ser las constantes de red, éstas no son idénticas, lo que ocasiona la aparición de defectos estructurales, tales como dislocaciones, y el consecuente esfuerzo en las películas influye en gran medida en las propiedades de transporte de calor. La superficie puede considerarse como un defecto en la periodicidad de un arreglo cristalino, y la rugosidad de ésta influye de manera muy importante en las propiedades de propagación de las ondas acústicas cuando las películas delgadas se requieren para dispositivos de onda acústica de superficie. Mientras que el nitruro de aluminio puro es transparente en la región visible del espectro electromagnético, esta propiedad es afectada por los defectos, los cuales además afectan las propiedades de transporte de calor; se ha informado en la literatura que películas delgadas de nitruro de aluminio presentan cierta coloración ámbar [31], la cual ha sido atribuida a los defectos

nativos (tales como dislocaciones o vacancias), o a los defectos introducidos (iones implantados en la película).

En lo que respecta a las películas delgadas de nitruro de aluminio crecidas por erosión catódica, se ha encontrado que los factores como la presión del gas de operación (mezcla argón/nitrógeno), la temperatura y la distancia blanco-substrato influyen de manera determinante en las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas de las películas depositadas; una combinación de baja presión del gas de operación y una corta distancia blanco-substrato, tienden a arrojar como resultado películas de nitruro de aluminio con una orientación (002), la cual es preferida para los dispositivos de onda acústica de superficie; por el contrario, si se incrementa la presión del gas de operación, y se incrementa la distancia blanco-substrato, esto induce un crecimiento preferencial en las direcciones (100) y (001), con la consecuente disminución de la orientación preferencial (002) [26].

El efecto de la concentración de nitrógeno informado en la literatura es que conforme se incrementa la fracción de nitrógeno en la mezcla N_2/Ar , los crecimientos tienden a cambiar su orientación preferencial de la dirección (111) cuando hay un 25% de nitrógeno, a la (002) cuando hay un 100% de nitrógeno [23]; asimismo, se ha informado que el incremento de la fracción de nitrógeno del 50 al 100% tiene un efecto en el grano, haciéndolo más pequeño y homogéneo [32].

Uno de los principales problemas de este material, es que el oxígeno es un contaminante común; se ha informado en la literatura que a altas concentraciones, el oxígeno entra en la estructura del nitruro de aluminio en forma de Al_2O_3 . El efecto de este elemento en el coeficiente de absorción óptica del material, es que la banda de absorción puede llegar a variar de 3.5 a 5.5 eV [33].

2.2. Nitruro de Indio (InN)

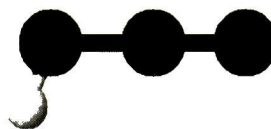
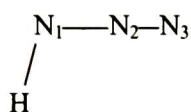
El nitruro de indio es el material menos estudiado dentro de los nitruros de los elementos de la familia 13, debido probablemente a que es difícil de preparar por su relativamente baja estabilidad térmica [34]. El nitruro de indio crece, al igual que el nitruro de galio y de aluminio, con dos tipos de estructura: cúbica (blenda de zinc) y hexagonal (wurtzita), siendo esta última la fase estable [7].

Los modelos teóricos muestran que los dispositivos transistores de efecto de alto campo (HFET) basados en el nitruro de indio, podrían operar a frecuencias de microondas mayores que los dispositivos basados en el nitruro de galio; los cálculos también sugieren que el nitruro de indio puede tener propiedades de transporte electrónico superiores al nitruro y al arseniuro de galio, en un amplio intervalo de temperaturas, que va desde los 150 hasta los 500 K [35]; a este respecto, las mediciones Hall muestran que las películas de nitruro de indio tal y como crecen, son siempre tipo *n*, con una elevada concentración de electrones ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [5]; se ha informado una movilidad electrónica de $2700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para concentraciones de portadores de $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a temperatura ambiente, en muestras policristalinas de este material [35], aunque recientemente se ha observado una movilidad superior (se ha informado hasta $4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [36].

Los primeros estudios de películas de nitruro de indio crecidas por la técnica de erosión catódica, sugirieron un ancho de banda prohibida directo con un valor alrededor de 2 eV [36-37], mientras que varios cálculos arrojaron los valores que se muestran en la Tabla 2. En la actualidad hay una discusión al respecto del valor del ancho de banda prohibida del nitruro de indio, ya que recientes caracterizaciones ópticas de cristales de este material, crecido mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) o mediante depósito químico de vapor metal-orgánico (MOCVD), han provisto evidencia convincente de que el ancho de banda prohibida real del nitruro de indio es de alrededor de 0.7 eV a temperatura ambiente [37], valor que es casi 1.2 eV menor que el ancho de banda prohibida más ampliamente aceptado para este material, el cual es de 1.89 eV [35].

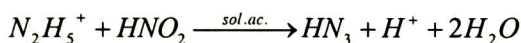
2.3. Azidas metálicas

Los compuestos denominados *azidas metálicas*, $M(N_3)_x$, son derivados del ácido hidrazóico, HN_3 , el cual constituye una de las muy pocas moléculas en las que existen más de dos átomos de nitrógeno unidos entre sí [42]:

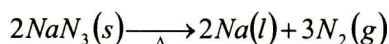


Donde los enlaces $H-N_1-N_2$ forman un ángulo de 110° , y la distancia interatómica en el enlace N_1-N_2 es de 1.24 \AA y de 1.13 \AA en el enlace N_2-N_3 .

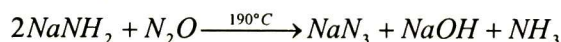
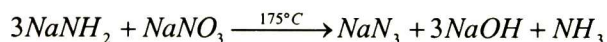
El ácido hidrazóico ($pK_a^{25} = 4.75$) es un líquido incoloro (p.e.= 37°C) y explosivo, que se obtiene por acción de agentes oxidantes sobre sales de hidrazinio [11]:



Se conocen azidas de muchos metales; las de metales pesados por lo general son explosivas; las azidas de plomo, mercurio y bario explotan cuando son golpeadas bruscamente, por lo que se usan en casquillos detonantes. Las azidas de los metales más electropositivos (grupos 1 y 2) no son explosivas y, de hecho, se descomponen de manera cuantitativa cuando se les calienta a 300°C o más; por ejemplo [11]:



La azida de sodio se prepara por medio de las siguientes reacciones [11]:



El ion azida, N_3^- , presente en la azida de sodio y en las demás azidas iónicas, también funciona como ligante en complejos de metales de transición y, en general, se comporta de manera similar a un ion halogenuro, por lo que se le considera dentro de las especies conocidas como pseudohalogenuros, aunque no se conoce el pseudohalógeno correspondiente, $(N_3)_2$ [11, 43].

Tabla 2. Propiedades del nitruro de indio (InN)

Parámetro	Valor	Referencia
Constantes de red (Å)	a = 3.54 c = 5.7	[38-39]
	a = 3.54 c = 5.69	[5]
	a = 3.54 c = 5.71	[40]
	a = 3.544 c = 5.718	[41]
	ZB* a = 4.98	[39]
Ancho de banda prohibida (eV)	1.89	[35]
	1.86	[38]
	~2	[36]
	WZ* ~ 1.3** ZB* ~ 1.5**	[34]
	0.9	[41]
	WZ* 1.9 ZB* 1.9-2.0	[39]
	0.7	[37]
Velocidad del sonido longitudinal (cm/s)	6.24×10^5	[38]
Velocidad del sonido transversal (cm/s)	2.55×10^5	[38]
Densidad (g/cm ³)	6.81	[38]
Constante de acople piezoeléctrico, K _{av} ²	0.0652	[38]
Movilidad (cm ² /V·s)	2700	[35]
	4×10^3	[36]

* WZ = wurtzita, ZB = blenda de Zinc

** Son valores calculados

El ion azida es simétrico y lineal ($N-N$, 1.16 Å) y su estructura electrónica se puede representar en la Teoría de Enlaces de Valencia como el siguiente híbrido de resonancia [11]:



Estas formas canónicas son consistentes con el hecho de que las distancias interatómicas en el ion azida (1.16 Å) son mayores que las correspondientes al enlace triple presente en la molécula de N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$, 1.098 Å), pero menores que las de un enlace doble ($\text{N}=\text{N}$, 1.25 Å) [44]. En otras palabras, el enlace nitrógeno–nitrógeno es más débil en el ion azida, que en el dinitrógeno o nitrógeno molecular, lo que nos permitió proponer en este trabajo al primero como una fuente viable de átomos de nitrógeno para el proceso de preparación de nitruros de metales del grupo 13 por erosión catódica, en sustitución del N_2 gaseoso.

2.4. Proceso de erosión catódica (sputtering)

El proceso de erosión catódica puede ser definido como el desprendimiento de partículas de la superficie de un blanco, mediante el bombardeo con iones de alta energía. Es debido a esta colisión de partículas energéticas, que los átomos localizados en ese sitio adquieren energía suficiente para desprenderse del material. Esta técnica es muy conveniente para el crecimiento de compuestos y aleaciones cuyos constituyentes tengan puntos de fusión y presiones de vapor muy diferentes, pues no es influenciada por estas propiedades.

2.4.1. La erosión catódica como proceso de crecimiento

La erosión catódica es una de las técnicas más utilizadas en la fabricación de dispositivos electrónicos para el crecimiento de películas delgadas, esto debido a la gran variedad de materiales que se pueden preparar (materiales conductores, aislantes, semiconductores, compuestos, aleaciones, etc.); otras de las aplicaciones incluyen, además: limpieza de sustratos, depósito de capas pasivadoras, contactos metálicos, erosión de muestras para análisis químico, entre otras.

El proceso de erosión catódica fue informado por primera vez en la literatura por Groove en 1852 [45]; de ahí, no fue sino hasta 1933, que Robertson y Clapp registraron la remoción de material de las paredes de un tubo de vidrio si este se sometía a descargas de alta frecuencia excitadas por medio de electrodos externos [46]. Sin embargo, es reciente que la rama de la ciencia interesada en la interacción superficie-partícula ha evolucionado; dicha evolución ha sido facilitada por el desarrollo paralelo de tecnologías de ultra-alto vacío y de técnicas de microanálisis altamente sensibles para la identificación del estado de las partículas dispersadas, así como del material implantado. En 1955, Wehner propuso el principio de la erosión catódica a radiofrecuencia (RF), cuya viabilidad fue demostrada por sus colaboradores algunos años más tarde.

Posteriormente, Davidse y Maissel desarrollaron la erosión catódica a radiofrecuencia como una técnica para el depósito de películas delgadas aislantes, a altas velocidades [47].

2.4.2. Mecanismo físico de la erosión catódica

La erosión catódica consiste en acelerar iones por medio de un campo eléctrico, para hacerlos colisionar con la superficie de un blanco y desprender de éste material; estos iones que colisionan con el material, provienen de un plasma que es una parte esencial del proceso de la erosión catódica. Hay varias maneras de generar el gas de iones positivos necesario para el proceso; el uso de descargas produce gas ionizado mediante el establecimiento de potenciales elevados entre dos electrodos planos paralelos en un gas a baja presión. Los iones positivos del gas ionizado bombardean el blanco (usualmente el cátodo), expulsando átomos que se depositan en el substrato montado en el ánodo.

En el sistema de erosión catódica utilizado para la realización del presente trabajo, se forma un plasma anular, como se muestra en la Figura 5.

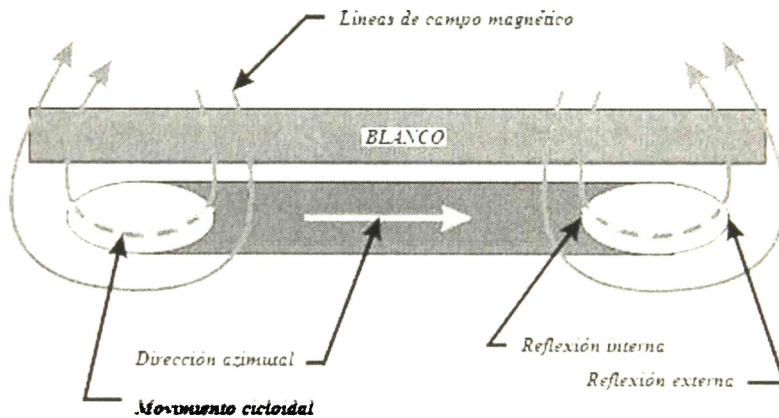


Fig. 5. Sección transversal del plasma de tipo anular.

En el proceso de erosión catódica, si la energía de la partícula incidente es pequeña (menor que la energía de enlace entre las partículas de la red), la erosión catódica no ocurrirá; para la mayoría de los materiales, este umbral energético es del orden de algunas decenas de electrón-volts (eV). Lógicamente, debemos esperar encontrar que el umbral de energía para que ocurra la erosión física se relaciona con el calor de sublimación, esto debido a que el proceso de erosión catódica es, después de todo, un cambio de fase del estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido, sin embargo, una importante

distinción entre la erosión catódica y cualquier otra técnica de PVD (Physical Vapor Deposition), es que los átomos erosionados pueden tener energías cinéticas muy elevadas.

Durante el bombardeo, y a energías a las que se obtiene una erosión significativa, el intercambio energético entre un ion incidente y un átomo de la superficie del blanco, es más grande que las energías entre los enlaces de la red o que las energías vibracionales de los átomos en la red; como consecuencia de esto, los átomos vecinos no se ven involucrados en la primera colisión, pues ésta es estrictamente binaria, lo que significa que la partícula incidente transmite una fracción significativa de su energía al átomo con el que colisiona, conservando el resto para sí.

Se utilizan generalmente iones como proyectiles debido a la dificultad de producir haces intensos de átomos neutros energéticos, y a la baja transferencia de momento posible por la colisión entre electrones y sólidos. Esencialmente un ion tiene el mismo tamaño que un átomo, por lo que el bombardeo de la superficie de un sólido por iones energéticos da lugar a una variedad de efectos, tanto físicos como químicos, en la superficie del blanco, tales como:

1. Emisión de partículas neutras
2. Emisión de electrones secundarios
3. Emisión de iones positivos y/o negativos
4. Emisión de radiación
5. Reflexión de partículas incidentes
6. Desadsorción de gases
7. Implantación de partículas incidentes
8. Calentamiento
9. Disociación química
10. Difusión en el volumen
11. Cambios cristalográficos
12. Reflexión de algunas de las especies emitidas de vuelta hacia el blanco, ya sea por colisiones con el gas de la descarga o por atracción electrostática [48]

Estos efectos se muestran esquemáticamente en la Figura 6. Los efectos predominantes dependen principalmente de la energía y la masa de la partícula incidente, el

ángulo de incidencia, así como de las masas de los átomos de la red involucrados, y de la textura, orientación y estructura electrónica del blanco.

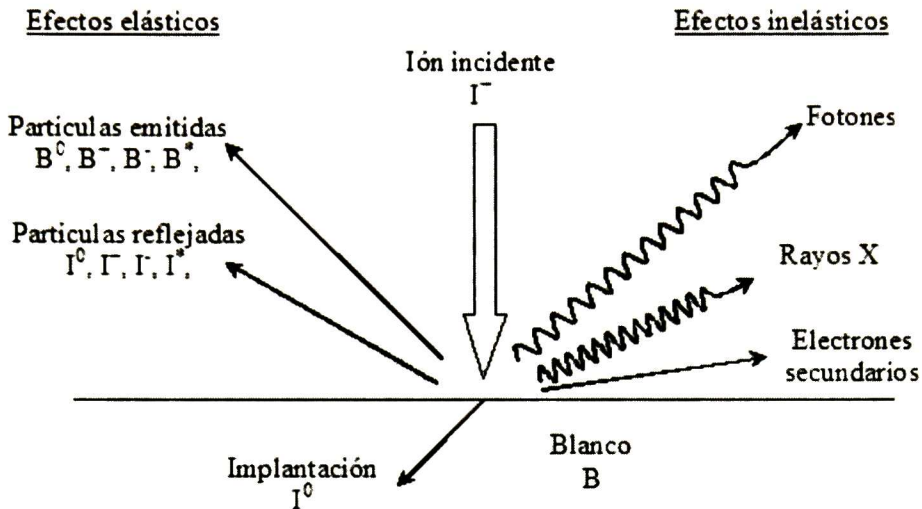


Fig. 6. Diagrama esquemático de las interacciones ion-superficie.

Como se puede observar en la Figura 6, uno de los fenómenos que ocurren es la emisión de uno o más átomos del blanco; de aquí se obtiene un parámetro importante, que se denomina *rendimiento de la erosión (sputtering yield)*, Y , el cual no es más que la razón del número de partículas emitidas respecto del número de partículas incidentes:

$$Y = \frac{\text{"Número de partículas emitidas"}}{\text{"Número de partículas incidentes"}}$$

La cantidad anteriormente mencionada, determina la razón de erosión de los blancos bombardeados, pero no indica, necesariamente, la razón de crecimiento de las películas depositadas; el rendimiento de la erosión depende de la especie y naturaleza del blanco, así como de la energía y ángulo de incidencia de la especie bombardeante, y es relativamente insensible a la temperatura del blanco, e independiente de la ionización de las partículas bombardeantes; sin embargo, como se mencionó con anterioridad, existe un valor de energía umbral, el cual está relacionado con el calor de sublimación del material a erosionar.

2.4.3. Descripción del proceso de crecimiento de películas por medio de la erosión catódica

El proceso de erosión catódica se lleva a cabo en una cámara, en la cual se ha hecho el vacío hasta una presión del orden de 10^{-6} a 10^{-7} Torr, por medio de una serie de bombas, inicialmente una bomba mecánica hasta alcanzar una presión de 10^{-2} Torr y después una bomba turbomolecular para obtener las presiones antes mencionadas. Posteriormente, a la cámara de vacío se introduce un flujo continuo del gas de proceso, hasta una presión de operación que comprende un intervalo que varía típicamente de 1 a 100 mTorr; estas condiciones proveen un medio adecuado en el que pueda iniciarse y ser mantenida la descarga luminosa que suministra las partículas para el bombardeo. En los plasmas de descargas luminosas, el grado de ionización es típicamente de 10^{-4} , mientras que la densidad de iones es típicamente de 10^9 a 10^{12} cm^{-3} , por lo que el gas consiste principalmente de partículas neutras [49].

El argón es preferentemente utilizado como gas de proceso, debido a que tiene una masa atómica grande que conduce a un buen rendimiento de erosión, la relativa facilidad de ionización de dicho elemento ($I_1 \cong 15.761$ eV), así como su bajo costo.

Previamente se mencionó una gama de fenómenos que ocurren durante el bombardeo de una superficie de un blanco mediante iones, de los cuales, uno es la emisión de electrones secundarios, que son importantes para el sostenimiento del plasma de la descarga luminosa, así como para la producción de un número mayor de iones, necesarios para el proceso de erosión catódica. Cuando un ion se aproxima a la superficie del blanco, a cualquier energía y ángulo de incidencia, existe una elevada probabilidad de que sea neutralizado inmediatamente antes del impacto por interacción con los electrones de la red cristalina, localizados en la parte externa del blanco, o bien, por la captura de un electrón emitido por el campo. Dicha interacción involucra dos electrones, de los cuales, uno es capturado por el ion incidente como un electrón orbital, originando consecuentemente la neutralización de dicho ion; esta energía de neutralización se transfiere entonces por un proceso no radiativo tipo Auger a los electrones de conducción de la red [45], los cuales adquieren el exceso de energía y momento, causando su expulsión de la superficie. A este proceso de expulsión se le conoce como emisión secundaria y a los electrones emitidos se les conoce como electrones secundarios. Estos electrones son cruciales para el proceso,

pues al colisionar éstos con átomos neutros del gas, pueden producir diversos fenómenos tales como la disociación, ionización o excitación de las moléculas, como se describe a continuación:



2.4.4. Descarga luminosa aplicando un voltaje directo

Se ha hecho mucho énfasis en el plasma de la descarga, sin embargo, aún no se ha esclarecido cómo es que ésta se lleva a cabo. Este es un fenómeno que también ocurre en la naturaleza, y se le llama *aurora* (boreal o austral); cuando los rayos cósmicos inciden sobre las capas superiores de la atmósfera (que a estas alturas está enrarecida), éstos ionizan a las moléculas del aire, produciendo un plasma. En los finales de los 1800's, los científicos experimentaron con fenómenos eléctricos en contenedores de vidrio a los que se les había evacuado la mayoría del aire, y se produjeron ahí haces de lo que parecían ser partículas cargadas negativamente, las cuales posteriormente fueron llamadas electrones. Cuando los electrones golpean un obstáculo, se produce una descarga de luz (fenómeno que sucede en los tubos de rayos catódicos, tales como las pantallas de televisión y los monitores de las computadoras); en ese entonces, eso llevó a la idea de que lo mismo provocaba las auroras.

