



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**“Dispositivos basados en  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$  sobre  $\text{Si}(111)$  y  
 $\text{Al}_2\text{O}_3(10\bar{1}2)$ ”**

T E S I S

Que presenta

**CARLOS ALBERTO MARIN GARCIA**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE**

**INGENIERÍA ELÉCTRICA**

**Director de Tesis:**

**Dr. Víctor Manuel Sánchez Reséndiz**

Ciudad de México

Abril, 2024



# Agradecimientos

Un cordial agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Víctor Manuel Sánchez Reséndiz, por su dedicación, consejos y apoyo invaluable durante estos años de trayectoria académica.

A cada uno de los miembros del jurado, Dr. Arturo Escobosa, Dr. Yasuhiro Matsumoto, Dr. Iouri Koudriavtsev y Dr. Héber Vilchis por su dedicación, atención y apoyo para enriquecer este trabajo a través de la transmisión de su conocimiento y experiencia.

A la Sección de Electrónica del Estado Sólido del Departamento de Ingeniería Eléctrica del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN por su programa de posgrado de Doctorado Integrado y por los apoyos económicos brindados por la misma Institución durante el desarrollo de este trabajo doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría y de doctorado integrado asociadas al número de CVU 777656.

Al apoyo técnico y experimental de Daniel Benito Ramírez González, Norma Iris González García, Edmundo Rodríguez Asunción, M. en C. Miguel Galván Arellano, M. en C. Adolfo Tavira Fuentes, Ing. Miguel Ángel Luna Arias e Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra, quienes agregaron valor a este trabajo de investigación. Al apoyo administrativo de Yesenia Cervantes Aguirre y Mónica Davar Ocegueda, por su valiosa atención en la solución y seguimiento en los procesos académicos.

# Contenido

Índice de figuras .....	6
Índice de tablas.....	9
Resumen.....	11
Abstract.....	12
<b>1. Introducción.....</b>	<b>13</b>
1.1 Planteamiento del problema .....	14
1.2 Objetivos.....	15
<b>2. Fundamentos teóricos de los nitruros.....</b>	<b>16</b>
2.1 Estado de arte de los nitruros .....	16
2.2 Peculiaridades sobre la estructura cristalina de nitruros .....	20
2.3 Estructura electrónica de InN, GaN e InGaN.....	25
2.4 Modos fonónicos en InGaN.....	30
2.5 Heteroepitaxia en fase vapor de aleaciones III-N .....	31
2.6 Modelo de soluciones regulares por deformación elástica para un sistema binario ....	38
2.7 Decapado de superficie asistido por plasma y esquema de metalización en InGaN/GaN .....	45
<b>3 Método y desarrollo experimental .....</b>	<b>51</b>
3.1 Aplicación del modelo de soluciones regulares en el sistema binario InN-GaN.....	51
3.2 Crecimiento de InGaN sobre Si (111) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1012) .....	58
3.3 Proceso de fabricación de dispositivos con la heteroestructura p-GaN/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/n-GaN .....	61
<b>4 Resultados y discusión .....</b>	<b>66</b>
4.1 Difracción de rayos-X.....	66
4.2 Microscopía de fuerza atómica .....	71
4.3 Espectroscopía Raman .....	74
4.4 Perfilometría y decapado asistido por plasma .....	80

4.5 Curva J-V de la heteroestructura p-GaN/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/n-GaN.....	81
<b>5 Conclusiones.....</b>	<b>86</b>
<b>Trabajo futuro .....</b>	<b>87</b>
<b>Apéndice A .....</b>	<b>88</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>91</b>