Considérese dicho contenedor de vidrio en el cual se encuentra un gas a baja presión, el cual tiene además, dos electrodos de igual área, de frente entre sí y separados una distancia razonable, a los cuales se les aplica un voltaje directo; con la aplicación de un voltaje al gas, se producen pulsos aleatorios de corriente y al incrementarse suavemente la corriente, el gas comienza a iluminarse; es en este momento cuando se dice que se tiene una descarga luminosa dentro del tubo y es posible observar una zona oscura en el cátodo. La diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo se elimina casi por completo a través de la zona oscura, dejando el espacio de la descarga casi libre de campo. El voltaje para el cual

esto sucede, se llama voltaje de descarga (V_m) y es crucial para la formación de la descarga luminosa; su magnitud depende principalmente de parámetros como la presión del gas y la separación entre los electrodos, pues ellos determinan la longitud de la trayectoria libre media de los electrones emitidos. Si la presión del gas y/o la separación son demasiado grandes, los iones perderán gran parte de su energía en colisiones inelásticas con átomos neutros del gas, y cuando llegan al cátodo, no tienen la energía suficiente para producir más electrones secundarios; por el contrario, si la presión del gas es demasiado baja y/o la separación entre electrodos es muy pequeña, entonces los electrones no realizarán un suficiente número de colisiones antes de ser colectados por el ánodo.

2.4.5. Descarga luminosa a radiofrecuencia

Si ahora, en lugar de un voltaje directo, se aplica un voltaje alterno a baja frecuencia a este tubo, se observa que el sistema se comporta como si tuviera dos cátodos. De hecho, este sistema es en realidad una sucesión de descargas DC de vida corta de polaridad alternante, debido a que a bajas frecuencias, hay tiempo suficiente para que la descarga sea completamente establecida dentro de cada ciclo.

Si la frecuencia del voltaje se incrementa, se observa que la presión mínima a la que la descarga se produce, gradualmente se reduce; el efecto es detectable a partir de los 50KHz y se desnivela para frecuencias en exceso de unos cuantos MHz. Esto indica que hay una fuente adicional de ionización distinta de los electrones secundarios expulsados desde los electrodos. Esta fuente son los electrones en el espacio de la descarga que son calentados como consecuencia del hecho que se encuentran oscilando en un campo a radiofrecuencia, adquiriendo la suficiente energía para ionizar los átomos del gas con los que colisionan. Con esto, el electrodo de alto voltaje, que es esencial en la descarga luminosa al aplicar un voltaje directo para la generación de electrones secundarios, no es necesario para mantener la descarga a radiofrecuencia.

La erosión catódica a radiofrecuencia resultó de la dificultad de crecimiento de películas delgadas de materiales no conductores cuando se aplicaba un voltaje directo. Si se coloca una placa conductora dentro de un plasma, entonces es posible aplicar un voltaje negativo a dicha placa, logrando con esto que los iones se aceleren hacia ella. Si sobre esta placa conductora ponemos un material no conductor (blanco), los iones acelerados

colisionarán con él, provocando así la erosión de este material; este proceso tiene una duración del orden de 10^{-7} segundos, tiempo después del cual se forma una acumulación de carga sobre la superficie del no conductor, neutralizando así el potencial negativo que se está aplicando sobre la placa conductora. Si ahora se invierte la polaridad, es decir, se aplica un voltaje positivo sobre la placa, los electrones serán acelerados hacia ésta, golpeando el aislante intermedio e incrementando paulatinamente la carga negativa sobre la superficie del aislante, que en determinado momento (alrededor de 10^{-9} segundos) será suficiente para neutralizar el potencial positivo aplicado. Si nuevamente se invierte la polaridad (aplicando un voltaje negativo a la placa conductora otra vez), los iones nuevamente son acelerados hacia la placa, erosionando una vez más al aislante intermedio. De ahí se deriva la necesidad de utilizar una fuente a radiofrecuencia que opere en el orden de los megahertz, pues la razón de cambio de polaridad es lo suficientemente elevada para permitir la erosión de materiales aislantes de manera práctica.

3. Objetivos

- a) Desarrollar un método novedoso para obtener películas delgadas de nitruros de elementos del grupo 13 (aluminio, indio) por la técnica de erosión catódica, en el cual se utilice un compuesto de nitrógeno (azida de sodio) como fuente de este elemento, a diferencia del método tradicional, en el que se recurre al uso de nitrógeno molecular.

- b) Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas obtenidas.

4. Desarrollo experimental

En esta sección se describen los procesos experimentales utilizados en la elaboración de las películas delgadas. Se han incluido secciones que detallan la limpieza de los distintos sustratos, la preparación de los blancos, el crecimiento de las películas, los tratamientos térmicos posteriores y los estudios realizados a cada serie de muestras.

4.1. Preparación de los sustratos

4.1.1. Limpieza de los sustratos de vidrio

- Se lavaron con jabón neutro, tallándolos con una esponja suave con la finalidad de que los sustratos no se rayaran.
- Se retiró el jabón con agua corriente, lavándolos a continuación con agua destilada; se acomodaron después en un vaso de precipitados con agua destilada para evitar el polvo del aire.
- Se retiró el agua destilada con etanol y se sumergieron en otro recipiente con este disolvente.
- Se secaron los sustratos con una pistola de aire caliente y se colocaron en una caja porta-muestras.
- Se lavaron con una mezcla de xileno-acetona-etanol 1:1:1 en baño ultrasónico, durante 5–10 minutos.
- Se retiró la mezcla de xileno-acetona-etanol y se enjuagaron con acetona en ultrasonido durante 5–10 minutos.
- Se retiró la acetona y se enjuagaron con etanol en ultrasonido durante 5–10 minutos.
- Se secaron cuidadosamente con nitrógeno presurizado, se colocaron en un vaso de precipitados y se agregó una solución de HCl en agua (1:3) hasta sumergir los sustratos.
- Se calentaron a ebullición en la solución antes mencionada, durante 3 horas.
- Se retiraron uno a uno los sustratos y se quitó el exceso de ácido con agua destilada.
- Se retiró el agua con etanol y finalmente se les dejó sumergidos en un recipiente con este disolvente para evitar el polvo, quedando listos para, después de un secado con nitrógeno presurizado, ser colocados en el porta-sustratos del equipo de erosión catódica.

4.1.2. Limpieza de los substratos de Silicio

- Primera etapa: desengrasado
 - Las obleas de silicio (111) se sumergieron en una solución de xileno:acetona:etanol 1:1:1 y se colocaron en un baño ultrasónico por 5 minutos.
 - Se retiró el exceso de la solución anterior con etanol, se sumergieron las obleas de Si en este disolvente y se colocaron en ultrasonido por 5 minutos.
 - Se retiró el exceso de etanol con acetona y se lavaron con este disolvente en ultrasonido por 5 minutos.
 - Finalmente, se enjuagaron los substratos de Si con agua destilada, en un baño ultrasónico por 5 minutos.

- Segunda etapa: eliminación del óxido nativo de la superficie.
 - Se sumergieron las obleas de Si por 30 segundos en una solución de HF al 10%.
 - Se enjuagaron los substratos de Si con agua destilada en un baño ultrasónico por 5 minutos.

- Tercera etapa: eliminación de compuestos orgánicos en la superficie de la oblea de Si.
 - Se preparó una solución $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ en la proporción 5:1:1.
 - Se sumergieron las obleas de Si en esta solución y se calentó a 90°C durante 20 minutos.
 - Se retiró el exceso de esta solución con agua destilada, en un baño ultrasónico, por 5 minutos e inmediatamente después se procedió a realizar nuevamente la segunda etapa.

- Cuarta etapa: eliminación de metales en la superficie de la oblea de Si.
 - Se preparó una solución $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ en la proporción 6:1:1.

- Se sumergieron las obleas de Si en esta solución y se calentó a 90°C durante 20 minutos.
- Se retiró el exceso de esta solución con agua destilada, en un baño ultrasónico, por 5 minutos e inmediatamente después se procedió a realizar nuevamente la segunda etapa.
- Finalmente, se enjuagaron las obleas con etanol y se mantuvieron sumergidas en este disolvente hasta el momento en que fueron requeridas.

4.1.3. Limpieza de los substratos de antimonio de indio impurificado con telurio (InSb:Te)

- Sólo se realizó un tratamiento de desengrasado, por lo que bastó con realizar la primera etapa del proceso de limpieza de las obleas de silicio.

4.2. Preparación de los blancos

Los blancos de azida de sodio (NaN_3) se fabricaron a partir de polvo de este compuesto de la marca Sigma, con una pureza mínima del 99.5 %. Para la preparación de estos blancos, se requirió de moler el material en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, el cual se depositó en un dado metálico para someterlo a una presión de 20 toneladas, por medio de una prensa hidráulica, durante 5 minutos; una vez transcurrido este tiempo, se retiró la presión inicial y se giró el dado metálico 180 grados respecto de su orientación inicial, para someter nuevamente a la carga de 20 toneladas durante 5 minutos más. Terminado este proceso, se procedió a retirar el blanco, el cual se colocaba inmediatamente en la cámara de crecimiento, o bien, era guardado en un desecador, puesto que este material es higroscópico.

Los blancos metálicos utilizados para el crecimiento de las películas delgadas no requerían más que una limpieza superficial, la cual consistía en una pre-erosión de la superficie por un tiempo de cinco minutos, una vez colocado el blanco en la cámara de crecimiento, teniendo los obturadores colocados de manera que no se depositara material sobre el sustrato; esta pre-erosión se hizo con la finalidad de eliminar contaminantes presentes en la superficie del blanco y con ello evitar la contaminación de la película.

Los blancos metálicos utilizados tienen las siguientes características:

Blanco de aluminio:

- Pureza 99.99%
- 0.125 pulg. de espesor, por 2 pulg. de diámetro
- Fabricado por: ESPI (Electronic Space Products International).

Blanco de indio:

- Pureza 99.99%
- 0.125 pulg. de espesor, por 2 pulg. de diámetro
- Fabricado por: Process Materials, Inc.

4.3. Crecimiento de las películas

Las películas fueron depositadas sobre tres tipos de sustrato en un mismo crecimiento: vidrio porta-objetos, silicio con orientación (111) y antimonio de indio, también con orientación (111); dichos crecimientos se realizaron en un sistema de erosión catódica tipo magnetrón, con fuente de radiofrecuencia a 13.56 MHz (Sección 4.3.1). Las temperaturas de sustrato utilizadas en los crecimientos de las películas delgadas fueron las siguientes:

Nitruro de aluminio: Temperatura ambiente, 300, 450 y 550 °C.

Nitruro de indio: Temperatura ambiente y 450 °C.

Los sustratos se colocaron en una platina porta-sustratos de cerámica, sujetos de modo tal que se asegurase un buen contacto térmico, el cual fue crítico en los crecimientos a temperaturas diferentes de la temperatura ambiente. Los blancos se colocaron en los porta-blancos ubicados en los magnetrones correspondientes, asegurándose que existiera un buen contacto térmico para garantizar que los blancos fueran debidamente enfriados por el agua que circula a través del sistema; posterior a la colocación de los blancos, se posicionaron los obturadores de manera que se protegiera al sustrato al efectuar la pre-erosión (ver Sección 4.2), y finalmente se colocó un sensor de cuarzo, el cual sirve para medir de manera aproximada tanto el espesor, como la razón de crecimiento de la película.

Una vez que estos elementos fueron debidamente colocados, se cerró la cámara de crecimiento, e inmediatamente después se empezó a extraer los gases de la cámara,

inicialmente mediante una bomba mecánica, hasta una presión no mayor a 5×10^{-2} Torr; alcanzada esta presión, se procedió a hacer un vacío mediante una bomba turbomolecular a velocidad máxima (27000 rpm), hasta llevar el equipo a una presión de vacío no mayor a 5×10^{-6} Torr. Para los crecimientos a temperaturas diferentes a la temperatura ambiente, se requirió que el equipo llegase a esta presión para posteriormente iniciar el calentamiento del substrato hasta la temperatura deseada, pues debido a la temperatura, se observaba un incremento en la presión en la cámara debido a la desadsorción de gases inducida por el calentamiento; nuevamente alcanzada la presión de vacío no mayor a 5×10^{-6} Torr, se programó la bomba turbomolecular de modo que operara a una velocidad de 9000 rpm, mientras que al mismo tiempo se encendían las fuentes de radiofrecuencia (una para cada magnetrón); una vez alcanzada esta velocidad, se introdujo un flujo de gas argón ajustado a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, lo que resultó en una presión de operación de alrededor de 6×10^{-3} Torr. El siguiente paso fue hacer una erosión a los blancos, previa al crecimiento, con la finalidad de limpiar su superficie (ver Sección 4.2), así como para la estabilización de las razones de depósito. Para los crecimientos de las películas, se utilizaron distintas potencias para los dos blancos metálicos, debido a su diferente naturaleza (37 W para el blanco de aluminio y 5 W para el blanco de indio), mientras que para el blanco de azida la potencia permaneció constante (25 W). Los tiempos de crecimiento fueron los siguientes: $T_s = T_a$, 4 h; $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 50 min; $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 30 min; $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 h.

4.3.1. Descripción del equipo de erosión catódica

- Marca: INTERCOVAMEX
- Modelo: V4
- Alimentación eléctrica: 220V / 60Hz
- Bomba mecánica ALCATEL 2015C2
- Bomba turbomolecular ALCATEL ATP400C con purga de nitrógeno, para la protección de los rodamientos, de los gases corrosivos
- Cámara de vacío de 22 pulg. de diámetro
- Controlador de flujo másico, que permite regular el flujo del gas de proceso entre 0 y $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

- Dos magnetrones LESKER Torus de 2 pulg. de diámetro, montados sobre pasa-muros con posición ajustable, enfriados por agua.
- Un sensor Pirani HPS montado sobre la cámara
- Un sensor Pirani HPS montado entre las bombas mecánica y turbomolecular
- Un sensor de cátodo frío HPS, montado sobre la cámara para la medición del alto vacío
- Un manómetro capacitivo MKS, montado sobre la cámara para la medición de la presión de proceso
- Un medidor de espesores con sensor de cuarzo
- Dos paletas rotatorias posicionadas sobre los magnetrones que funcionan como obturadores
- Un analizador de gases residuales, conectado directamente a la cámara mediante una válvula que permite medir las presiones parciales de cada gas presente en la cámara
- Un sistema de enfriamiento por agua, conectado a la cámara de vacío, a los magnetrones y al medidor de espesores
- Un gabinete de controles constituido por:
 - Control de medición de espesores MAXTEC TM350
 - Control de calentamiento de sustratos
 - Controlador MKS 247 para los controladores de flujo másico y un indicador de vacío MKS 937A, al cual están conectados los dos sensores Pirani, el sensor capacitivo, y el sensor de cátodo frío
 - Controlador ATC600 de la bomba turbomolecular
 - Fuente de poder RFX 600 Advanced Energy, con fuente de adaptación de impedancia ATX 600 para cada magnetrón

4.4. Tratamientos térmicos sobre las películas

4.4.1. Nitruro de aluminio

Las películas depositadas sobre sustratos de silicio, fueron sometidas a tratamientos térmicos a 600 y 800 °C; para tal efecto, fueron cortadas de modo que las

porciones centrales de las películas, que son las secciones que tienen mayor espesor, fueran sometidas a los tratamientos térmicos; de aquí resulta que por cada película depositada sobre silicio (111), se tienen tres muestras: una muestra tal y como se extrajo de la cámara de crecimiento, una muestra tratada térmicamente a 600 °C y una tercera tratada térmicamente a 800 °C.

Para la realización de estos tratamientos térmicos se utilizó un horno horizontal de la marca Lindberg/Blue, cuya temperatura máxima de trabajo es de 1100 °C. Las muestras fueron colocadas en un tubo de cuarzo (cada una por separado) en la zona central del horno, con la finalidad de asegurar que la temperatura fuera uniforme. El tratamiento térmico se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno, con la finalidad de evitar la incorporación de oxígeno en las muestras durante el calentamiento. La rampa de temperatura fue establecida en 10 °C por minuto y se programó una duración de tratamiento de 2 horas; una vez transcurrido este tiempo, el horno automáticamente se apagaba, con lo que iniciaba el enfriamiento de las muestras, manteniendo el flujo del gas hasta el momento en que se retiraban las muestras a una temperatura no mayor a los 35 °C.

4.4.2. Nitruro de indio

Las películas de nitruro de indio que se sometieron a tratamientos térmicos fueron las depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio; el procedimiento y las condiciones fueron exactamente los mismos que los descritos para nitruro de aluminio (sección anterior), variando solamente la temperatura del tratamiento, la cual fue de 300 °C, con la misma duración (2 horas).

4.5. Caracterización y análisis de las muestras

La caracterización de las muestras fue distinta, dependiendo del tipo de sustrato y del material. Al menos que se indique lo contrario, las medidas fueron realizadas en el CINVESTAV-I.P.N., Unidad Querétaro.

4.5.1. Nitruro de aluminio

- Películas depositadas sobre sustrato de silicio (con y sin tratamientos térmicos):

- Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Rigaku D/max-2100, con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), con un ángulo rasante de 1.5°
- Morfología superficial por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) en un equipo SPC-400 de Park Scientific Instruments, así como en un microscopio de fuerza atómica de Digital Instruments-Veeco, (Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí)
- Medición de espesores por diferencia de alturas entre el substrato y la película, por medio de un perfilómetro marca DEKTAK II (realizando un escalón en la película por medio de un ataque químico, utilizando una solución de HF en agua al 10%)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro Nicolet, modelo Avatar 360, en el intervalo $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$
- Espectroscopia Raman, por medio de un espectrómetro marca Dilor Labram equipado con un microscopio confocal; las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente, utilizando un láser de He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) con 20 mW de potencia. Los espectros fueron tomados con un objetivo de $50\times$, lo cual resultó en un diámetro del haz de $2 \mu\text{m}$ en la muestra
- Medidas de composición química mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol 35C, con una detector Kevex de ventana delgada, en laboratorios de la empresa Energy Conversion Devices, en Troy, Michigan, Estados Unidos, así como en un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL30ESEM con un sistema de análisis químico elemental de rayos X marca EDAX
- Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron en un arreglo experimental estándar el cual consiste de un láser de argón de 5 W de potencia, un monocromador, un detector tipo CCD termoelectricamente enfriado y la óptica necesaria para enfocar, mediante una lente cilíndrica,

el haz láser en la superficie de la película. Las medidas se realizaron a 14 K utilizando el dedo frío de un crióstato de ciclo cerrado de helio.