## Índice de figuras

Figura 2.1.1. Voltaje de circuito abierto $V_{oc}$ en heterouniones de GaN/InGaN para distintas composiciones de indio en la aleación [12-24]. .....	17
Figura 2.2.1. Izquierda) Diagrama de secuencia de apilamiento de la estructura wurtzita, planos polares y no polares. Derecha) Ordenamiento atómico en distintos planos. [11] .....	22
Figura 2.2.2. Tetraedros dobles para la estructura wurtzita ideal. a) polaridad Ga y b) polaridad N. ....	23
Figura 2.2.3. Representación de la estructura cristalina tipo wurtzita de los nitruros.....	24
Figura 2.2.4. a) Tetraedro ideal, b) y c) Tetraedro no ideal de un nitruro con estructura wurtzita. Los círculos azules representan los átomos del grupo III (Ga, In o Al) y el círculo amarillo los átomos de nitrógeno. ....	24
Figura 2.3.1 a) Diagrama esquemático de las bandas de conducción y de valencia centradas en el punto $\Gamma$ de un cristal con estructura wurtzita. b) Representación esquemática del diagrama de bandas para GaN con estructura wurtzita donde se muestra el ancho de banda prohibida en los puntos de simetría $\Gamma$ , A y M-L a 300 K, los cuales son $E_{\Gamma} = 3.4$ eV, $E_{M-L} = 4.5 - 5.3$ eV, $E_A = 4.7 - 5.5$ eV [11]. ....	26
Figura 2.3.3. Magnitud de la discontinuidad de las bandas de conducción y de valencia de una heterounión InGaN/GaN para distintas concentraciones de indio, Ec. 2.3.6 y 2.3.7. ....	29
Figura 2.4.1. a) Curvas de dispersión fonónica de GaN hexagonal a lo largo de líneas de alta simetría en la zona de Brillouin con su correspondiente densidad de estados. b) Patrones de desplazamiento para los 6 modos fonónicos ópticos de los nitruros con estructura tipo wurtzita. [11] .....	30
Figura 2.5.1. Molécula de trimetilgalio (TMGa). Las esferas grises representan a los átomos de hidrógeno, las esferas negras a los átomos de carbono y la esfera roja al átomo de Ga. ....	32
Figura 2.5.2. Esquema de las 3 regiones o zonas representativas en un proceso de crecimiento epitaxial por MOCVD. ....	34
Figura 2.6.1. Esquema representativo de una curva de energía libre y las regiones en el diagrama de fase asociadas a la descomposición espinodal. [81].....	38

Figura 2.6.2. Diagrama de fase calculado por Karpov para InGaN considerando los efectos de esfuerzos biaxiales presentes en el crecimiento epitaxial. Imagen adaptada de [81,100].	40
Figura 2.7.1. Esquemas de diversos sistemas de decapado asistido por plasma. a) Decapado por iones reactivos (RIE). b) Decapado por electrones en resonancia con ciclotrón (ECR) y c) Decapado por plasma acoplado inductivamente (ICP) [103].	46
Figura 2.7.2. Velocidad de decapado de GaN con un plasma SiCl <sub>4</sub> vs voltaje de polarización del plasma para distintas presiones en la cámara. [38].	47
Figura 2.7.3. Magnitud de la altura de barrera Shottky para diversos metales en unión metalúrgica con GaN tipo n (círculos negros) y GaN tipo p (cuadrados rojos) [111].	49
Figura 3.1.1 Diagrama de fase de la aleación binaria InGaN. La línea punteada representa la curva de descomposición binodal y la línea sólida la curva de descomposición espinodal. El círculo amarillo ilustra el intervalo de temperatura de crecimiento de InGaN en este trabajo, la línea punteada verde representa la temperatura de crecimiento para los dispositivos con una composición de indio $x = 0.19$ .	57
Figura 3.3.1. Esquema de condiciones de crecimiento para la heteroestructura p-GaN/In <sub>0.19</sub> Ga <sub>0.81</sub> N/n-GaN en el plano (0002) sobre Si(111) y en el plano (1120) sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1012).	62
Figura 3.3.2. Profundidad de decapado asistido por plasma como función del tiempo de exposición para una potencia de salida de 250 W y una presión de 100 mTorr. La figura interna ilustra el área expuesta (4mm×4mm).	63
Figura 3.3.3. Esquema de dispositivos fabricados con heteroestructura GaN/In <sub>0.19</sub> Ga <sub>0.81</sub> N/p-GaN en el plano (0002) sobre Si(111) y en el plano (1120) sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1012).	64
Figura 4.1.1. Espectros de rayos-X para GaN plano-c sobre substrato de Si (111).	66
Figura 4.1.2. Espectros de rayos-X para InGaN/GaN plano-c (0002) sobre Si(111).	68
Figura 4.1.3. Espectros de rayos-X para InGaN/GaN plano-a (1120) sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1012).	69
Figura 4.2.1. Micrografías de la superficie de InGaN (20 × 20 μm <sup>2</sup> ) . a) InGaN (0002) S1987, b) InGaN plano 1120 S2006.	72