- Películas depositadas sobre substrato de vidrio porta-objetos (sin tratamiento térmico):
 - Difracción de rayos X (igual que para películas sobre substrato de silicio)
 - Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), la cual fue llevada a cabo en un espectrómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2, en el intervalo de 300-1000 nm
 - Medición de espesores, (por la misma técnica utilizada para las películas sobre Si, pero realizando el escalón en la película con una solución acuosa concentrada de NaOH)
- Películas depositadas sobre substrato de antimonio de indio (sin tratamiento térmico):
 - Difracción de rayos X (igual que para películas sobre substrato de silicio)

4.5.2. Nitruro de indio

- Películas depositadas sobre substrato de silicio (con y sin tratamientos térmicos):
 - Difracción de rayos X (ver Sección 4.5.1)
 - Espectroscopia Raman (ver Sección 4.5.1)
- Películas depositadas sobre substrato de vidrio porta-objetos (con y sin tratamientos térmicos):
 - Difracción de rayos X (ver Sección 4.5.1)
 - Espectroscopia Raman (ver Sección 4.5.1)
 - Espectroscopia UV-Vis (ver Sección 4.5.1)
 - Medición de espesores (igual que para películas de AlN sobre vidrio; ver sección anterior)
- Películas depositadas sobre substrato de antimonio de indio:
 - Espectroscopia Raman (ver Sección 4.5.1)

5. Presentación, análisis y discusión de resultados

5.1. Crecimiento de las películas delgadas de AlN e InN y sus tratamientos térmicos

En el presente trabajo se crecieron películas delgadas de nitruros de los elementos de la familia 13 aluminio e indio, por medio de la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. Los crecimientos fueron hechos sobre diferentes tipos de sustratos (silicio (111), antimonio de indio (111) y vidrio porta-objetos), con la finalidad de observar la influencia del tipo de sustrato en las características del material depositado.

Antes de realizar los crecimientos de las películas, se obtuvieron curvas de calibración para conocer la eficiencia de la erosión de los blancos metálicos y del blanco de azida, como función de la potencia de radiofrecuencia aplicada. Esto se realizó con el objeto de lograr un balance aproximado entre el número de átomos del elemento metálico y de nitrógeno que alcanzarían el sustrato para formar el nitruro. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 7.

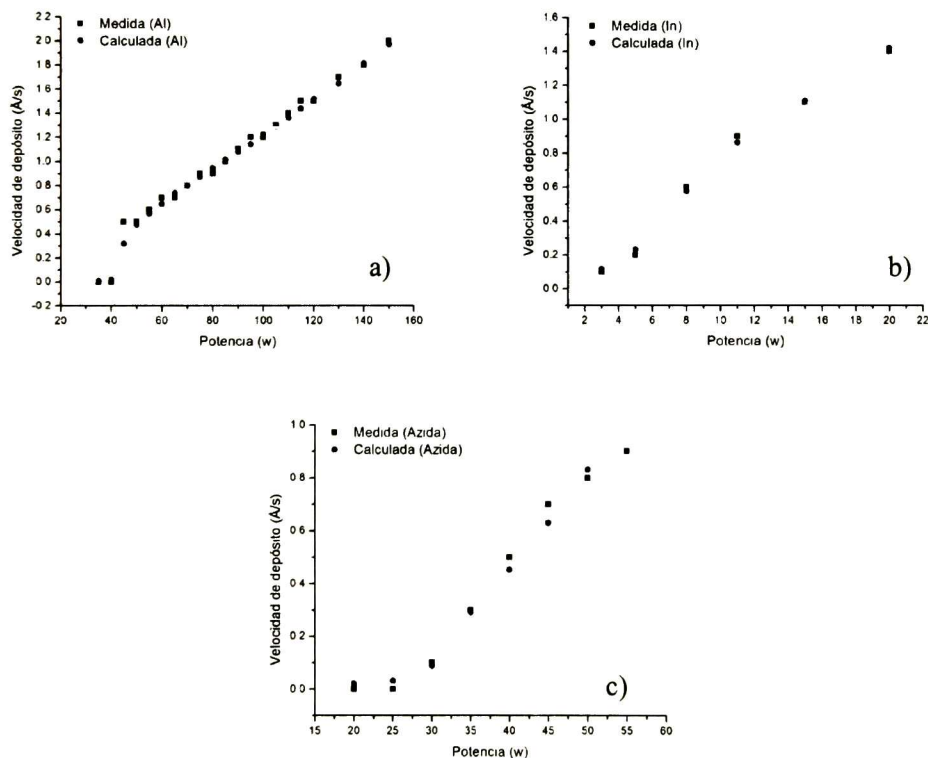


Fig. 7. Curvas de calibración de los blancos de aluminio (a), de indio (b) y de azida de sodio (c).

Los datos medidos son los datos que el monitor de espesores con sensor de cuarzo proporcionaba, mientras que los datos calculados se obtenían tomando la lectura del espesor de la película, y dividiendo esta cantidad entre el tiempo requerido para alcanzar dicho espesor.

Una vez obtenidas las curvas de calibración, se inició una secuencia de crecimientos con la finalidad de determinar las mejores condiciones de potencia para el crecimiento de los materiales, sin embargo, desde los primeros resultados se pudo observar que la velocidad de depósito es determinante en la calidad de la película, obteniéndose los mejores resultados a bajas potencias; asimismo, al realizar crecimientos a altas potencias, el plasma proveniente del blanco de azida de sodio se desestabilizaba a los pocos minutos, provocando una erosión descontrolada de dicho material, que impedía el crecimiento de la película.

Finalmente, las mejores potencias de crecimiento de las películas, que se obtuvieron, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Potencias utilizadas en el crecimiento de las películas.

Material	Blanco	Potencia (W)
AlN	Aluminio	37
	Azida de sodio (NaN_3)	25
InN	Indio	5
	Azida de sodio (NaN_3)	25

Después de que se determinaron dichas potencias, se procedió a hacer nuevos crecimientos, sin embargo, los análisis preliminares de las películas depositadas mostraban un alto contenido de sodio; con la finalidad de minimizar el contenido de este elemento en la película, se procedió a variar la distancia del blanco de azida de sodio alejándolo con respecto al sustrato; asimismo, se reorientó el magnetron que portaba el blanco de azida de sodio, dirigiéndolo hacia el plasma sobre el blanco metálico, con la finalidad de que no sólo se minimizara la cantidad de sodio en la película depositada, sino también que la reacción

entre el aluminio y el nitrógeno se llevara a cabo de una manera más eficiente en la región de traslape de los plasmas; esta configuración se muestra en la Figura 8.

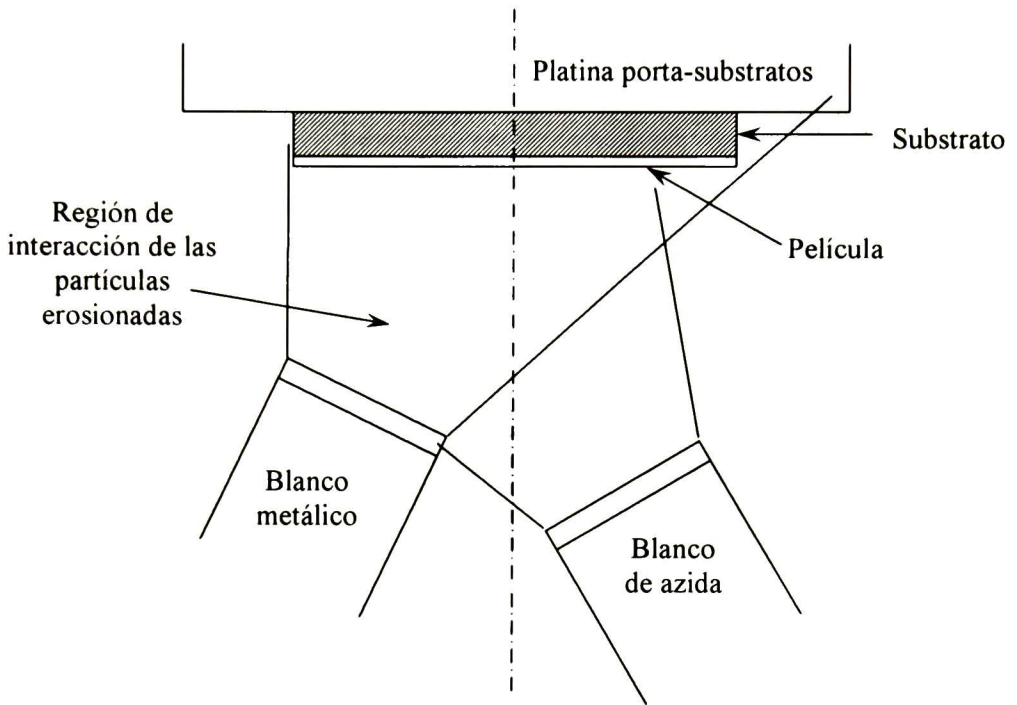


Fig. 8. Configuración del sistema de erosión catódica adoptada para el crecimiento de las películas delgadas de AlN e InN.

Una vez que estas condiciones fueron bien establecidas, se procedió a hacer nuevos crecimientos de películas, y se observó una mejoría substancial en la calidad de las películas, en cuanto a homogeneidad y aspecto físico que las crecidas anteriormente.

En lo que respecta a los tratamientos térmicos, en el caso de las películas de nitruro de aluminio sobre substrato de silicio, se cortaron dos porciones a las que se les hicieron tratamientos a 600 y a 800°C, respectivamente. Cabe mencionar que sólo estas películas de nitruro de aluminio fueron sometidas a dichos tratamientos, debido a que los otros dos substratos (vidrio y antimonio de indio), no soportaban las temperaturas mencionadas.

En el caso de las películas de nitruro de indio, sólo se procedió a hacer un tratamiento térmico a 300°C, debido a que en la literatura está informado que el nitruro de indio se descompone a una temperatura de alrededor de los 450°C [24]. En las Tablas 4 y 5 se resumen las temperaturas de substrato utilizadas en cada caso y los tratamientos térmicos posteriores.

Tabla 4. Muestras de nitruro de aluminio estudiadas en este trabajo.

Material	Substrato	Temperatura de substrato (°C)	Tratamiento térmico(°C)	
			600	800
AlN	Silicio	T _{ambiente}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
		300	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
		450	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
		550	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	InSb	T _{ambiente}	-----	-----
		300	-----	-----
		450	-----	-----
		550	-----	-----
	Vidrio	T _{ambiente}	-----	-----
		300	-----	-----
		450	-----	-----
		550	-----	-----

Tabla 5. Muestras de nitruro de indio estudiadas en este trabajo.

Material	Substrato	Temperatura de substrato (°C)	Tratamiento térmico(°C)
			300
InN	Silicio	T _{ambiente}	<input checked="" type="checkbox"/>
	InSb	T _{ambiente}	-----
	Vidrio	T _{ambiente}	<input checked="" type="checkbox"/>
	Vidrio	450	-----

5.2. Caracterización de las muestras de Nitruro de aluminio

5.2.1. Películas sobre Si (111)

5.2.1.1. Difracción de rayos X

Como ya se ha establecido, la contribución principal buscada en este trabajo de tesis es encontrar un método novedoso para obtener películas delgadas de nitruros de aluminio e indio por la técnica de erosión catódica, a partir de un compuesto nitrogenado (NaN_3) y los blancos metálicos correspondientes. De esta manera, la técnica de difracción de rayos X fue fundamental para determinar si se había obtenido el nitruro metálico deseado por este nuevo método; por esta razón, los resultados del análisis de las películas por esta técnica, se presentan en primer lugar.

Sobre sustratos de Si (111), los resultados de rayos X indican que sí se obtuvo el nitruro de aluminio cuando la temperatura del sustrato (T_s) fue de 450 y 550 °C, (Fig. 9). Como puede observarse, el nitruro de aluminio obtenido se encuentra en la fase de wurtzita (la fase estable de este material), con una orientación preferencial en el plano (100), la cual es más marcada en la película obtenida a $T_s = 450$ °C. El otro pico observado en ambos difractogramas, en $2\theta \approx 59^\circ$, corresponde al plano (110). La señal observada en $2\theta = 40.36^\circ$, para la película crecida a $T_s = 450$ °C, corresponde al sustrato de silicio.

Es interesante mencionar que la orientación preferencial (100) encontrada en estas películas, no es la que normalmente se observa cuando se crece AlN por el método convencional de erosión catódica, que utiliza nitrógeno molecular; en dicho caso, la orientación preferencial observada en las películas es la (002), sobre sustratos de silicio (100) y silicio (111), a temperaturas que van desde la ambiente, hasta los 500 °C [22, 29, 32, 55-57]. También sobre otros sustratos, como Al_2O_3 , $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se obtienen películas con orientación preferencial (002) [58]. Sin embargo, la orientación cristalina en películas de AlN obtenidas por este método es un asunto complejo y no bien comprendido aún, en el que están involucrados varios parámetros experimentales, tales como la presión de trabajo, la temperatura del sustrato, la distancia blanco-sustrato y la razón $[\text{N}_2]/[\text{Ar}]$. Así, por ejemplo, para una misma presión en la cámara de erosión, pero usando diferentes distancias blanco-sustrato, en un caso se ha encontrado que la orientación preferencial (002) se favorece con el aumento de la concentración de nitrógeno [23], mientras que en el otro se favorece a concentraciones bajas del gas [59]. Sin embargo, un modelo general que

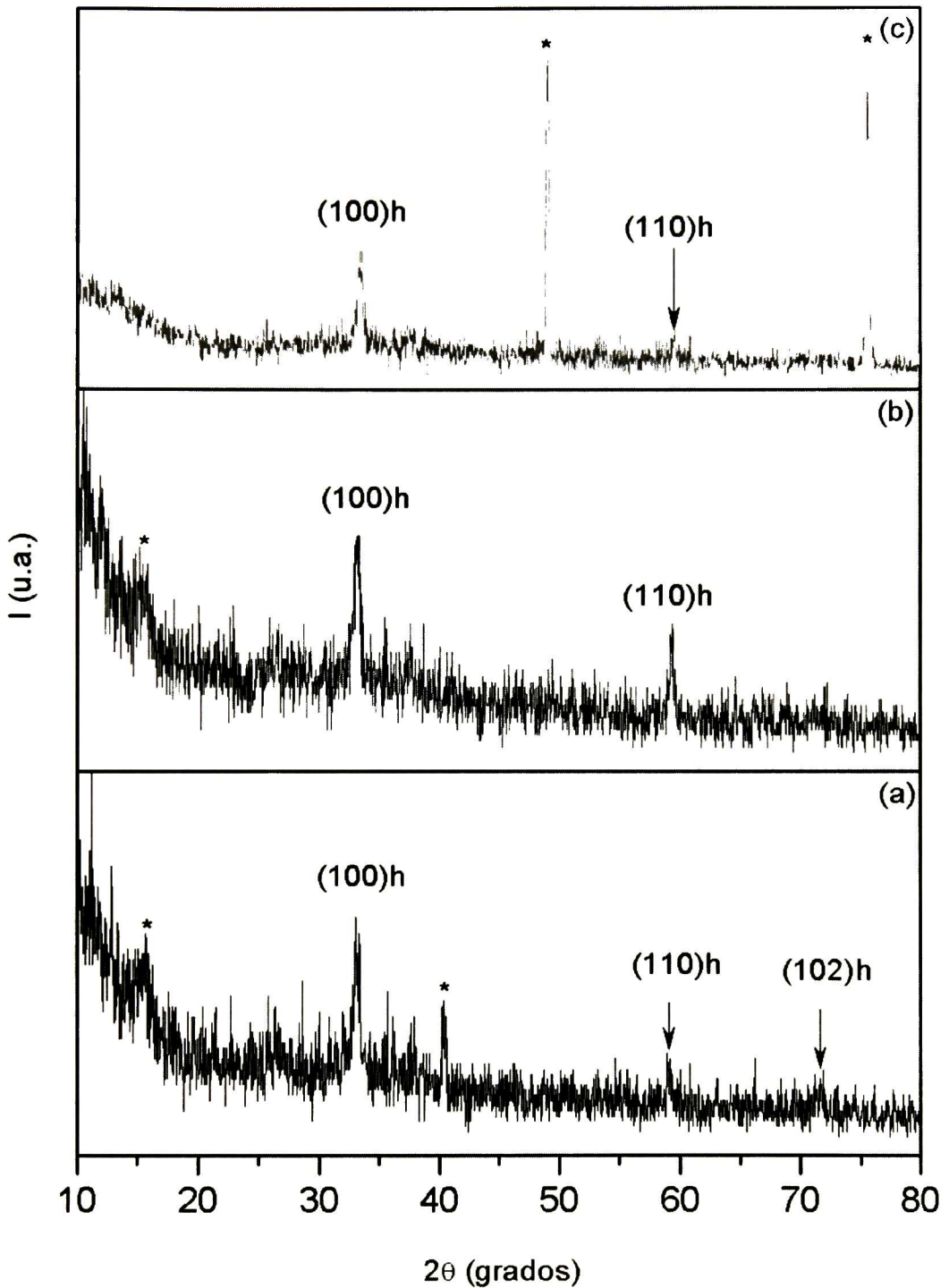


Fig. 9. Patrones de difracción de las películas de AlN obtenidas sobre Si(111), a temperatura de sustrato de: a) 450 °C; b) 550 °C; c) 550 °C y tratada después a 600 °C. Los picos señalados con un asterisco (*) corresponden al sustrato.

tiene una aceptación considerable en lo que respecta a la orientación cristalina en películas de este material, es aquel que establece que existe una relación directa entre la energía suministrada a los átomos que se depositan sobre el sustrato y la orientación preferencial de la película o la velocidad de crecimiento en las diferentes familias de planos cristalinos [59]. Esta energía se suministra ya sea calentando el sustrato, o bombardeándolo con partículas con energías altas; entre mayor sea dicha energía, se favorece más la orientación (002), en la que el eje c se encuentra perpendicular a la superficie del sustrato [59]. De acuerdo con este modelo, en el caso de nuestros resultados, el hecho de haber obtenido la orientación (100), en lugar de la (002), se podría atribuir a la energía relativamente baja de los átomos de Al y N depositados sobre la superficie del sustrato. Otra posibilidad es que dicho crecimiento preferencial se deba a la presencia de sodio en las películas (proveniente del compuesto utilizado como fuente de nitrógeno: NaN_3), el cual se encuentra, según medidas de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), en una concentración promedio de 3.2 % at. en estas películas. La primera razón planteada quizá no sea muy probable, en virtud de que los crecimientos se realizaron a temperaturas de sustrato relativamente altas (450 y 550 °C), además, no se utilizó una presión de argón muy alta durante los crecimientos (6 mTorr), lo cual llevaría a una pérdida de energía (por colisiones) de las partículas presentes en el plasma y que alcanzan el sustrato [59]. Por lo tanto, se considera más probable que sea el sodio el principal responsable de la orientación preferencial (100) obtenida en estas películas. Esta característica del método propuesto en este trabajo es interesante y de valor para cuando se requiera obtener películas delgadas de AlN con dicha orientación preferencial, ya que, como se ha mencionado, existen informados en la literatura pocos métodos para su obtención [23, 26, 60]; cabe señalar que la orientación (002) es también la observada comúnmente cuando se crecen películas de AlN por otras técnicas, como por ejemplo, epitaxia de haces moleculares [28], epitaxia de haces moleculares inducida por plasma [61] y depósito por láser pulsado [62].

Por otro lado, cuando se realizaron crecimientos a temperaturas de sustrato ambiente y de 300 °C, los resultados de difracción de rayos X indicaron que no se obtuvo el nitruro de aluminio. Esto permite concluir que, como para otros materiales crecidos por esta técnica, se requiere un valor mínimo de temperatura que provea la energía suficiente para la formación del compuesto. Otro ejemplo de esto fue informado recientemente [58],

encontrando los autores que se podían obtener películas de AlN prácticamente sólo a temperaturas iguales o mayores a 500 °C, sobre sustratos de Al₂O₃. Como se verá posteriormente, el tipo de sustrato tiene también una importancia fundamental en la obtención de películas de este material y sus características.