Figura 4.3.1. Corrimiento en frecuencia del modo fonónico $A_1(\text{LO})$ como función de la composición de indio y por unidad de eV de la fuente de excitación. ....	75
Figura 4.3.2. Espectros Raman de InGaN polar ( <b>0002</b> ) para dos energías de excitación, 2.33 eV (láser verde) y 2.68 (láser azul). ....	76
Figura 4.3.3. Espectros Raman de InGaN <b>1120</b> para dos energías de excitación, 2.33 eV (láser verde) y 2.68 (láser azul). ....	78
Figura 4.5.1. Curva semi logarítmica I – V de dispositivos basados en InGaN/GaN: D <sub>1</sub> y D <sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In <sub>0.19</sub> Ga <sub>0.81</sub> N/n-GaN. D <sub>3</sub> y D <sub>4</sub> con la heteroestructura Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1012</b> )/p-GaN/In <sub>0.11</sub> Ga <sub>0.89</sub> N/n-GaN. ....	83
Figura 4.5.2. Curva semi logarítmica I – V de 0 a 2 V. Los dispositivos D <sub>1</sub> y D <sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In <sub>0.19</sub> Ga <sub>0.81</sub> N/n-GaN, los dispositivos D <sub>3</sub> y D <sub>4</sub> con la heteroestructura Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1012</b> )/p-GaN/In <sub>0.11</sub> Ga <sub>0.89</sub> N/n-GaN. ....	84
Figura A.1. Diagrama de la interacción de rayos-X con los átomos de un sólido .....	88
Figura B.1. Esquema de los componentes principales de un microscopio de fuerza atómica [118] .....	89
Figura C.1. Esquema de los estados vibracionales de una molécula o átomos de un sólido y las posibles transiciones como resultado de la interacción molécula/fotón. [119] .....	90



## Índice de tablas

Tabla 2.2.1 Parámetros de red y polarización espontánea para GaN, InN y AlN [11].	21
Tabla 2.2.2. Propiedades físicas de compuestos semiconductores III-N.	25
Tabla 2.5.1. Constantes de gas para TMGa, TMIIn, TMAI y NH <sub>3</sub> . Dada la dependencia exponencial de la presión de vapor de los MO, su temperatura debe controlarse por medio de baños térmicos.	33
Tabla 2.7.1. Factores de idealidad para diversas heteroestructuras [112].	50
Tabla 3.2.1. Condiciones de crecimiento de GaN hexagonal, muestras S1 y S2 en Si(111), S3 y S4 en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1012</b> ).	59
Tabla 3.2.2. Condiciones de crecimiento de capas de InGaN. Las muestras S1985 y S1987 corresponden a InGaN sobre Si(111), y las muestras S2006 y S2008 a InGaN sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1012</b> ).	60
Tabla 3.2.3. Condiciones de crecimiento de las capas p-GaN y n-GaN para la heteroestructura p-GaN/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/n-GaN sobre Si (111) y sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1012</b> ).	62
Tabla 4.1.1. Densidad de dislocaciones para el plano (0002) (fuera del plano) y para el plano ( <b>1120</b> ) (fuera y sobre el plano). Composición de indio en la capa InGaN calculada con base en la Ley de Vegard. El porcentaje de deformación se calculó usando los parámetros de red de una red hexagonal, c y a, para InGaN y GaN.	70
Tabla 4.3.1 Comparación de la composición de indio en la capa de InGaN para las muestras S1985 y S1987 calculada por mediciones de espectroscopía Raman y por difracción de rayos-X.	77
Tabla 4.3.2 Comparación de la composición de indio en la capa de InGaN para las muestras S2006 y S2008 calculada por mediciones de espectroscopía Raman y por difracción de rayos-X.	78
Tabla 4.3.3. Valores teóricos y experimentales de $\Delta\omega = A_1(\text{LO})_{\text{InGaN}} - A_1(\text{LO})_{\text{GaN}}$ para dos energías de excitación, 2.68 eV (láser azul) y 2.33 eV (láser verde).	79
Tabla 4.5.1. Valores de concentración de portadores en las capas de n-GaN, de p-GaN y de la concentración de impurezas no intencionales en la capa de InGaN.	82

Tabla 4.5.2. Factor de idealidad y resistencia en serie de los dispositivos D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN, y de los dispositivos D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> con la heteroestructura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(**1012**)/p-GaN/In<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N/n-GaN..... 85

# Resumen

En este trabajo se fabricaron dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN sobre el plano (0002) y sobre el plano (11 $\bar{2}$ 0) en sustratos de Si (111) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02), respectivamente. Se analizó el crecimiento epitaxial de InGaN hexagonal con una composición de indio  $x \leq 0.20$  con base en el desarrollo de la teoría de las soluciones regulares para estimar un intervalo para la temperatura de crecimiento fuera de la región de la descomposición espinodal. El intervalo de temperatura viable para el crecimiento de capas de InGaN con composiciones de indio  $x \leq 0.20$  fue de 650 °C a 680 °C. La velocidad de crecimiento para el InGaN se moduló a través de la presión en la cámara del reactor, su valor comparado con la presión para el crecimiento de GaN es menor en un 43%. La velocidad de crecimiento para InGaN es aproximadamente de 0.35 nm/s, se alcanzó un espesor crítico de 250 nm en 10 min para las capas de InGaN. Se analizó el corrimiento en frecuencia del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) para capas de InGaN sobre el plano polar (0002) y sobre el plano no polar (11 $\bar{2}$ 0) considerando el estado de deformación, la composición de indio y la energía de excitación Raman. La variación en la energía de excitación de los modos fonónicos de 2.33 eV a 2.68 eV conlleva un corrimiento en frecuencia de 15cm<sup>-1</sup> para composiciones de indio  $x \leq 0.20$ . El cálculo de la composición de indio con base en la interpolación lineal del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) y de las difracciones de Bragg exhiben la presencia o ausencia de gradientes de concentración en capas de InGaN. Las micrografías de superficie por AFM mostraron que la rugosidad media superficial para capas de InGaN (0002) y InGaN (11 $\bar{2}$ 0) fue de 75.7 nm y de 61.2 nm, respectivamente. Los dispositivos fabricados con base en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (0002) presentan una diferencia entre las magnitudes de la corriente de saturación y corriente de fuga de una década. Los valores para el factor de idealidad asociado a la región de transporte de carga por tunelamiento se encuentran entre 1.8 y 2.4. El voltaje de umbral fue de  $V = 1.65 V$  y la densidad de corriente de saturación de  $J = 0.657 \text{ mA/cm}^2$ , la densidad de corriente de fuga fue de  $J_0 = 0.013 \text{ mA/cm}^2$ . Por otro lado, los dispositivos fabricados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2) exhiben una diferencia entre la corriente de saturación y la corriente de fuga es de  $\Delta J = J_0 - J_s = 8.04 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ .

# Abstract

In this work, devices based on n-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/p-GaN heterostructure grown in (0002) and in (11 $\bar{2}$ 0), on Si (111) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) substrates, respectively were fabricated. The regular solutions theory was applied to analyze the h-InGaN growth with indium composition  $x \leq 0.20$  and to calculate the temperature interval to grow it out of the spinodal region. To obtain InGaN with indium composition  $x \leq 0.20$  the temperature growth was between 650 – 680 °C. The growth rate was modulated with the reactor pressure, the pressure to grow InGaN was 43% less than for the GaN case. The growth rate was 0.35 nm/s and the layer thickness was 250 nm for a time growth of 10 minutes. Also, the frequency shift of Raman mode A<sub>1</sub>(LO) for InGaN epitaxial layers grown on polar (0002) and non-polar (11 $\bar{2}$ 0) planes was compared concerning the strain state, the indium composition, and the probe excitation energy. Then, using the probe excitation energies of 2.33 eV and 2.68 eV, the Raman measurements exhibited phonon mode A<sub>1</sub>(LO) frequency shift in polar and non-polar InGaN. In addition, theoretical calculations showed that for  $x \leq 0.20$ , and changing the excitation energy from 2.33 eV to 2.68 eV, the expected frequency shift was  $\leq 15\text{cm}^{-1}$ . AFM measurements showed that there is good island coalescence in GaN and InGaN epitaxial growth. The average surface roughness for polar InGaN was 75.7 nm, and 61.2 nm for non-polar InGaN. Devices p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN on Si (111) exhibited a rate between current saturation and leakage current of 10 units. The ideality factor associated with tunneling processes lies in the interval 1.8 – 2.4. The threshold voltage was  $V = 1.65\text{ V}$  and the saturation current density was  $J = 0.657\text{ mA/cm}^2$ , the leakage current density was  $J_0 = 0.013\text{ mA/cm}^2$ . On the other hand, devices fabricated on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2) exhibited a difference between the saturation current density and the leakage current density of  $\Delta J = J_0 - J_s = 8.04 \times 10^{-6}\text{ mA/cm}^2$ .

# 1. Introducción

Esta tesis doctoral aborda el estudio de dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (0002) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0), las heteroestructuras se crecieron sobre sustratos de Si (111) y sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plano-r (1 $\bar{1}$ 02), respectivamente. La investigación se centra y se desarrolla en la intersección de áreas del estado sólido como la estabilidad termodinámica de aleaciones semiconductoras, la descripción de la estructura y de la morfología de la superficie de capas epitaxiales crecidas por MOCVD, así como en el transporte de carga de dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN.

En el **Capítulo 2** se presentan algunas propiedades físicas de los nitruros relevantes en la fabricación de dispositivos semiconductores como su estructura cristalina, los campos eléctricos de polarización inherentes en los nitruros, así como las direcciones preferenciales de crecimiento. También, se describe la estructura electrónica y los modos normales de vibración excitables por Raman.