En lo que respecta, por otra parte, a los tratamientos térmicos efectuados a las películas, solamente se obtuvo el patrón de difracción correspondiente al AlN para la película obtenida a T_s = 550 °C y tratada posteriormente a 600 °C (Fig. 9); el material se encuentra en su fase de wurtzita y con orientación preferencial (100); los picos intensos observados en 49.1° y 75.6 ° corresponden al sustrato de silicio. Este resultado, aunque podría parecer sorprendente en primera instancia, puede explicarse fácilmente en virtud de la falta de uniformidad en los depósitos de material que frecuentemente se observa en la técnica de erosión catódica, es decir, que en las porciones de sustrato con “película” sometidas a los tratamientos térmicos a 600 y 800 °C, exceptuando el caso mencionado arriba, no se depositó nitruro de aluminio durante el crecimiento.

Asimismo, se calculó el tamaño de grano de las películas, con base en la posición y el ancho medio del pico (100), empleando la fórmula de Scherrer (Apéndice 2); los resultados indicaron que no hay una diferencia importante en el tamaño de grano en las películas obtenidas a 450 y 550 °C, el cual es de 120 y 99 Å, respectivamente. En contraste, sí se observa un importante aumento en el tamaño de grano de la película crecida a T_s = 550 °C y tratada después a 600 °C, 202 Å, lo cual es indicativo de un mejoramiento en la calidad cristalina de la película con el tratamiento térmico.

5.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja

Un espectro infrarrojo representativo de las películas obtenidas a $T_s = 450$ y 550 °C, se muestra en la Fig. 10. En ésta se puede observar un pico intenso localizado en 667 cm^{-1} , que corresponde a uno de los modos de vibración transversales [$E_1(\text{TO})$] del nitruro de aluminio, el más comúnmente observado en películas delgadas de este material [23, 56, 63].

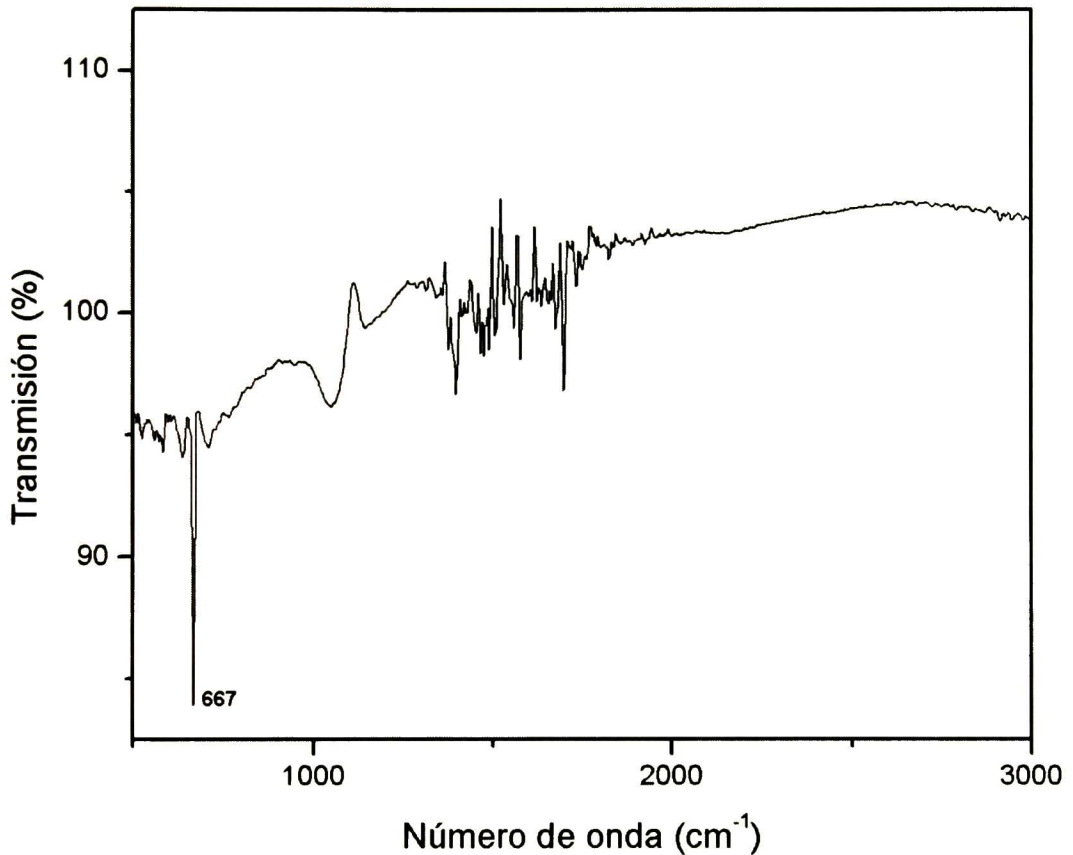


Fig. 10. Espectro infrarrojo representativo de las películas de nitruro de aluminio obtenidas sobre Si(111), a temperaturas de sustrato de 450 y 550 °C.

5.2.1.3. Espectroscopia Raman y Fotoluminiscencia

Las películas crecidas sobre sustrato de silicio fueron utilizadas para realizar experimentos de espectroscopia Raman y fotoluminiscencia. En el caso de las películas sin tratamiento térmico no fue posible detectar ninguna señal Raman de los modos informados en la literatura, los cuales se muestran en la Tabla siguiente:

Tabla 6. Modos de vibración Raman correspondientes al AlN sin tensión, Ref. [50].

Modos de vibración	Temperatura	
	10 K (cm^{-1})	300 K (cm^{-1})
E ₂ (bajo)	248	248
E ₂ (alto)	659	657
A ₁ (TO)	613	610
E ₁ (TO)	672	670
A ₁ (LO)	893	890
E ₁ (LO)	915	912

En los espectros inferiores de las Figuras 11 (a) y (b), correspondientes a las películas crecidas a temperaturas de sustrato de 450 y 550 °C, aparecen únicamente señales Raman asociadas con modos de segundo orden del silicio, aunque existe la posibilidad de que el modo más intenso del nitruro de aluminio (E₂ alto, ver Tabla anterior) se encuentre inmerso dentro de la señal de silicio alrededor de los 657 cm^{-1} . La ausencia de una señal clara de los modos Raman de las películas sin tratamiento térmico se asocia a la transparencia de las películas a las líneas láser utilizadas para medirlas (632.8 y 488.0 nm) y al reducido espesor de las mismas. Por otro lado, en las Figuras 11 (a) y (b) se muestran también los espectros de las películas crecidas a las mismas temperaturas y tratadas térmicamente a 600 y 800 °C.

Como puede observarse, en el caso de las muestras tratadas a 600 °C aparece una señal débil ligeramente arriba de 1200 cm^{-1} , que crece en intensidad cuando las películas son sometidas a tratamientos térmicos de 800 °C. Esta señal presenta dos picos, uno en

aproximadamente 1212 cm^{-1} y otro alrededor de 1255 cm^{-1} para la película crecida a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en aproximadamente 1208 y 1244 cm^{-1} en el caso de la obtenida a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

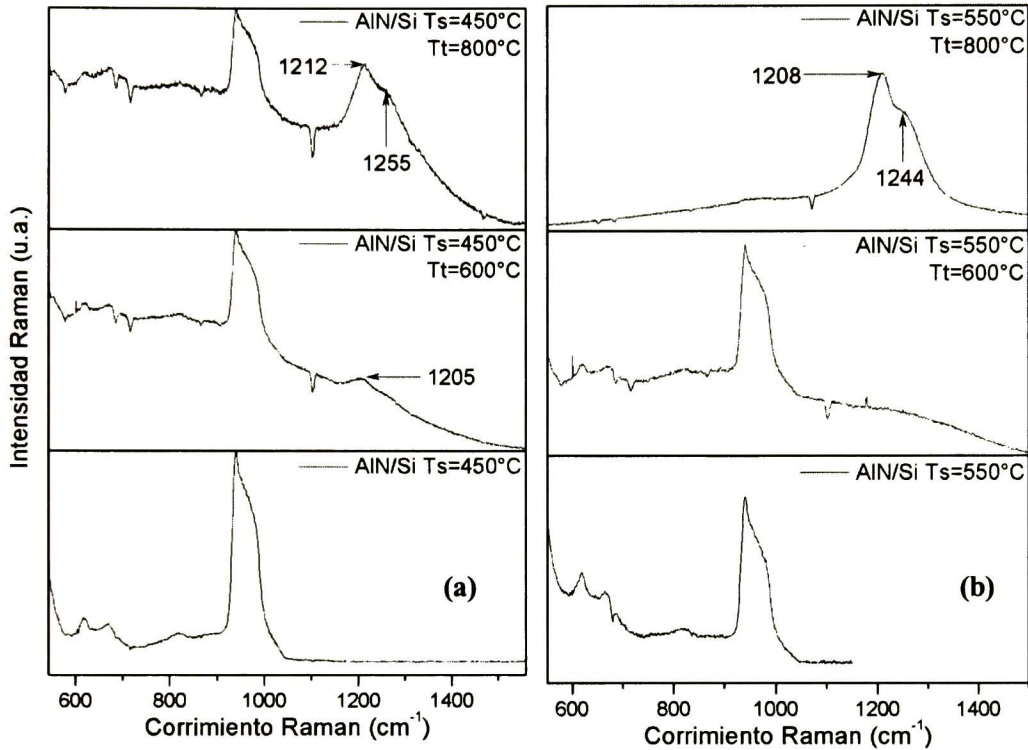


Fig. 11. Espectros Raman de las películas de nitruro de aluminio depositadas sobre silicio a temperatura de sustrato de (a) 450 y (b) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, y tratadas térmicamente a 600 y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De la Tabla 6 puede observarse que estas señales no corresponden a modos de primer orden o armónicos del nitruro de aluminio; para determinar su naturaleza, se realizaron mediciones Stokes/anti-Stokes de la película crecida a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, con tratamiento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según se muestra en la Figura 12, las flechas indican las señales correspondientes a los modos Raman Stokes y anti-Stokes del sustrato de silicio. Como puede apreciarse claramente en esta Figura, la señal observada no presenta su contraparte anti-Stokes, lo cual demuestra que los modos en 1212 y 1255 cm^{-1} no son originados por dispersión Raman, sino que corresponden a bandas de fotoluminiscencia de las películas, con una energía de 685.2 nm (1.811 eV) y de 687.5 nm (1.805 eV), respectivamente. Estas señales de fotoluminiscencia fueron también detectadas en experimentos realizados en otro

espectrómetro a una temperatura de 14 K usando líneas de excitación de 488.0 y 514.5 nm de un láser de argón, como se muestra en la Figura 13.

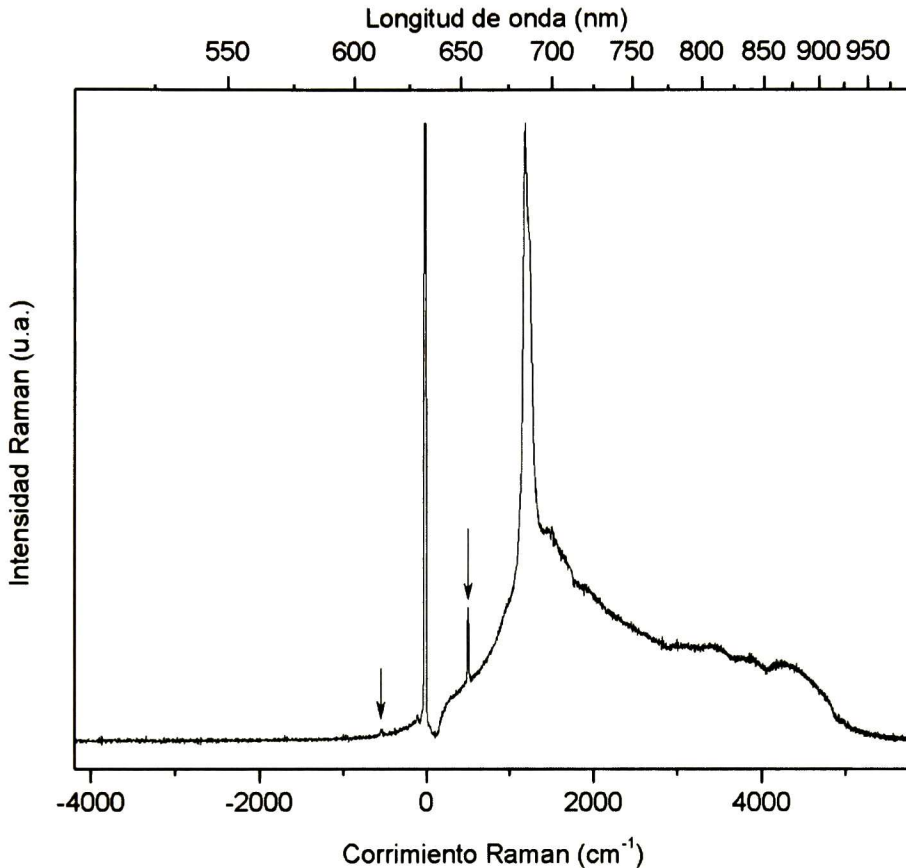


Fig. 12. *Espectro Raman Stokes/anti-Stokes de la película de nitruro de aluminio depositada sobre silicio a 550°C y tratada posteriormente a 800 °C.*

Tansley y Egan [54] han reunido los resultados experimentales informados sobre los niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del nitruro de aluminio, comparándolos con los cálculos de niveles electrónicos inducidos por defectos del tipo V_N , N_{Al} , Al_N , y V_{Al} . Estos autores han podido identificar las señales entre 1.4 y 1.85 eV como debidas a transiciones entre la banda de conducción y niveles producidos por defectos del tipo N_{Al} , y las señales entre 1.6 y 2.5 eV como originadas por transiciones entre niveles electrónicos debidos a defectos del tipo Al_N y la banda de valencia. En nuestro caso, la señal observada en los espectros de la Figura 11 tiene un valor que pudiera corresponder a las dos

transiciones electrónicas mencionadas anteriormente; una tercera posibilidad, según los mismos cálculos, es que la transición ocurra entre los niveles de defectos mencionados, es decir, $N_{Al} \rightarrow Al_N$. Sin embargo, al considerar la energía de los láseres utilizados en las mediciones de fotoluminiscencia (1.96, 2.41 y 2.54 eV) y las probabilidades de los tres mecanismos descritos, la señal observada se atribuye a transiciones radiativas del tipo $Al_N \rightarrow$ banda de valencia.

El hecho de haber observado la señal de fotoluminiscencia solamente en las muestras que recibieron tratamientos térmicos, se puede atribuir a que estos mejoran la calidad cristalina de las películas (relajación de esfuerzos, reducción de defectos en la red, aumento del tamaño de grano), haciendo posible la aparición de esta señal.

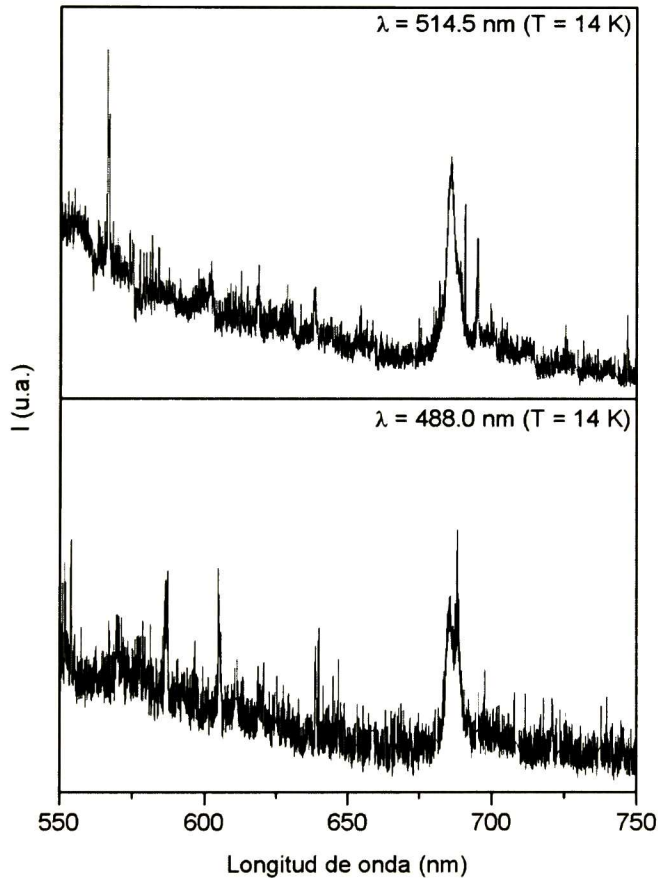


Fig. 13. Espectros de fotoluminiscencia realizados a 14 K usando líneas de excitación de 488.0 y 514.5 nm de un láser de argón.

5.2.1.4. Microscopia de Fuerza Atómica

En las Figuras 14 y 15 se presentan imágenes de la morfología superficial de las películas de AlN obtenidas sobre Si(111) mediante este nuevo método, es decir, aquellas crecidas a temperaturas de sustrato de 450 y 550 °C, así como la crecida a esta última temperatura y tratada posteriormente a 600 °C.

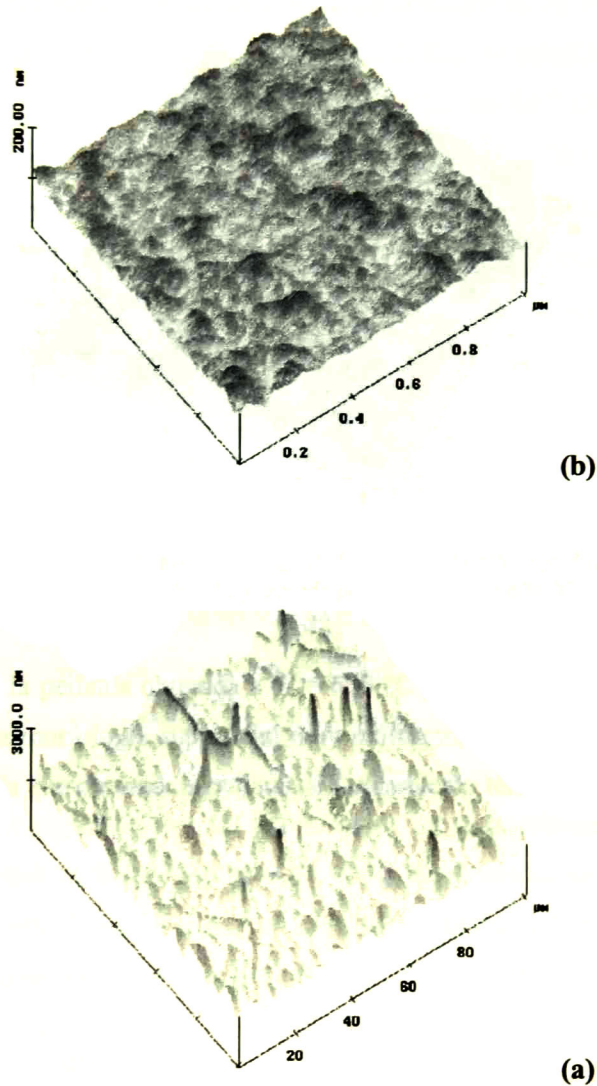


Fig. 14 *Imágenes de microscopia de fuerza atómica de las películas de AlN crecidas sobre Si(111), a temperatura de sustrato de: a) 450 °C; b) 550 °C.*

Como puede observarse en la Fig. 14, la película obtenida a $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una mayor rugosidad que la crecida a $550\text{ }^\circ\text{C}$, siendo los valores calculados (rugosidad cuadrática media) de $204\text{ }\text{\AA}$ y $6\text{ }\text{\AA}$, respectivamente. También puede observarse que las películas son uniformes en el sentido de que no se observan fracturas o áreas sin depósito de material.

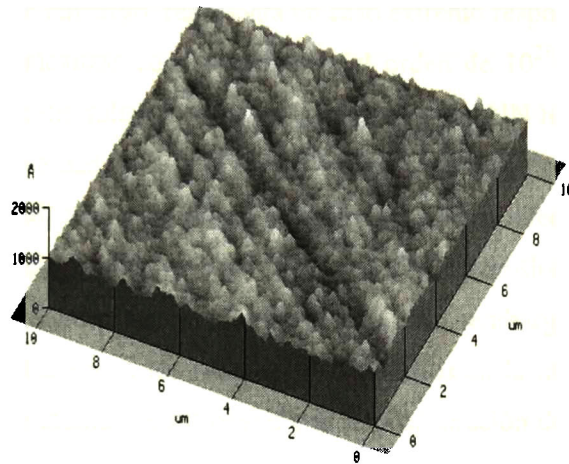


Fig. 15 *Imagen de microscopia de fuerza atómica de la película de AlN crecida sobre Si(111) a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y tratada posteriormente a $600\text{ }^\circ\text{C}$.*

Por su parte, la película obtenida a $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$ y tratada posteriormente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, Fig. 15, muestra una morfología superficial muy uniforme, sin embargo, su rugosidad, de $78\text{ }\text{\AA}$, es mayor que la que presenta la película sin tratamiento térmico.

5.2.1.5. El oxígeno como impureza en el nitruro de aluminio

El oxígeno es una impureza relativamente común en muchos semiconductores y ha sido realmente un reto el poder entender el papel que juega este elemento en las propiedades de los materiales. La cantidad de oxígeno incorporada depende fuertemente del tipo de material y del método de crecimiento. Por ejemplo, en el arseniuro de galio crecido por el método de Czochralski, la cantidad de oxígeno es típicamente del orden de 10^{15} cm^{-3} [64], mientras que en el caso del GaN, por espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) se han determinado valores en el intervalo de 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} [65]. El nitruro de aluminio, sin embargo, representa un caso extremo respecto a la incorporación de oxígeno, pues puede alcanzar concentraciones del orden de 10^{21} cm^{-3} [33]. Más aún, el estudio de la composición química de películas delgadas de AlN ha recibido poca atención y ha representado un verdadero reto el poder obtener valores de concentraciones atómicas confiables. Por ejemplo, algunos análisis cuantitativos se han efectuado con la técnica de espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS), realizando erosiones con iones de Ar para obtener perfiles de concentración. Este método, sin embargo, presenta problemas experimentales que influyen en los resultados informados en la literatura; por ejemplo, la erosión preferencial de átomos de nitrógeno y la reincorporación de átomos erosionados de Al y O en la superficie, alterando así las cuantificaciones realizadas [66, 67]. Ante estas dificultades, el consenso en la literatura tiende al uso de técnicas nucleares, como la espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS), análisis de reacción nuclear (NRA), o bien emisión de rayos γ inducida por partículas (PIGE).

Otro aspecto que se considera en la literatura es la forma en la que las impurezas de oxígeno se incorporan en el AlN. De mediciones por activación nuclear en polvo de AlN, complementadas con experimentos de elipsometría en monocristales, Slack y McNelly [68], han estimado que se forma una capa de óxido de aluminio en la superficie con un espesor entre 50 y 100 Å en un día. Por otro lado, Mattila y Nieminen [69] mediante cálculos ab-initio y análisis de las energías de formación han determinado que el oxígeno puede substituir átomos de nitrógeno con relativa facilidad en el AlN formando niveles profundos dentro de la banda prohibida. Estos cálculos son consistentes con las altas concentraciones de oxígeno observadas experimentalmente en el nitruro de aluminio.

Se intentó determinar la composición química de las películas de AlN crecidas en este trabajo mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés); sin embargo, los resultados obtenidos no fueron consistentes con las demás medidas experimentales. En vista de lo anterior, las muestras fueron medidas en un segundo equipo de EDS, obteniéndose resultados substancialmente diferentes a los encontrados en las primeras mediciones. Debido a la alta incertidumbre en los resultados, no se informan aquí valores de la composición química de las películas, por no considerarse confiables. Es probable que la técnica de EDS, aplicada en el caso del AlN, sea muy sensible a las condiciones de medición, tales como la presión parcial de oxígeno presente en la cámara, o bien la energía del haz de electrones. Como se mencionó anteriormente, en la literatura es notoria la preferencia de las técnicas nucleares sobre las que utilizan haces electrónicos, para la determinación de la composición en muestras de AlN. Lo que puede mencionarse de las medidas de EDS realizadas en las películas es que se detectó la presencia de nitrógeno, aluminio, oxígeno y sodio, donde el elemento minoritario fue el sodio (cuya concentración podría estar alrededor de 3 % at.).

Cabe mencionar que se encontraron problemas similares en el caso de la composición química de las películas de InN determinada por espectroscopia de dispersión de energía, por lo que tampoco en ese caso se informan resultados. Como trabajo futuro se ha planteado utilizar técnicas nucleares para obtener valores confiables de la composición química de las películas.

5.2.2. Películas de AlN crecidas sobre vidrio

5.2.2.1. Difracción de rayos X

Sobre sustrato de vidrio porta-objetos, solamente se logró obtener películas de AlN a la temperatura de sustrato de 550 °C, Fig. 16. Puede observarse que, al igual que en las películas depositadas sobre silicio, el material se presenta en su fase de wurtzita, con una orientación preferencial en el plano (100), encontrándose el pico correspondiente “montado” sobre la señal del vidrio.

El propósito principal de haber realizado crecimientos sobre este tipo de sustrato fue el de poder estudiar la transmisión óptica de las películas de AlN en el intervalo espectral UV-visible; los resultados de estos estudios se presentan a continuación.

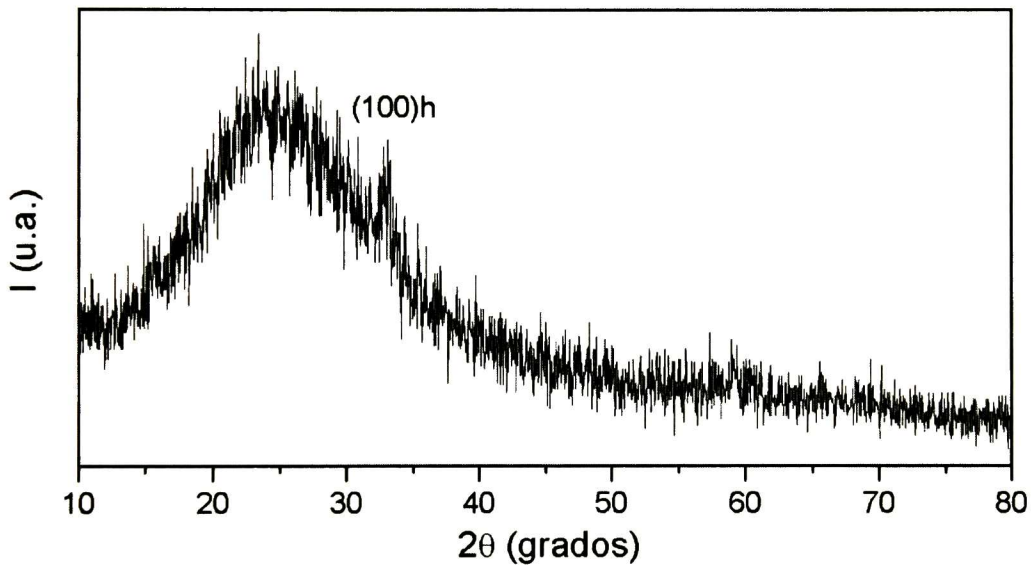


Fig. 16. Patrón de difracción de la película de AlN depositada sobre vidrio, a temperatura de sustrato de 550 °C.

5.2.2.2. Espectroscopia UV-visible

En la Figura 17 se muestra el espectro de transmisión de la película de nitruro de aluminio crecida sobre vidrio a 550 °C. El nitruro de aluminio tiene una banda prohibida de 6.2 eV a temperatura ambiente, valor que corresponde a una longitud de onda de 200.1 nm. Desafortunadamente, este valor en longitud de onda no es posible alcanzarlo en el espectrómetro utilizado y sólo se muestran los valores de la transmisión desde 300 hasta 1100 nm. Como era de esperarse, la película tiene una transmisión entre 90 y 100% para longitudes de onda mayores a 400 nm; en efecto, la película se observa transparente cuando es inspeccionada visualmente a contraluz. En el mismo espectro se observan oscilaciones de interferencia debido a las reflexiones múltiples en las interfaces aire/película y película/substrato, causadas a su vez por las discontinuidades de los valores del índice de refracción cuando la luz cambia de medio de propagación. La reducción de la transmisión observada para longitudes de onda menores a 400 nm, puede atribuirse a absorción debida a niveles electrónicos dentro de la banda prohibida originados por defectos de la red, o bien, debido a niveles introducidos por átomos de oxígeno, el cual es una impureza común en el nitruro de aluminio, que produce niveles electrónicos justo debajo del borde de la banda de conducción [33].

Debido a que no fue posible medir el borde de absorción en los espectros de la Figura 17, no se determinó el valor del ancho de banda prohibida para estas películas. Determinar el valor del E_g mediante la técnica de fotorreflectancia es generalmente una opción, sin embargo, para realizar estas mediciones se requiere de un láser que emita a una energía por arriba del valor de la energía del ancho de banda prohibida y en nuestro caso no fue tampoco posible tener acceso a un sistema que tuviera la posibilidad de medir energías tan altas como 6.0 eV

Finalmente, la Figura 18 muestra los valores del coeficiente de absorción (α) en el intervalo de 1.25 a 4.1 eV para la misma película.

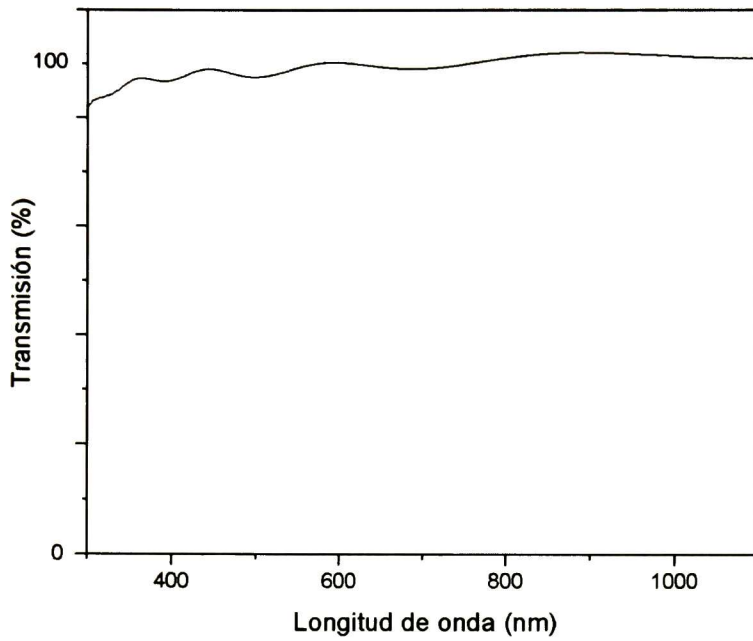


Fig. 17. Espectro de transmisión UV-Visible de la película de AlN depositada sobre sustrato de vidrio a 550 °C.

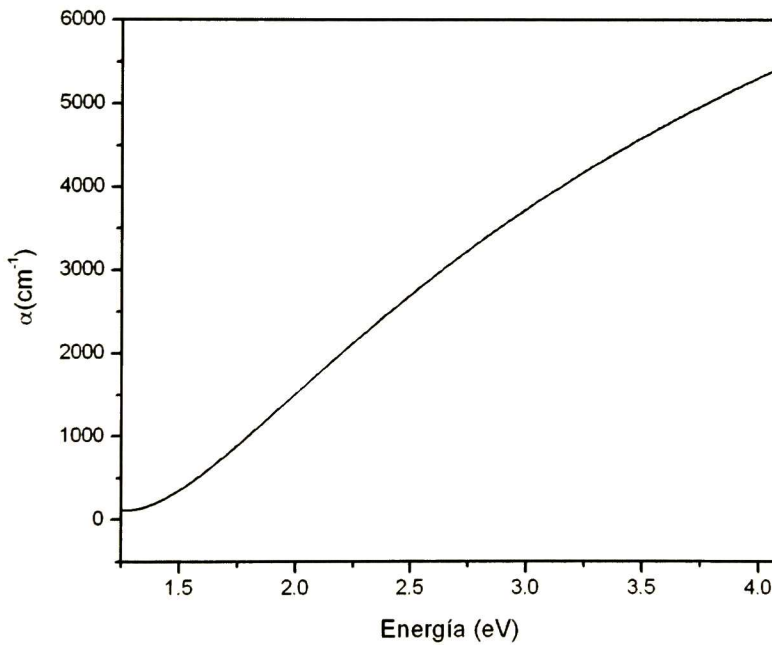


Fig. 18. Coeficiente de absorción óptica en función de la energía, de la película de AlN depositada sobre sustrato de vidrio a 550 °C.

5.2.3. Películas sobre Antimoniuro de Indio (InSb)

La Figura 19 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de AlN crecidas sobre InSb:Te, a 300, 450 y 550 °C. Como puede observarse, éstas son policristalinas, con estructura hexagonal (wurtzita) y con orientación preferencial (100). Esta última característica se va acentuando con la temperatura del sustrato, debido a que los picos correspondientes a los planos (101) y (112) van disminuyendo en intensidad; de hecho, este último pico sólo se observa para la película obtenida a $T_s = 300$ °C. Los tamaños de grano calculados son: 306, 331 y 251 Å, para las películas crecidas a 300, 450 y 550 °C, respectivamente.

Aunque el tipo de estructura cristalina y la orientación preferencial de estas películas son las mismas que las que presentan las crecidas sobre silicio y vidrio, una diferencia importante con respecto a éstas es el hecho de que sobre antimoniuro de indio se pudo obtener el nitruro de aluminio desde una temperatura de sustrato de 300 °C, la más baja de los tres tipos de sustrato utilizados. Esto puede explicarse con base en la gran afinidad existente entre los elementos del grupo 13 y los del grupo 15, es decir, que la formación de enlaces químicos fuertes entre átomos de estas familias está muy favorecida. En nuestro caso, se considera que dichos enlaces se forman entre los átomos del material que se deposita, aluminio (grupo 13) y nitrógeno (grupo 15), y los átomos que forman el sustrato, antimonio (grupo 15) e indio (grupo 13); es decir, pueden formarse fácilmente enlaces Al-Sb y N-In, sin que se requiera suministrar una energía térmica relativamente alta al sustrato para la formación del material. Esta situación, por supuesto, no se presenta en los otros dos tipos de sustrato utilizados (Si y SiO₂).

Lo anterior podría también explicar por qué otros autores [58, 75] han encontrado que la inclusión de una capa “buffer” o colchón de aluminio sobre sustratos de zafira, favorece la formación de películas de nitruro de aluminio por la técnica de erosión catódica de corriente directa, inclusive sin calentar intencionalmente el sustrato ($T_s = 30-60$ °C); si no se utiliza dicha capa intermedia, de acuerdo con los autores, se tiene que elevar la temperatura del sustrato hasta 500 °C o más, para poder obtener el material [58, 75]. En este caso la formación de enlaces N-Al(capa colchón) sería el factor fundamental que permite el crecimiento del material a temperaturas bajas.

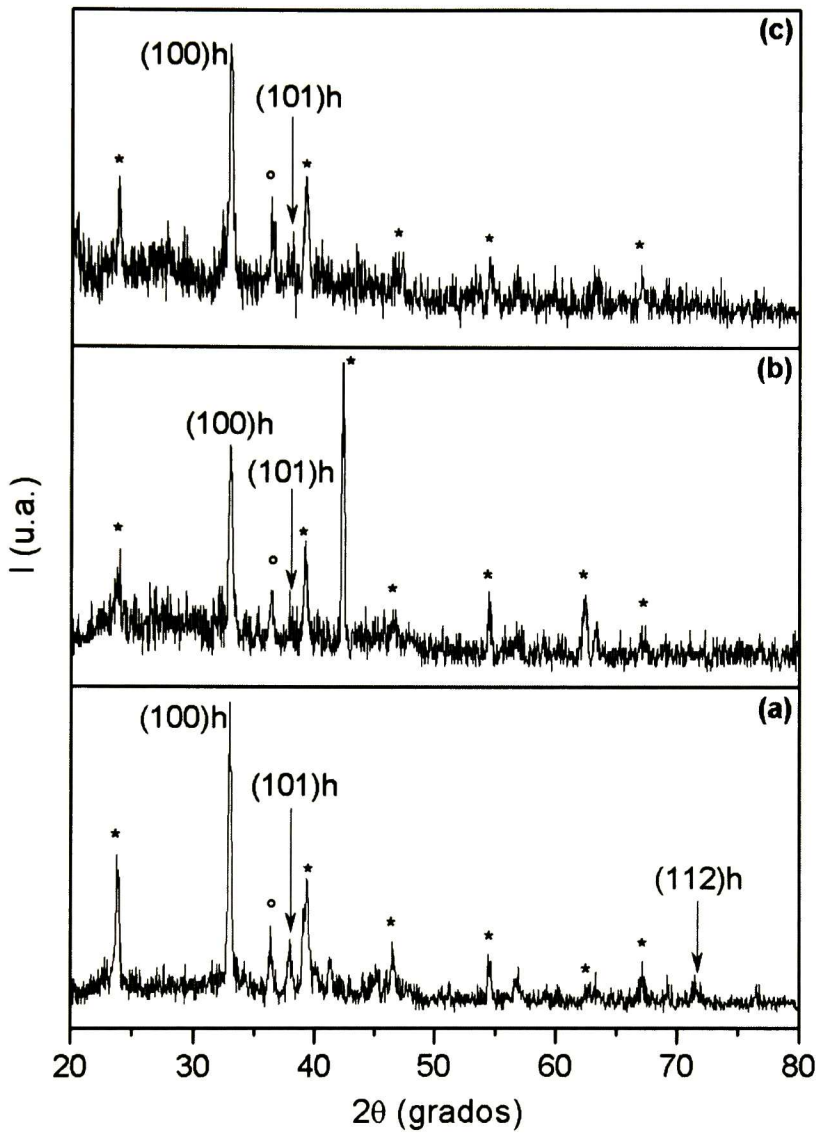


Fig. 19. *Difractogramas de rayos X de las películas de AlN obtenidas sobre sustrato de InSb a: a) 300 °C; b) 450 °C; y c) 550 °C. Los picos de difracción correspondientes al sustrato se marcaron con un asterisco (*). Un pico no identificado se marcó con el símbolo (°).*

||

||

5.3. *Caracterización de las muestras de Nitruro de indio*

5.3.1. Análisis de difracción de Rayos X

En la Figura 20 se presentan los patrones de difracción de las películas de InN sobre sustrato de vidrio, crecidas a temperatura ambiente (Fig. 20a) y a 450 °C (Fig. 20b). Estas muestran que las películas consisten en nitruro de indio en su fase hexagonal y con orientación preferencial (101). También es evidente la disminución del ancho medio del pico (101) para las películas crecidas a 450 °C, con respecto a las que se obtuvieron a temperatura ambiente, lo cual está relacionado con un aumento en el tamaño de grano, de 51.4 a 188.3 Å, según cálculos efectuados (apéndice 2); esto indica que la calidad cristalina de estas películas mejora con la temperatura del sustrato, al menos hasta 450 °C. El pico observado en $2\theta = 39.32^\circ$ para la película preparada a esta última temperatura, por otro lado, podría corresponder a algún óxido de sodio, como por ejemplo, Na_2O_2 ; esto es en virtud de que las películas de InN presentaron, en general, una concentración *aproximada* de sodio de 12 % at., de acuerdo con medidas de espectroscopia de dispersión de energía.