En el **Capítulo 3** se describe la teoría de soluciones regulares en la aleación ternaria InGaN de dos compuestos binarios InN y GaN con la finalidad de abordar los límites termodinámicos que presenta la aleación semiconductora InGaN y contrastar con el rango de parámetros MOCVD propuestos para el crecimiento de heterouniones InGaN/GaN en planos polares y no polares. Se presentan los parámetros de crecimiento por MOCVD para InGaN/GaN en el plano (0002) sobre Si (111) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02). Se desarrolla de forma detallada el procedimiento experimental para crecer a una temperatura de 650°C capas de InGaN con buena calidad cristalina y se describe el proceso de fabricación de dispositivos basados en dicha heteroestructura.

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados y el análisis por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman. Se analiza y calcula el modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) de InGaN como función de la composición de indio. Se interpreta de manera integral el modo fonónico característico A<sub>1</sub>(LO) con base en el estado

de deformación, desacople de red, espesor crítico y la energía de excitación usada para activar los modos vibracionales. Se presenta un contraste de la dinámica de crecimiento a través de micrografías de superficie, donde se ilustra el crecimiento epitaxial 2D y 3D. Por último, se presenta un análisis de las curvas  $J - V$  de cuatro dispositivos basados en las heteroestructuras  $\text{Si}(111)/\text{GaN}/\text{p-GaN}/\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{n-GaN}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)\text{GaN}/\text{p-GaN}/\text{n-In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/\text{n-GaN}$ .

## 1.1 Planteamiento del problema

En la técnica de crecimiento epitaxial MOCVD la temperatura es un parámetro relevante. En el caso de InN e InGaN, la dificultad experimental para obtener el balance óptimo entre la composición de indio y la calidad cristalina radica en la baja temperatura de disociación del InN. Si la temperatura de crecimiento es cercana a los  $800^\circ\text{C}$ , se tiene una baja probabilidad de generación de centros de nucleación que contengan átomos de galio e indio, lo que conduce a una aleación ternaria con una baja proporción de indio. En cambio, crecer capas de InGaN de forma epitaxial a bajas temperaturas  $\sim 600^\circ\text{C}$ , da la posibilidad de alcanzar una mayor proporción de indio en la aleación y también de la formación de inclusiones de indio, las cuales no son deseables para la fabricación de dispositivos. El crecimiento de la aleación semiconductora InGaN tiene retos considerables como 1) la solubilidad sólida limitada, 2) la separación de fase y, 3) el balance entre la composición de indio y la calidad cristalina, [12-25] todos estos asociados a una ventana de temperatura reducida asociada a la energía libre de Gibbs.

A través de una revisión de reportes de investigación, en la actualidad ya no es un problema principal el crecimiento de nitruros en el plano-c, se cuenta con substratos adecuados, es decir, substratos que minimizan el desacople de red. A pesar de la discrepancia entre los coeficientes de dilatación térmica de SiC o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y los nitruros, la heteroepitaxia ha tenido éxito [61-65]. El proceso de nucleación está relacionado con el apilamiento atómico, si bien se cuenta con substratos adecuados, las condiciones de crecimiento no son las mismas para los distintos planos cristalinos de los nitruros. Por lo que, en este trabajo se aporta conocimiento a la línea de investigación en torno a dispositivos basados en InGaN fabricados en el plano (0002) sobre Si (111) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 $\bar{1}$ 02).

## 1.2 Objetivos

### *Objetivo general*

Fabricar dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/n-GaN en el plano (0002) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0), sobre substratos de Si (111) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plano-r (1 $\bar{1}$ 02), respectivamente, y analizar la incorporación de indio bajo diversos esquemas de crecimiento por MOCVD desde una perspectiva de la estabilidad termodinámica.

### *Objetivos particulares*

- Calcular con base en el modelo de soluciones regulares, la zona de descomposición espinodal y el intervalo de temperatura de crecimiento para InGaN con concentraciones de  $x \leq 0.20$ .
- Crecer capas de InGaN (0002) sobre substratos de Si (111) y capas de InGaN (11 $\bar{2}$ 0) sobre substratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) por MOCVD.
- Analizar la estructura de las capas de InGaN en el plano (0002) crecido sobre Si (111) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0) crecido sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plano-r (1 $\bar{1}$ 02) por medio de difracción de rayos-X.
- Analizar la morfología superficial de la capa InGaN (0002) y InGaN (11 $\bar{2}$ 0) por medio de microscopía de fuerza atómica.
- Calcular e interpretar la composición de indio en capas de InGaN (0002) y InGaN (11 $\bar{2}$ 0), con base en la técnica de difracción de rayos-X y de espectroscopia Raman.
- Crecer las heteroestructuras Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/n-GaN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)/GaN/p-GaN/n-In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/n-GaN.
- Fabricar diodos con las heteroestructuras Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/n-GaN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)/GaN/p-GaN/n-In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/n-GaN, analizar su curva característica J-V y factores de idealidad.

## 2. Fundamentos teóricos de los nitruros

### 2.1 Estado de arte de los nitruros

En la actualidad, como resultado de más de tres décadas de investigación, la mayoría de la tecnología basada en nitruros se basa en GaN en el plano-c crecido sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La relevancia de esta línea de investigación en torno a los nitruros radica en la amplia gama de aplicaciones que éstos ofrecen, tales como dispositivos electrónicos de alta potencia y dispositivos optoelectrónicos que operan en la región ultravioleta, visible e infrarroja, cuyo rendimiento no se afecta de forma drástica bajo condiciones extremas de temperatura y radiación [1, 2].

Sus diversas aplicaciones son el resultado de la excelente movilidad de portadores de  $2.5 \times 10^7$  cm/s [3, 4] y la viabilidad en la modulación de su ancho de banda prohibida en sus aleaciones, variando de 0.69 eV de nitruro de indio (InN) a 3.4 eV de nitruro de galio (GaN) para InGaN, y de 3.4 eV de nitruro de galio (GaN) a 6.4 eV de nitruro de aluminio (AlN) para AlGaN. Desde la perspectiva de la electrónica, los transistores de alta movilidad (HEMT) han sido objeto de estudio para su aplicación en sistemas de alta frecuencia y potencia. La fabricación de HEMT's con h-GaN y la aleación h-AlGaN a lo largo de la dirección [0001] aprovecha los efectos de polarización presentes y la acumulación de carga en la interfaz GaN-AlGaN o gas bidimensional de electrones.

En el marco de la obtención de energía a partir de dispositivos fotovoltaicos, InGaN ofrece una modulación de su ancho de banda prohibida de 0.69 eV hasta 3.4 eV, con un coeficiente de absorción alrededor de  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  medido en el borde de su banda de absorción. Las nuevas generaciones de celdas solares se han ramificado en dos caminos, las celdas solares tipo tándem, las cuales están constituidas de múltiples materiales de distintos anchos de banda prohibida con la finalidad de incrementar el espectro de absorción y, las celdas con uso de concentradores, lentes o espejos, en las que el área bajo iluminación se reduce sin perder intensidad.



Las celdas solares tipo tándem reducen la pérdida por no absorción y por termalización, cubren un espectro de absorción mayor debido al uso de materiales con diversos anchos de banda prohibida. Este apilamiento puede ser directo, uniones metalúrgicas de varios materiales semiconductores o también por medio de su conexión en serie a través de uniones túnel. La combinación de celdas tipo tándem y el uso de concentradores son el pilar de la tercera generación de celdas solares. En ese sentido, InGaN fue propuesto para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos en 2003 [12] y las celdas basadas en este compuesto ternario se clasifican en celdas de homounión y celdas de heterounión. En la **fig. 2.1.1** se presenta una gráfica donde se muestran los valores para el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  de dispositivos basados en heterouniones GaN/InGaN para distintas composiciones de indio.

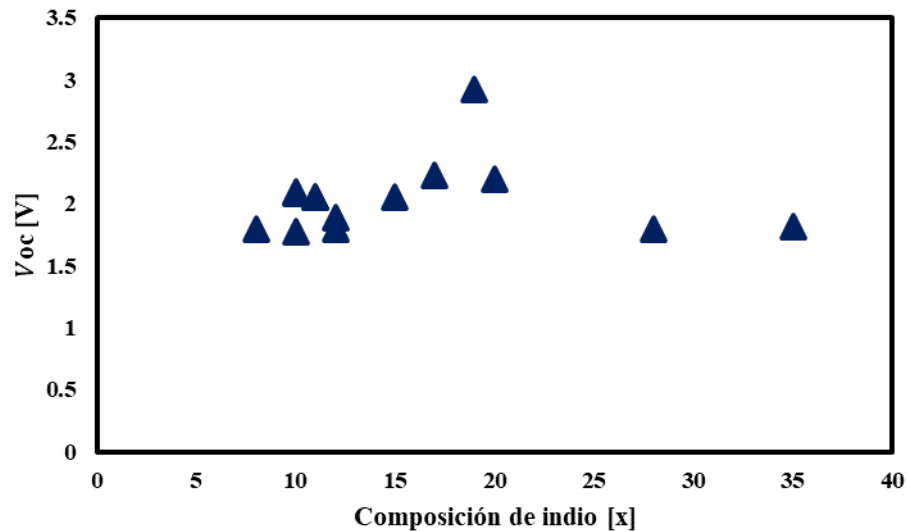


Figura 2.1.1. Voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  en heterouniones de GaN/InGaN para distintas composiciones de indio en la aleación [12-24].