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de silicio (111), Fig. 21a, y antimonio de indio (111), Fig. 21b. Se puede observar que en ambos casos se tienen películas de nitruro de indio en fase wurtzita, con una orientación preferencial en el plano (112) [$2\theta = 61.6^\circ$], a diferencia de las películas crecidas sobre vidrio. Los tamaños de grano también resultaron similares: 202.1 y 172.6 Å, para las películas sobre silicio y antimonio de indio, respectivamente.

Una conclusión importante que se desprende de este conjunto de difractogramas (Figuras 20 y 21) es el hecho de que las películas de nitruro de indio se formaron por este método desde temperatura ambiente, independientemente del tipo de sustrato utilizado, a diferencia del nitruro de aluminio, el cual requirió de temperaturas en el intervalo de 300-550 °C (dependiendo del sustrato) para su formación; en otras palabras, puede considerarse que las especies de In y N, neutras e iónicas, que alcanzan el sustrato, requieren de una energía menor para enlazarse y disponerse en un arreglo policristalino de InN.

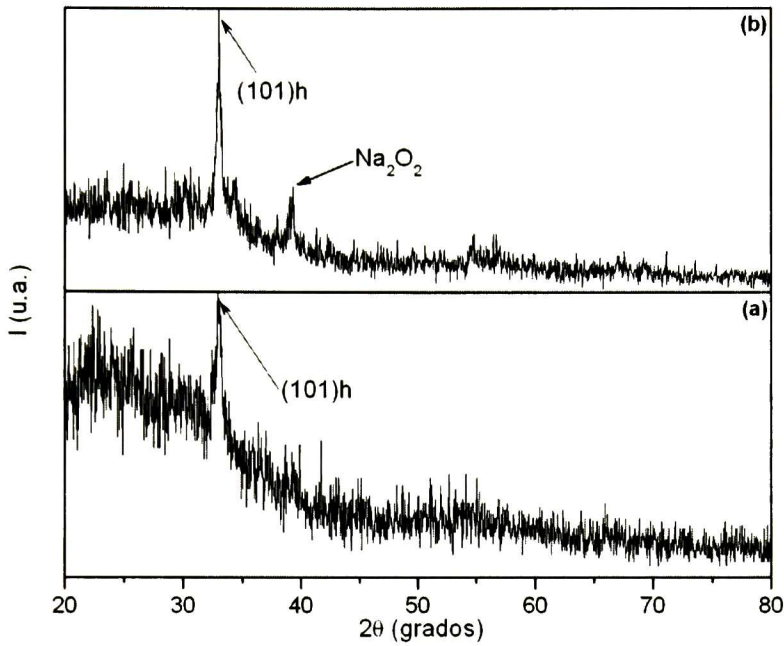


Fig. 20 Difractogramas de rayos X de las películas de InN crecidas sobre sustrato de vidrio a: a) temperatura ambiente; y b) 450 °C.

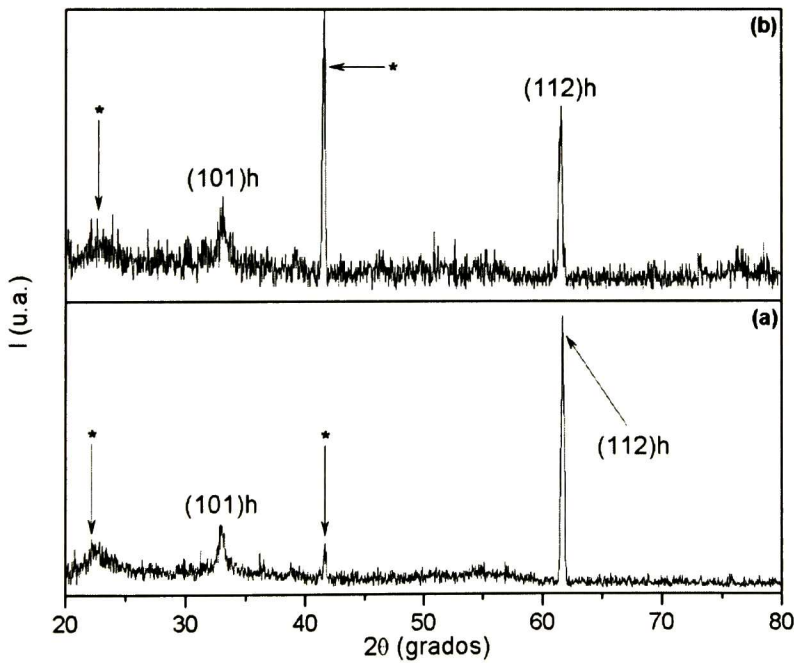


Fig. 21 Difractogramas de rayos X de las películas de InN crecidas a temperatura ambiente sobre sustrato de: a) silicio; y b) antimonio de indio. Los picos del sustrato se marcaron con un asterisco (*).

En la Fig. 22 se presentan los patrones de difracción de películas crecidas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio (Fig. 22a) y silicio (Fig. 22b), y tratadas posteriormente a 300 °C. Sorprendentemente, estas películas ya no muestran el patrón de difracción de InN, sino de *óxido de indio*, In₂O₃ (fase cúbica), lo cual significa que dicha transformación ocurrió durante el tratamiento térmico realizado a las películas; esto podría atribuirse a una falta de hermeticidad en el horno donde se efectuaron dichos tratamientos bajo atmósfera de nitrógeno, o bien, a una contaminación con oxígeno en el tanque de gas utilizado. De cualquier manera, estos resultados ponen de manifiesto la temperatura de descomposición del material, la cual es menor o igual a 300 °C, en contraste con algunos informes en la literatura, que la sitúan en los 450 °C [24] ó 600 °C [76].

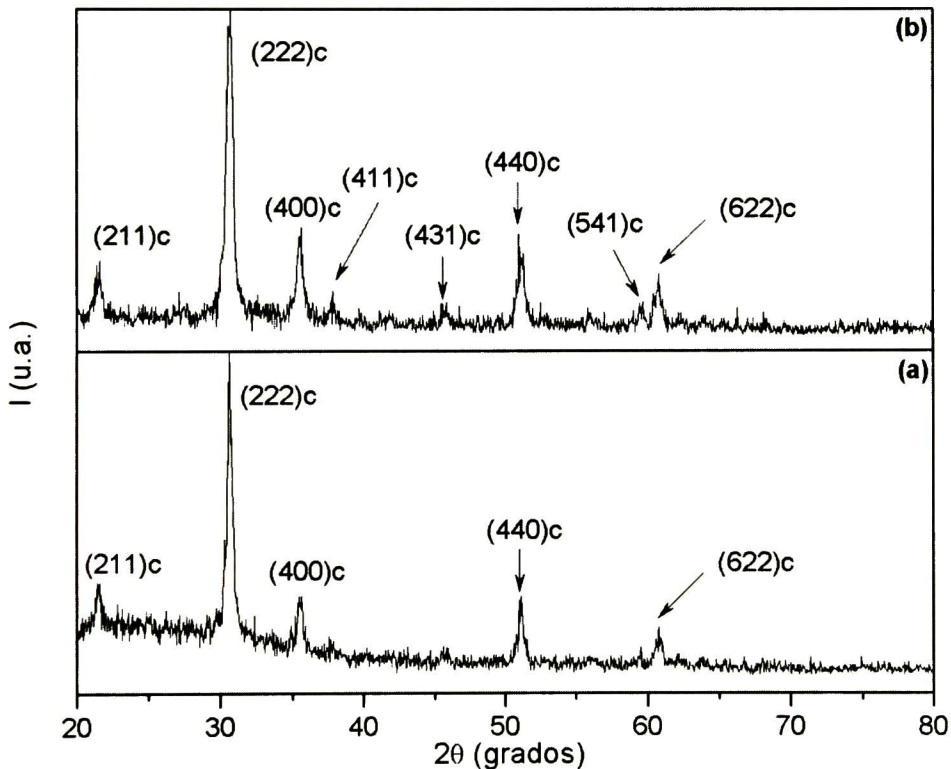


Fig. 22 Difractogramas de rayos X de películas crecidas a temperatura ambiente sobre sustrato de: a) vidrio; y b) silicio, y tratadas posteriormente a 300 °C. Se observa el patrón de difracción del In₂O₃ en fase cúbica.

5.3.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La Figura 23 muestra los espectros de transmisión óptica de películas de nitruro de indio crecidas a temperatura ambiente, a 450 °C y el espectro de una película que recibió un tratamiento térmico a 300 °C posterior a su crecimiento (a temperatura ambiente). Entre estas muestras hay importantes diferencias en cuanto a su porcentaje de transmisión en el intervalo investigado en el caso de las películas no tratadas térmicamente, esta diferencia en la absorción óptica puede ser atribuible a la diferencia en composición, o bien a diferencias en la rugosidad superficial. En el primer caso, en el patrón de difracción de rayos X de la película crecida a 450 °C (Fig. 20(b)), es posible apreciar un pico correspondiente al peróxido de sodio (Na_2O_2) en $2\theta = 39.32^\circ$ que no se observa en el patrón de difracción de la película crecida a temperatura ambiente (Fig. 20(a)), lo que permite suponer que la película crecida a 450 °C tiene un mayor contenido de sodio. Además, otro factor que puede estar contribuyendo a una reducida transmisión óptica de la película crecida a 450 °C es el hecho de que al haber sido crecida a una temperatura mayor, es de esperarse un tamaño de grano también mayor, y por lo tanto, una mayor rugosidad superficial que disminuye la transmisión de la luz. La Figura 24(a) muestra la determinación del valor de la banda prohibida de la película crecida a temperatura ambiente, 2.8 eV; mientras que la figura 24(b) muestra un valor de ancho de banda prohibida de 2.4 eV determinado para la muestra crecida a $T_s = 450$ °C. Estos valores son mayores a los informados para el InN (1.89 eV), sin embargo, otros autores han encontrado valores similares a los aquí determinados donde el incremento en el valor del ancho de banda prohibida ha sido asociado a la presencia del oxígeno, el cual es una impureza común en el nitruro de indio. Motean y colaboradores han determinado que el valor del ancho de banda prohibida de películas de nitruro de indio recién preparadas por erosión catódica reactiva es entre 2.0 y 2.1 eV; y que al medirlas seis meses después el valor se incrementó 0.2 eV y éste aumenta hasta en 0.8 eV en muestras que recibieron un tratamiento térmico a 400 °C. Estos resultados son interpretados como efectos debidos a la incorporación de oxígeno en las películas y la presumible formación de un oxinitruro [52]. Es decir, la evidencia experimental determinada hasta la fecha indica que el nitruro de indio reacciona con el oxígeno de tal manera que el oxígeno tiende a sustituir átomos de nitrógeno. La presencia de oxígeno en las películas y la tendencia de éste a sustituir átomos de nitrógeno quedó

demostrada en este trabajo al realizar un tratamiento térmico a 300 °C a la película crecida a temperatura ambiente. Su espectro de transmisión se muestra en la Figura 23. Como puede observarse, la transmisión aumenta significativamente con respecto a la muestra no tratada y el valor del ancho de banda prohibida calculado a partir del espectro es de 3.7 eV. El difractograma de rayos X de esta película mostró claramente picos de difracción correspondientes al óxido de indio (In_2O_3). La existencia de In_2O_3 en películas de nitruro de indio ha sido también informada por otros autores [52, 53].

La película crecida a 450 °C no fue sometida a ningún tratamiento térmico por que al usar temperaturas superiores a la de crecimiento, se aproximaría a la temperatura de descomposición del nitruro de indio.

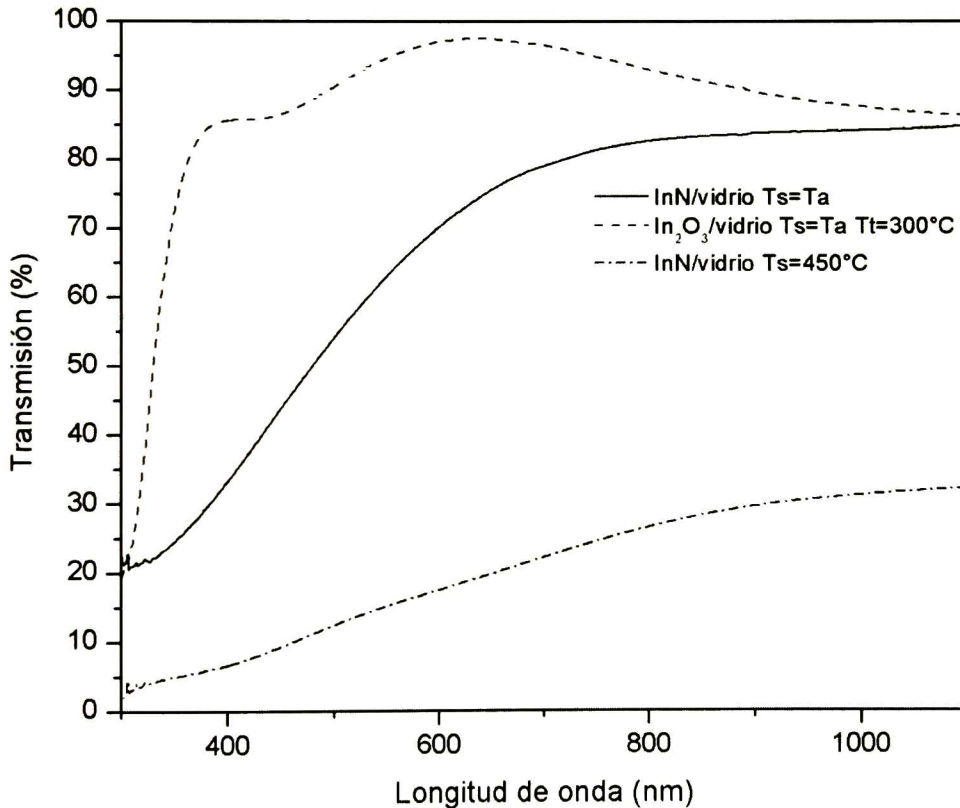


Fig. 23 Espectros de transmisión UV-Visible de las películas de nitruro de indio depositadas sobre sustrato de vidrio.

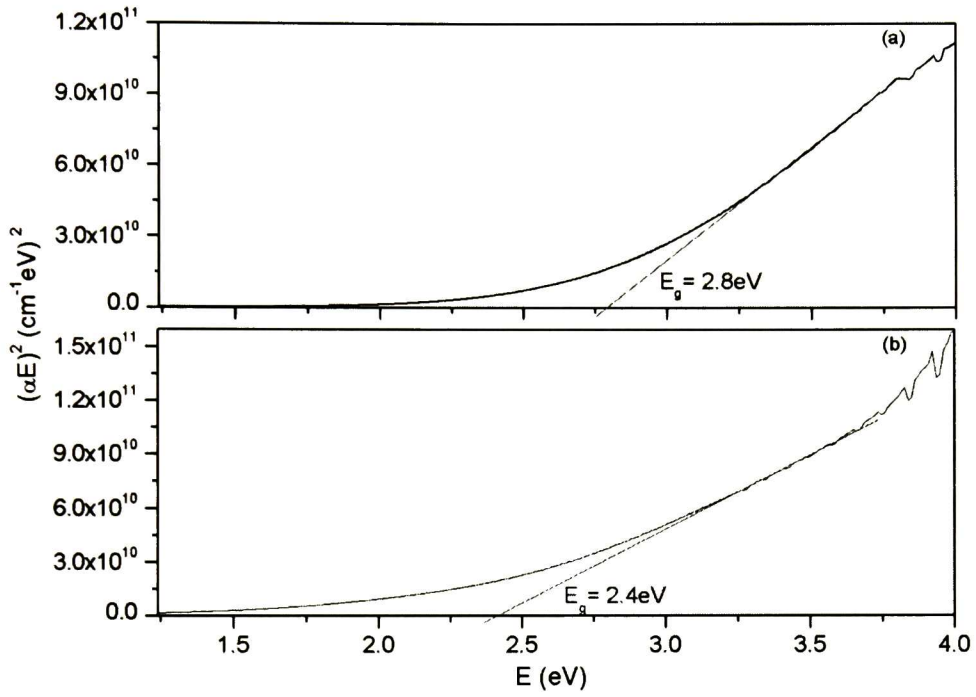


Fig. 24 Valores calculados de los anchos de banda prohibida (a) InN sobre vidrio depositado a temperatura ambiente y (b) InN sobre vidrio depositado con $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.3. Espectroscopia Raman

Las películas de nitruro de indio crecidas sobre diferentes sustratos: silicio, antimonio de indio, y vidrio porta-objetos, fueron investigadas mediante experimentos de espectroscopia Raman.

Dentro de la familia de los nitruros, el nitruro de indio es uno de los materiales menos estudiados, y a esto podemos agregar la dificultad que ha habido de preparar este material libre de impurezas y cercano a su composición estequiométrica. Esta situación se refleja también en los datos en la literatura, ya que existen diversos informes sobre la frecuencia de los modos normales de vibración del nitruro de indio. De mediciones de reflectancia, Osamura y colaboradores [70] determinaron la frecuencia del modo TO en 478 cm^{-1} y del LO en 694 cm^{-1} . Butcher y colaboradores [35] midieron el espectro Raman de películas de nitruro de indio crecidas por erosión catódica sobre vidrio de borosilicato, encontrando un par de modos asociados al nitruro de indio en 480 y 570 cm^{-1} , aproximadamente.

Debido a las altas concentraciones de electrones libres normalmente presentes en el nitruro de indio, se ha sugerido [71] que el modo comúnmente observado entre 580 y 596 cm^{-1} corresponde a la rama L del modo acoplado fonón LO-plasmón. El modo LO desacoplado no ha sido observado hasta la fecha y la asignación anterior puede considerarse como tentativa [72]. Sin embargo, en un estudio reciente realizado por Inushima y colaboradores [73] en películas de nitruro de indio crecidas por epitaxia de haces moleculares en función de la concentración de portadores, se encontró evidencia experimental importante de que la frecuencia del modo desacoplado E_2 está alrededor de 490 cm^{-1} y la del modo $A_1(\text{LO})$ se espera se encuentre alrededor de 590 cm^{-1} . Los cálculos ab-initio de Bungaro y colaboradores [74] predicen las frecuencias de estos modos para el InN hexagonal en 483 y 586 cm^{-1} respectivamente, en buen acuerdo con los datos experimentales informados por Inushima *et al.*

La Fig. 25 muestra los espectros Raman de películas de nitruro de indio crecidas sobre sustrato de vidrio, antimonio de indio y silicio a temperatura ambiente, así como de una película crecida sobre vidrio a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Como puede observarse, en todos los casos aparece una señal ancha que se extiende desde aproximadamente 200 cm^{-1} hasta los 650 cm^{-1} .

El ancho de esta banda podría ser indicativo de que se trata de una señal de fotoluminiscencia, sin embargo, se realizaron dos experimentos adicionales, cuyos resultados se describen a continuación, para discernir la naturaleza de la señal observada.

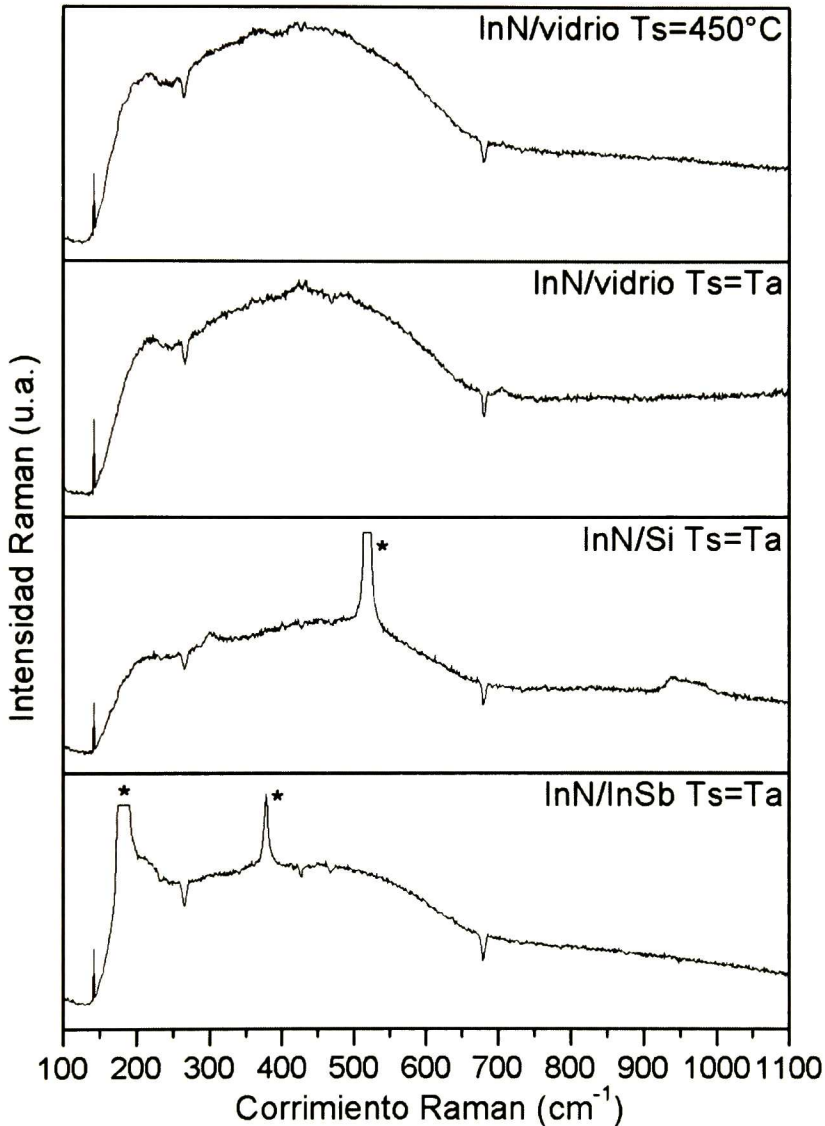


Fig. 25. *Espectros Raman de películas delgadas de InN depositadas sobre diferentes sustratos; los modos de vibración propios de los sustratos están indicados con un asterisco (*).*

La Fig. 26 muestra el espectro Raman Stokes/anti-Stokes de la muestra crecida sobre silicio a temperatura ambiente. Como puede observarse en la región anti-Stokes

aparece una señal ancha de menor intensidad entre -250 y -600 cm^{-1} que podría ser la contraparte de la señal observada en la región Stokes, sin embargo, dada la forma del espectro, ésta podría deberse también a una señal fotoluminiscente débil. Con el objeto de tener mayor evidencia experimental, se realizó un segundo experimento que consistió en medir los espectros Raman de las películas utilizando una línea de excitación diferente a la usada en los espectros anteriores.

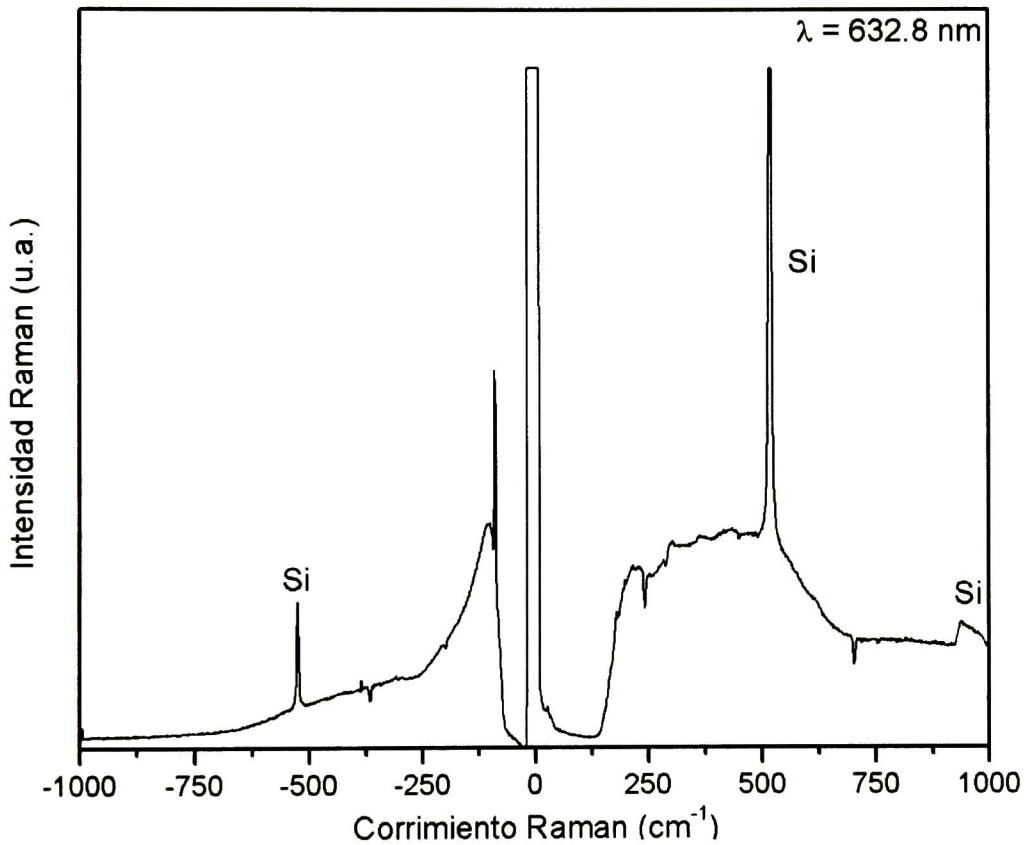


Fig. 26. Espectros Raman en las regiones Stokes/ anti-Stokes de la película de InN crecida sobre Si a temperatura ambiente.

La Fig. 27 muestra el espectro Raman de la película crecida sobre silicio a temperatura ambiente, medida con la línea de 488 nm de un láser de Ar^+ . Como puede observarse, aparece también una señal ancha muy similar a las mostradas en la Fig. 25, lo cual permite confirmar que dicha señal, en todos los casos, corresponde a dispersión inelástica de la luz por efecto Raman.

Una señal Raman similar a la mostrada en la Fig. 27 ha sido observada por Qian y colaboradores [72] en películas de nitruro de indio crecidas sobre sustrato de arseniuro de galio por erosión catódica reactiva a una temperatura de 100 °C, y ha sido atribuida, como una posibilidad, a efectos de desorden, mientras que el hombro ancho centrado en 170 cm^{-1} (Fig. 27) se ha asociado a dispersión producida por fonones longitudinales acústicos activados por desorden (DALA). Otra posibilidad para el origen de la señal centrada en alrededor de 520 cm^{-1} es que corresponda a la rama inferior del fonón longitudinal óptico A_1 (LO) acoplado con el plasmón, denominado en la literatura como modo LO^- ó LPP^- [71, 72]. Esta última hipótesis se ve favorecida sobre la que asocia el origen de la señal a efectos de desorden, por el hecho de que la densidad de estados de los modos vibracionales ópticos del InN [74] se extiende únicamente entre 450 y 600 cm^{-1} .

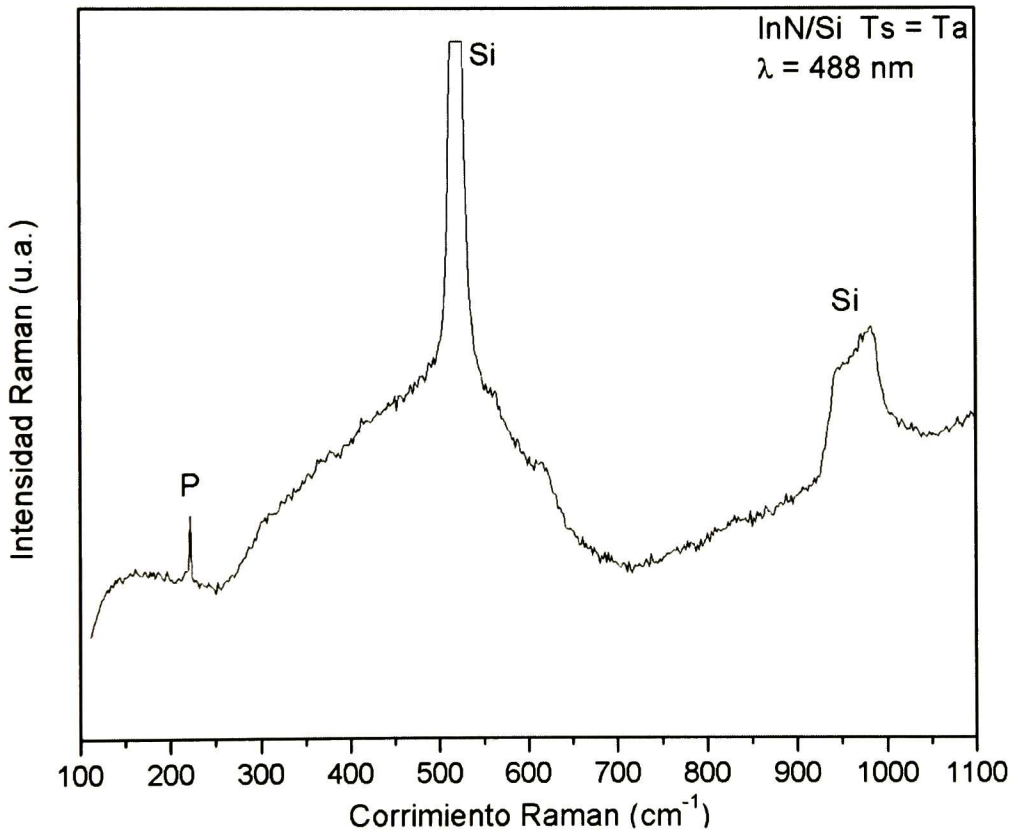


Fig. 27. Espectro Raman de la película de nitruro de indio depositada sobre silicio a temperatura ambiente medida con la línea de 488 nm; la señal P corresponde a una línea del plasma del láser de Ar^+ .

Es decir, si se tratara de un mecanismo inducido por desorden la señal debería tener un ancho espectral, a lo más, entre 450 y 600 cm^{-1} , lo cual evidentemente no ocurre así, Fig. 27.

Finalmente, la Fig. 28 muestra una comparación entre los espectros Raman tomados con la línea láser de 632.8 y de 488 nm de la película crecida a temperatura ambiente sobre silicio. Como puede observarse, las señales difieren en su ancho medio, siendo mayor el de la obtenida con el láser de He-Ne (632.8 nm). La caída de la señal después de 200 cm^{-1} en el espectro obtenido con el láser de He-Ne se debe al corte que produce el filtro holográfico “notch” utilizado en estas mediciones. Diferencias entre los espectros Raman obtenidos con estas mismas líneas láser han sido informadas también por Inushima y colaboradores [73], quienes han observado diferentes señales de fondo e intensidades del modo acoplado LO^- ,

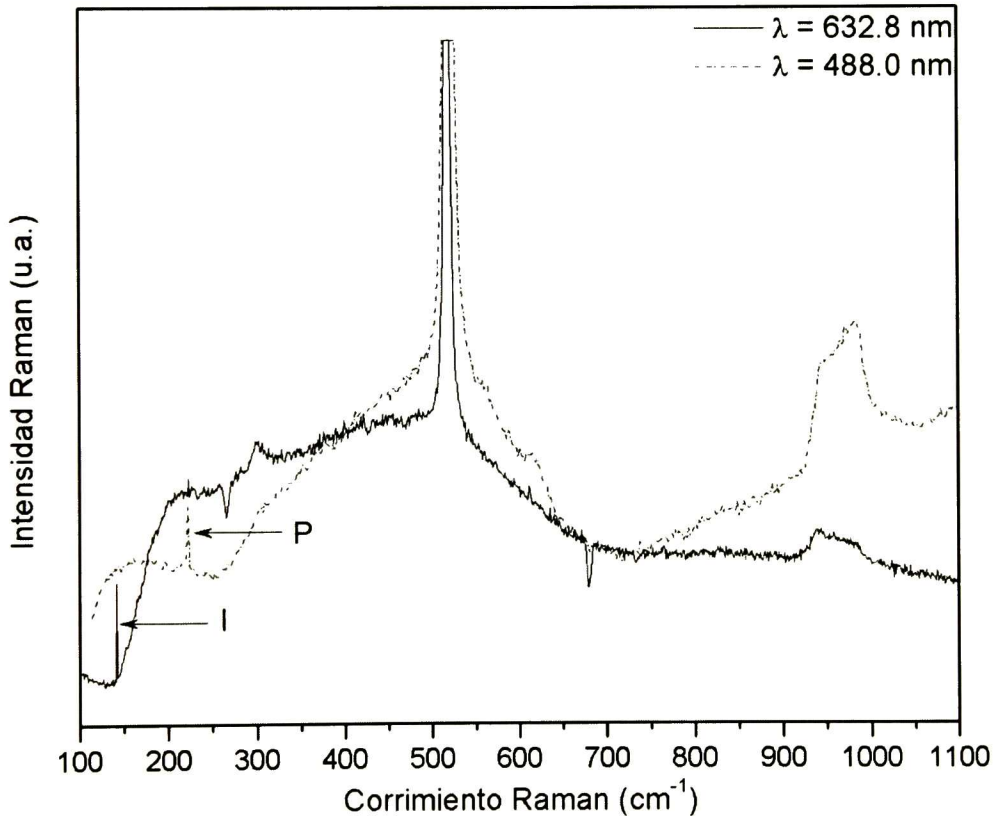


Fig. 28. Comparación de los espectros Raman de la película de nitruro de indio depositada sobre Si a temperatura ambiente obtenidos con láseres de He-Ne (632.8 nm) y de Ar^+ (488 nm); la señal indicada con P corresponde a una línea del plasma, mientras que la señal indicada con I es de origen instrumental.

dependiendo de la energía de excitación, atribuyéndolos a un efecto resonante causado por la cercanía en energía del láser de He-Ne (1.96 eV) al valor de la banda prohibida del nitruro de indio (1.9 eV). En nuestro caso, la diferencia en el ancho espectral de las señales puede asociarse a que el efecto resonante producido por el láser de He-Ne afecta el acoplamiento fonón-plasmón, produciendo así una señal con un ancho medio mayor con respecto al medido con la línea de 488 nm.

5.3.4. Microscopia de Fuerza Atómica

En la Figura 29 se muestran las imágenes de microscopia de fuerza atómica de las películas de nitruro de indio preparadas por este nuevo método, sobre substrato de vidrio (Fig. 29a) y de silicio (Fig. 29b), a temperatura ambiente. Aunque un poco difusas, ambas imágenes muestran una morfología superficial de tipo granular, sin embargo, de acuerdo con datos de tamaño de grano calculados a partir de los resultados de difracción de rayos X (de ~ 50 y 200 Å, para las películas sobre vidrio y silicio, respectivamente), los “granos” observados son en realidad cúmulos de cristalitos más pequeños del material.

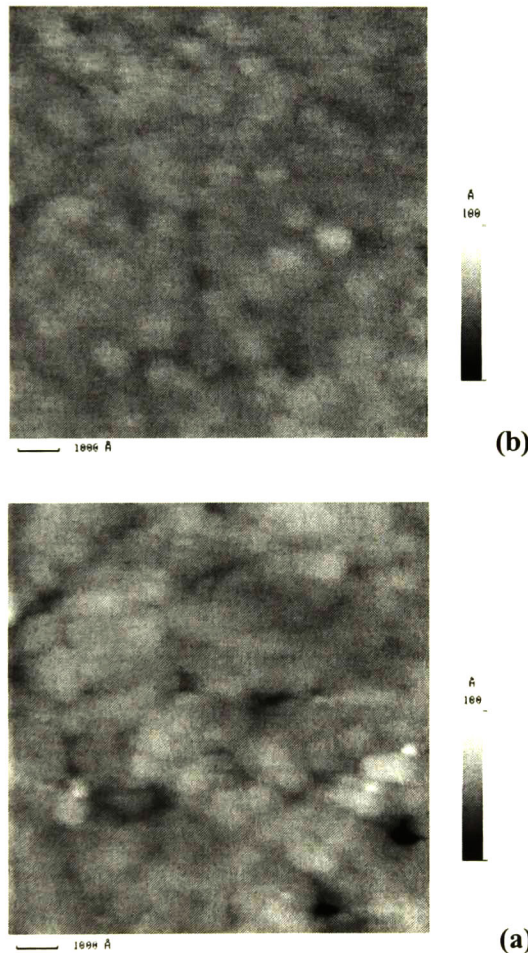


Fig. 29 Imágenes de AFM de las películas de InN crecidas a temperatura ambiente sobre substrato de: a) vidrio; y b) silicio.

6. Conclusiones

Este trabajo representó un primer esfuerzo para la preparación de nitruros de elementos del grupo 13 mediante la técnica de erosión catódica, *empleando un método en el que se utiliza como fuente de nitrógeno un compuesto sólido que, al descomponerse en los átomos que lo forman por acción del bombardeo de átomos y iones de argón, constituye una fuente alternativa de átomos de nitrógeno para reaccionar con los átomos de elementos metálicos*. Bajo esta hipótesis fundamental se desarrolló el presente trabajo, con el cual se demostró la viabilidad del método para el crecimiento de películas delgadas de InN y AlN. Cabe resaltar que, hasta la fecha, no existen en la literatura especializada informes donde se haya utilizado esta aproximación para la obtención de nitruros. A continuación se enlistan las conclusiones más relevantes derivadas de este trabajo:

1. Se demostró, por primera vez, que es posible utilizar un compuesto sólido de nitrógeno (NaN_3) como fuente de este elemento, para la preparación de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) y de nitruro de indio (InN) por la técnica de erosión catódica. Se ha demostrado que este método constituye una alternativa al procedimiento tradicional, el cual utiliza N_2 gaseoso.
2. Se determinaron las condiciones apropiadas de crecimiento de películas delgadas de estos materiales, tales como: arreglo geométrico de los blancos, potencias de radiofrecuencia para cada blanco, distancias blanco-substrato y temperatura de substrato.
3. Se determinó que el tipo de substrato y la temperatura de éste, tienen una influencia importante en las propiedades estructurales de las películas obtenidas.
4. En el caso de las películas de AlN crecidas sobre silicio, no fue posible detectar la formación del material cuando la temperatura de substrato fue de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, cuando la temperatura de substrato se elevó a 450 y $550\text{ }^\circ\text{C}$, los patrones de difracción de rayos X mostraron crecimiento de películas policristalinas de AlN tipo wurtzita, en la dirección preferencial [100]. Esta dirección de crecimiento difiere de la encontrada normalmente en películas de AlN crecidas por erosión catódica, que es la [002]. Adicionalmente, por medio de experimentos de espectroscopia en el infrarrojo se determinó una banda de absorción en 667 cm^{-1} ,

correspondiente al modo E_1 del nitruro de aluminio, el más comúnmente observado en películas de este material.