Jani et al. [12] reportaron por primera vez la respuesta fotovoltaica de la unión PN basada en  $In_xGa_{1-x}N$  con una concentración de indio de  $x = 0.28$ , dando un ancho de banda prohibida de 2.4 eV, un voltaje de circuito abierto de 2.1 V. El espesor de la capa fue de 200 nm y su estructura presentó separación de fase, así como una baja concentración de impurezas aceptoras activas en la capa tipo p (dopada con Mg). Jani et al. fueron los primeros en reportar parámetros de una celda solar basada en una doble hetero unión de InGaN con una

concentración de indio del 5% y que corresponde a un ancho de banda prohibida de 3.2 eV. Los valores para el voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito para este caso fueron,  $V_{oc} = 2.4 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 3.7 \text{ mA/cm}^2$ , con un FF del 78% bajo iluminación UV. La eficiencia cuántica externa e interna fue de 43% y 60%, respectivamente.

Yamamoto et al. [15] reportaron una unión PN con una composición de indio del 25% cuyos parámetros experimentales fueron  $V_{oc} = 1.5 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$  con un espesor total para el dispositivo de 700 nm. Los dispositivos fabricados se reportaron con separación de fase, la cual no sólo reduce el voltaje de circuito abierto, sino también promueve la recombinación de pares electrón-hueco y, como consecuencia, disminuye la corriente fotogenerada. Zheng et al. [19] abordó la problemática de la separación de fase, reportó una heteroestructura PIN con 10% de indio. No obstante, se reportó un voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  de 2.1 V, el cual comparado con el reportado por Jani. et al. [22] difiere en 0.3 V y se atribuyó a la baja concentración de impurezas en GaN y la diferencia en el área de superficie cubierta por los contactos del dispositivo.

La eficiencia de conversión está limitada por la dificultad de obtener capas de InGaN con buena calidad cristalina y con el espesor suficiente para la absorción de luz. Liang et al. [32, 33] reportaron que la eficiencia cuántica externa disminuye conforme el espesor de la capa absorbente aumenta, esto es el resultado de la baja calidad cristalina en capas de InGaN con espesores mayores a 300 nm. De tal manera que, un factor importante para mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivos fotovoltaicos es la calidad cristalina del material y el espesor de la capa absorbente. Este problema se aborda desde las condiciones termodinámicas de crecimiento, esencialmente la temperatura y la velocidad de crecimiento.

La eficiencia de conversión también depende de la morfología de la superficie de la capa p-GaN y de la absorción de luz en dicha capa, la cual se ve reducida al disminuir su espesor. Neufeld et al. [34] demostraron que el crecimiento de capas de p-GaN a baja temperatura está relacionado con un aumento en la corriente de fuga y un valor de voltaje de circuito abierto menor al valor teórico esperado. Sin embargo, cambios en la rugosidad de la superficie de esta capa pueden dar lugar a una alta densidad de corriente de corto circuito y alta eficiencia cuántica externa, ya que la rugosidad es directamente proporcional al área superficial.

Otro eje de investigación y aplicación de los nitruros son los diodos emisiones de luz. La fabricación de dispositivos con heteroestructuras basadas en nitruros y silicio es relevante debido a su potencial integración con la tecnología de circuitos integrados basados en silicio. Los retos para crecer InGaN/GaN en substratos de silicio requiere el control de estado de deformación de las capas epitaxiales de GaN y de InGaN por medio de multicapas intercaladas o fabricando dispositivos limitados en cuanto área [25,26].

Además, los efectos de la polarización espontánea no son favorables para el caso de dispositivos basados en InGaN/GaN plano-c, por lo que algunos autores han propuesto la fabricación de dispositivos con InGaN/GaN en planos semipolares y no polares como los planos  $(1\bar{1}01)$  y  $(11\bar{2}0)$  respectivamente. Long Chen et al. [27] reportaron la fabricación de diodos emisores de luz con una longitud de onda de emisión de 475 nm medida por electroluminiscencia en heteroestructuras policristalinas de InGaN/GaN en el plano  $(1\bar{1}01)$  sobre Si(111) y con formaciones de nitruro de silicio en la interfaz del sustrato. Gon Seo Y. et al [28] reportaron la fabricación de LEDs con una longitud de onda de emisión de 612.2 nm y un ancho medio para dicho máximo de 72 nm, el dispositivo fue basado en un multipozo simple de InGaN plano-a crecido por MOCVD sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $(1\bar{1}02)$  con el objetivo de mostrar un mejor rendimiento del dispositivo asociado a una polarización inducida nula en el plano no polar  $(11\bar{2}0)$  para InGaN/GaN.