5. El tamaño de grano, obtenido de los difractogramas de rayos X, para las muestras crecidas a 450 y a 550 °C fue similar ($\sim 100 \text{ \AA}$). Por otra parte, el tamaño de grano se duplicó, en el caso de la película crecida a 550 °C sobre silicio, después de someter la muestra a un tratamiento térmico a 600 °C.
6. Las películas de AlN/Si tratadas a 600 °C presentaron una señal débil de fotoluminiscencia, la cual se observó con una intensidad importante en las películas tratadas a 800 °C. La señal consistió en dos picos cercanos, con energías de 1.811 eV (685.2 nm) y 1.805 eV (687.5 nm). Con base en datos informados en la literatura fue posible asociar el origen de estas emisiones a transiciones electrónicas entre niveles electrónicos dentro de la banda prohibida (producidos por defectos del tipo Al_N) y la banda de valencia.
7. En el caso de las películas de AlN crecidas sobre vidrio, la presencia del material sólo pudo detectarse por difracción de rayos X en las películas crecidas a 550 °C. Por otro lado, se encontró que se pudo obtener el nitruro de aluminio desde una temperatura de sustrato de 300 °C cuando los crecimientos se realizaron sobre InSb, la más baja encontrada de los tres tipos de sustrato utilizados. Este comportamiento se ha asociado a la gran afinidad química existente entre los elementos del grupo 13 y los del grupo 15, es decir, pueden formarse fácilmente enlaces Al-Sb y N-In a temperaturas de sustrato relativamente bajas.
8. De los espectros de transmisión óptica se determinaron valores del coeficiente de absorción (α) de las películas de AlN en el intervalo de 1.25 a 4.1 eV. Los valores de α variaron entre 0 y $5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.
9. Se determinó que, a diferencia del AlN, el InN se formó en su fase estable (wurtzita) desde temperatura ambiente, independientemente del tipo de sustrato. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las películas de InN crecieron de manera preferencial en la dirección [101], tanto a temperatura ambiente como a $T_s = 450 \text{ °C}$, cuando el sustrato utilizado fue vidrio portaobjetos, y en la dirección [112] cuando se depositaron sobre silicio y antimonio de indio.

10. Se determinaron los valores del ancho de la banda prohibida de las películas de InN, encontrándose valores de 2.8 y 2.4 eV para películas crecidas a temperatura ambiente y a 450 °C, respectivamente. Estos valores altos con respecto al valor más aceptado en la literatura (1.89 eV), han sido interpretados como debidos a la presencia de oxígeno en las películas. Valores de E_g similares han sido determinados también por otros grupos de investigación.
11. Mediante espectroscopia Raman se detectó una señal ancha aproximadamente entre 270 y 650 cm^{-1} , cuyo origen ha sido asociado al modo acoplado del fonón longitudinal óptico A_1 (LO) con el plasmón producido por la alta densidad de portadores libres presentes en las películas de nitruro de indio.
12. Tanto en el caso de las películas de AlN, como en el de las de InN, se estima crecieron con una alta concentración de oxígeno, lo cual es hasta la fecha uno de los grandes retos a vencer en la tecnología de estos materiales. Esto es, en los sistemas de crecimiento tradicionales, los niveles de presión parcial de oxígeno que se manejan de manera rutinaria pueden resultar demasiado altos para el crecimiento de películas delgadas de estos nitruros, debido a la relativa facilidad (un hecho ya demostrado) con la que los átomos de oxígeno pueden remplazar a los átomos de nitrógeno. Los sistemas de crecimiento deben, por lo tanto, diseñarse para reducir la concentración de oxígeno en la presión de fondo.
13. De los resultados obtenidos hasta la fecha, no fue posible establecer alguna correlación clara entre la presencia de sodio en las películas y las propiedades estructurales y ópticas de las mismas.

7. Apéndices

7.1. Apéndice 1: Determinación del coeficiente de absorción

El método más directo, y quizá el más simple, de probar la estructura de bandas de los semiconductores es medir el espectro de absorción. En el proceso de absorción, un fotón de una energía conocida, excita un electrón de un estado de menor energía a uno de mayor energía, mediante la expresión:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) \quad (1)$$

donde I es la intensidad medida, I_0 es la intensidad incidente, l es el espesor de la película, y α es el coeficiente de absorción.

La absorción, como se observa en la ecuación anterior, se expresa en términos de un coeficiente $\alpha(E)$, donde E es la energía del fotón ($E = h\nu$); el cual se define como la razón relativa de decrecimiento de la intensidad de la luz $L(E)$ a lo largo de su dirección de propagación; es decir:

$$\alpha = \frac{1}{L(E)} \cdot \frac{d[L(E)]}{dx} \quad (2)$$

Si sabemos que la transmitancia es la razón entre las intensidades incidente y transmitida de modo que:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

y sabiendo que la absorbancia y la transmitancia están relacionadas mediante la ecuación:

$$\log T = -A \quad (4)$$

entonces podemos describir la ecuación (1) como:

$$\log T^{-1} = \log \exp(\alpha \cdot l) \quad (5)$$

simplificando esta ecuación aplicando las leyes de los logaritmos y los exponentes obtenemos:

$$\log T^{-1} = \alpha \cdot l \cdot \log(e) \quad (6)$$

siendo e la constante de Euler.

De la ecuación (7), podemos despejar ahora el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{\log T^{-1}}{l \cdot \log(e)} \quad (7)$$

7.2. Apéndice 2: Cálculo del tamaño de grano

De los datos obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X de las películas, es posible determinar el tamaño medio de grano mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, que es típicamente evaluada para la reflexión más fuerte (del material en cuestión) presente en el patrón de difracción experimental; dicha ecuación es:

$$\bar{D} = \frac{K \cdot \lambda}{\delta \cdot \cos(\theta)}$$

donde:

$$\delta = \bar{W} - b_{eq}$$

$$\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$$

siendo K la constante de forma del cristal con un valor de 0.9, \bar{W} el ancho medio del pico de difracción más intenso (valor obtenido mediante el programa SpecViewer de ACD/Labs, así como mediante el programa PeakFit), b_{eq} el ancho de la rejilla de difracción, el cual tiene un valor de 0.12 para el equipo utilizado para la medición de las muestras.

Debido a que δ es una diferencia de valores de 2θ , el resultado está dado en grados, por tanto se requiere que la ecuación de Scherrer se multiplique por un factor para obtener valores adimensionales, con esto, la ecuación queda:

$$\bar{D} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot \delta \cdot \cos(\theta)}$$

donde \bar{D} es el tamaño medio del grano (en \AA).

8. Bibliografía

- [1] <http://www.held-family.org/RudyHeld/publications/unpublished/dossier/dossier.htm>, R. Held, Senior Technology Development Engineer, Cypress Semiconductor.
- [2] L. Liu, B. Liu, Y. Shi, J. H. Edgar, *Growth mode and defects in aluminum nitride sublimed on (0001) 6H-SiC substrates*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2001, **6**, 7.
- [3] M. P. Thompson, A. R. Drews, C. Huang, G. W. Auner, *Temperature effect on the quality of AlN thin films*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1999, **4S1**, G3.7.
- [4] T. Beierlein, S. Strite, A. Dommann, D. J. Smith, *Properties of InGaN deposited on glass at low temperature*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1997, **2**, 29.
- [5] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, *III-Nitrides growth, characterization, and properties*, J. Appl. Phys., 2000, **87**, 965.
- [6] C. A. Taylor II, S. W. Brown, V. Subramaniam, S. Kidner, S. C. Rand, R. Clarke, *Observation of near-band-gap luminescence from boron nitride films*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**, 1251.
- [7] D. Fritsch, H. Schmidh, M. Grundmann, *Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN and InN*, Phys. Rev. B, 2003, **67**, 235205.
- [8] Y. Park, B. J. Kim, J. W. Lee, O. H. Nam, C. Sone, H. Park, E. Oh, H. Shin, S. Chae, *Characteristic of InGaN/GaN laser diode grown by a multi-wafer MOCVD system*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1999, **4**, 1.
- [9] S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov, M. S. Ramm, *The role of gaseous species in group-III nitride growth*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1997, **2**, 45.

- [10] L. J. Schowalter, J. C. Rojo, N. Yakolev, Y. Shusterman, K. Dovidenko, R. Wang, I. Bhat, G. A. Slack, *Preparation and characterization of single-crystal aluminum nitride substrates*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2000, **5S1**, W6.7.
- [11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa/Noriega, México, D. F. (1998).
- [12] C. Butulay, B. K. Ridley, N. A. Zakhleniuk, *High-energy electron relaxation and full band electron dynamics in aluminum nitride*, Physica B, 2002, **314**, 63.
- [13] N. B. Singh, A. Berghmans, H. Zhang, T. Wait, R. C. Clarke, J. Zingaro, J. C. Golombeck, *Physical vapor transport growth of large AlN crystals*, J. Cryst. Growth, 2003, **250**, 107.
- [14] S. Gredelj, A. R. Gerson, S. Kumar, G. Cavallaro, *Characterization of aluminum surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci., 2001, **174**, 240.
- [15] I. Gorczyca, A. Svane, N. E. Christensen, *Theoretical study of point defects in GaN and AlN; lattice relaxations and pressure effects*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1997, **2**, 18.
- [16] F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gravier, S. Rossi, P. L. Bonora, L. Fredizzi, *Improvement of the electrochemical behaviour of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers*, Electrochim. Acta, 2001, **46**, 3827.
- [17] S. J. Dixit, A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, S. Guha, T. Wittberg, *Characterization of aluminum nitride thin films deposited by filtered cathodic arc process*, Thin Solid Films, 2001, **398-399**, 17.

- [18] X. H. Xu, H. S. Wu, C. J. Zhang, Z. H. Jin, *Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 2001, **388**, 62.
- [19] T. P. Drüsedau, K. Koppenhagen, *Substrate heating by sputter-deposition of AlN: the effects of dc and rf discharges in nitrogen atmosphere*, Surf. Coat. Tech., 2002, **153**, 155.
- [20] T. P. Drüsedau, T. Neubert, A. N. Panckow, *The properties of aluminum oxide and nitride films prepared by d.c. sputter-deposition from metallic targets*, Surf. Coat. Tech., 2003, **163-164**, 164.
- [21] J. C. Rojo, L. J. Schowalter, R. Gaska, M. Shur, M. A. Khan, J. Yang, D. D. Koleske, *Growth and characterization of epitaxial layers on aluminum nitride substrates prepared from bulk, single crystals*, J. Cryst. Growth, 2002, **240**, 508.
- [22] A. Mahmood, N. Rakov, M. Xiao, *Influence of deposition conditions on optical properties of aluminum nitride (AlN) thin films prepared by DC-reactive magnetron sputtering*, Mater. Lett., 2003, **57**, 1925.
- [23] H. Cheng, Y. Sun, J. X. Zhang, Y. B. Zhang, S. Yuan, P. Hing, *AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering*, J. Cryst. Growth, 2003, **254**, 46.
- [24] I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, *Thermodynamic properties of group-III nitrides and related species*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1998, **3**, 30.
- [25] B. Raghothamachar, M. Duley, J. C. Rojo, K. Morgan, L. J. Schowalter, *X-ray characterization of bulk AlN single crystals grown by the sublimation technique*, J. Cryst. Growth, 2003, **250**, 244.

- [26] H. E. Cheng, T. C. Lin, W. C. Chen, *Preparation of [0 0 2] oriented AlN thin films by mid frequency reactive sputtering technique*, Thin Solid Films, 2003, **425**, 85.
- [27] D. Zhuang, J. H. Edgar, L. Liu, B. Liu, L. Walker, *Wet chemical etching of AlN single crystals*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2002, **7**, 4.
- [28] M. C. Luo, X. L. Wang, J. M. Li, H. X. Liu, L. Wang, D. Z. Sun, Y. P. Zeng, L. Y. Lin, *Structural properties and Raman measurement of AlN films grown on Si(1 1 1) by NH₃-GSMBE*, J. Cryst. Growth, 2002, **244**, 229.
- [29] M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *Influence of sputtering mechanism on the preferred orientation of aluminum nitride films*, J. Appl. Phys., 2003, **94**, 1495.
- [30] H. Cheng, Y. Sun, P. Hing, *Microstructure evolution of AlN films deposited under various pressures by RF reactive sputtering*, Surf. Coat. Technol., 2003, **166**, 231.
- [31] M. Kuball, J. M. Hayes, Y. Shi, J. H. Edgar, A. D. Prins, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, *Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN: temperature and pressure dependence of the AlN phonon modes*, J. Cryst. Growth, 2001, **231**, 391.
- [32] V. Mortet, M. Nesladek, J. D'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M. B. Assouar, P. Alnot, M. D.'Olieslaeger, *Deposition of aluminium nitride film by magnetron sputtering for diamond-based surface acoustic wave applications*, Phys. Stat. Sol. (a), 2002, **193**, 482.
- [33] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, J. A. Freitas Jr., *Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN*, J. Cryst. Growth, 2002, **246**, 287.
- [34] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials*, Phys. Rev. B, 2000, **61**, R7846.

- [35] K. S. A. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, P. P.-T. Chen, T. L. Tansley, S. Srikeaw, S. K. Shrestha, R. G. Elliman, H. Timmers, *Indium nitride emerges*, Proceedings of the Australian Institute of Physics 15th Biennial Congress, 8-11 July 2002, Sydney, Australia, Causal Productions, ISBN 0-9598064-4-X.
- [36] M.-H. Tsai, D. W. Jenkins, J. D. Dow, R. V. Kasowski, *Pseudofunction theory of the electronic structure of InN*, Phys. Rev. B, 1988, **38**, 1541.
- [37] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, *Effects of the narrow band gap on the properties of InN*, Phys. Rev. B, 2002, **66**, 201403.
- [38] E. Bellotti, B. Doshi, K. F. Brennan, P. P. Ruden, *Ensemble Monte Carlo study of electron transport in bulk indium nitride*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1999, **4S1**, G6.59.
- [39] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, K. E. Attenkofer, R. C. C. Perera, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, D. L. Ederer, Z. L. Weber, *Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory*, Phys. Rev. B, 2000, **61**, 16623.
- [40] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, *Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B, 2000, **61**, 6720.
- [41] S.-H. Wei, X. Nie, I. G. Batyrev, S. B. Zhang, *Breakdown of the band-gap-common-cation rule: The origin of the small band gap of InN*, Phys. Rev. B, 2003, **67**, 165209.
- [42] A. G. Massey, *Main Group Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester (1990).

- [43] M. E. Sosa Torres (Ed.), *Cuadernos de Posgrado, No. 26*, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. (1986).
- [44] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4a. Ed., Oxford University Press / HARLA México, México, D. F. (1997).
- [45] J. E. Greene, *Crystal growth by sputtering*, en J. A. van Vechten (Ed.): *Handbook of Semiconductors*, Vol. 3, Cap. 7, p. 499, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).
- [46] H. R. Koenig, L. I. Maissel, *Application of RF discharges to sputtering*, IBM J. Res. Develop., 1970, 168.
- [47] P. D. Davidse, *Theory and practice of RF. Sputtering*, 11th SVC Technical Conference Proceedings, 43, 1968.
- [48] J. L. Vossen, *Control of film properties by R. F.-sputtering techniques*, J. Vac. Sci. Technol., 1971, **8**, S12.
- [49] S. J. Jiménez Sandoval, *Tesis Doctoral*, Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. (1989).
- [50] M. Kuball, *Raman spectroscopy of GaN, AlGaN and AlN for process and growth monitoring/control*, Surf. Interface Anal., 2001, **31**, 987.
- [51] J. Pastrnak, L. Roskovcová, *Optical absorption edge of AlN single crystals*, Phys. Stat. Sol., 1968, **26**, 591.
- [52] Motean, E. M. Goldys, T. L. Tansley, *optical and electrical properties of InN grown by radio-frequency reactive sputtering*, J. Cryst. Growth, 2002, **241**, 165.

- [53] Q. Guo, O. Kato, A. Yoshida, *Thermal stability of indium nitride single crystal films*, J. Appl. Phys., 1993, **73**, 7969.
- [54] T. L. Tansley, R. J. Egan, *Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium*, Phys. Rev. B, 1992, **45**, 10942.
- [55] O. Elmazria, M. B. Assouar, P. Renard, P. Alnot, *Electrical properties of piezoelectric aluminium nitride films deposited by reactive dc magnetron sputtering*, Phys. Stat. Sol. (a), 2003, **196**, 416.
- [56] A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F. F. Castellón, M. H. Farías, E. Andrade, *Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN species*, Diamond and related materials, 2003, **12**, 1315.
- [57] V. Mortet, O. Elmazria, M. Nesladek, M. B. Assouar, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D.'Olieslaeger, P. Alnot, *Surface acoustic wave propagation in aluminum nitride-unpolished freestanding diamond structures*, Appl. Phys. Lett., 2002, **81**, 1720.
- [58] Yan-Ru Lin, Shinn-Tyan Wu, *Growth of aluminum nitride films at lowtemperature*, J. Cryst. Growth, 2003, **252**, 433.
- [59] M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *Influence of sputtering mechanisms on the preferred orientation of aluminum nitride thin films*, J. Appl. Phys., 2003, **94**, 1495.
- [60] R. Martínez-Guerrero, J. R. Vargas-García, *Growth of AlN films by chemical vapor deposition*, Superficies y Vacío, 1999, **9**, 82.
- [61] C. R. Miskys, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Hermann, O. Ambacher, M. Stutzmann, *AlN/diamond heterojunction diodes*, Appl. Phys. Lett., 2003, **82**, 290.

- [62] J. M. Liu, N. Chong, H. L. W. Chan, K. H. Wong, C. L. Choy, *Pulsed-laser-deposited epitaxial aluminum nitride films on (111)Si for surface acoustic-wave applications*, Appl. Phys. A, 2003, **76**, 93.
- [63] A. Sanz-Hervás, E. Iborra, M. Clement, J. Sandgrador, M. Aguilar, *Influence of cristal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films*, Diamond and Related Materials, 2003, **12**, 1186.
- [64] G. M. Martín, S. Makram-Ebeid, *Deep Centers in Semiconductors*, editado por S. T. Pantelides, Gordon and Breach, Nueva York, (1986).
- [65] W. Gotz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, *Activation energies of Si donors in GaN*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**, 3144.
- [66] J. García-López, Y. Morilla, M. A. Respaldiza, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, J. Sangrador, *High Energy ion characterization of sputtered AlN thin films*, Diamond and Related Materials, 2003, **12**, 1157.
- [67] S. Kumar, T. L. Tansley, *Low-Temperature growth and measurement of oxygen in reactively sputtered AlN thin-films*, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**, 4154.
- [68] G. A. Slack, T. F. McNelly, *Growth of High Purity AlN Crystals*, J. Crystal Growth, 1976 **34**, 263.
- [69] T. Mattila and R.M. Nieminen, *Ab initio study of oxygen point defects in GaAs, GaN and AlN*, Physical Review B, 1996, **54**, 16676.
- [70] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, *Preparation and optical properties of $Ga_{1-x}In_xN$* , J. Appl. Phys., 1975, **46**, 3432.

- [71] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi, G. Wagner, *Effective electron mass and phonon modes in n-type hexagonal InN*, Phys. Rev. B, 2002, **65**, 115206.
- [72] Z. G. Qian, W. Z. Shen, H. Ogawa, Q. X. Guo, *Raman investigations of disorder in InN thin films grown by reactive sputtering on GaAs*, J. Appl. Phys., 2003, **93**, 2643.
- [73] T. Inushima, M. Higashiwaki, T. Matsui, *Optical properties of Si-doped InN grown on sapphire (0001)*, Phys. Rev. B, 2003, **68**, 235204.
- [74] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, *Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B, 2000, **61**, 6720.
- [75] Y. R. Lin, S. T. Wu, *Buffer-facilitated epitaxial growth of AlN on Al₂O₃(0001) at room temperature*, Surface Science, 2002, **516**, L535.
- [76] J. R. Barceló, *Diccionario Terminológico de Química*, Ed. Alhambra, Madrid, 1982.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. ING. JOSAFAT ANGELITO BAÑOS TITULADA: "*Obtención de películas delgadas de nitruros de elementos del grupo 13 por la técnica de erosión catódica*", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS ONCE DIAS DEL MES DE MAYO DE 2004.



DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DR. MÁXIMO LÓPEZ LÓPEZ



CINEVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000007499