En cuanto a la distribución de indio en la capa activa de InGaN, Griffiths et al. [29] reportan una línea de emisión no definida para dispositivos fabricados en el plano-a  $(11\bar{2}0)$  debido a distribuciones no homogéneas de indio en dicho plano, el gradiente de composición de indio fue del 7% al 20%. Song et al. [30] reportaron la dependencia del estado de deformación y de la calidad cristalina de la capa activa de InGaN con el ancho del máximo para la longitud de onda de emisión de LEDs con multipozos de InGaN plano-a, proponen que InGaN plano-a mejora el rendimiento de los dispositivos al reducirse la caída de eficiencia para regiones de altas corrientes de operación.

## 2.2 Peculiaridades sobre la estructura cristalina de nitruros

Los nitruros son compuestos binarios de la forma  $A^{III}N$  donde  $A^{III}$  es un átomo de galio (Ga), indio (In) o aluminio (Al). El arreglo espacial de sus átomos o estructura cristalina puede ser wurtzita, zinc blenda o rock salt (como el cloruro de sodio). Desde un punto de vista termodinámico, la fase hexagonal es la fase más estable, la energía libre de Gibbs asociada a la fase hexagonal es mínima. El grupo espacial para la estructura wurtzita es  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ), es decir, las rotaciones de  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  y  $240^\circ$  seguidas de una traslación sobre el eje  $c$  ( $0,0, c/2$ ) pueden ser descartadas como subgrupos 2-dimensionales para el plano (0001), que en este caso es perpendicular al eje de simetría [11,113].

De tal manera que, el grupo puntual de dicha superficie es  $3m$  y el grupo espacial es  $P3m1$ . En cuanto al plano ( $11\bar{2}0$ ), no hay rotaciones posibles ya que contiene al eje de simetría. El plano perpendicular a dicha superficie es un plano de reflexión 3-dimensional asociado al grupo espacial  $P6_3mc$ . Como resultado, se tiene una línea de reflexión paralela al eje  $c$ , esto es, el grupo puntual es  $m$  y el grupo espacial es  $P1g1$ .

El tipo de átomo situado en los puntos de la red cristalina da lugar a una estructura wurtzita que consta de 2 subredes hexagonales compactas con 6 átomos en cada una de éstas y de un sólo tipo. Ésta se caracteriza por dos parámetros de red, el primero asociado a la longitud de los lados del prisma con base hexagonal denotado por  $a$ , y otro denotado por  $c$ , que define la altura del prisma y es perpendicular a la base.

En el caso ideal, las subredes están desplazadas  $5c/8$  una con respecto a la otra, y la relación entre las constantes de red  $c$  y  $a$  es  $c/a = (8/3)^{1/2} = 1.633$ . El cociente entre parámetros de red se relaciona con el parámetro  $u = 3/8$ , el cual se define como la longitud de enlace entre el anión de nitrógeno y el catión de (In, Ga, Al) a lo largo del eje  $c$  [11].

En la **tabla 2.2.1** se muestran los valores de  $c/a$  para GaN, InN y AlN. Si la relación  $c/a$  disminuye significa que el parámetro  $u$  aumenta, es decir, las distancias entre los cuatro tetraedros permanecen constantes, no cambia debido a la distorsión de los ángulos entre ellos [42]. La relación  $c/a$  también tiene otra interpretación con respecto a la electronegatividad de los átomos. Los nitruros con estructura wurtzita exhiben una intensa polaridad como resultado de dos efectos, la polarización espontánea o polarización piroeléctrica, y la polarización piezoeléctrica.

<b>Parámetro</b>	<b>GaN</b>	<b>InN</b>	<b>AlN</b>
<b>Constante de red <math>c</math> (nm)</b>	0.5186	0.5685	0.4980
<b>Constante de red <math>a</math> (nm)</b>	0.3189	0.3517	0.3112
<b><math>c/a</math> (valor ideal =1.633)</b>	1.62606	1.616	1.60054
<b><math>u</math> (valor ideal = 0.375)</b>	0.3789	0.377	0.3869
<b>Polarización espontánea (<math>C/m^2</math>)</b>	-0.029	-0.032	-0.81

Tabla 2.2.1 Parámetros de red y polarización espontánea para GaN, InN y AlN [11].

Los átomos de nitrógeno presentan una electronegatividad mayor con respecto a cualesquiera de los metales del grupo III. La electronegatividad con respecto a la escala de Pauling para el anión de nitrógeno es 3.04, mientras que para los cationes del grupo III son: Ga<sup>+</sup> (1.81), In<sup>+</sup> (1.78) y Al<sup>+</sup> (1.61). De tal manera que, el enlace tiene una componente iónica representativa que mueve a los átomos de su posición y da lugar a un momento dipolar eléctrico, que induce un campo eléctrico interno a lo largo del eje  $c$ , esto es, se presenta un campo de polarización espontánea.

En la **figura 2.2.1**, se ilustran diversos planos de la estructura wurtzita. En particular, el plano  $(1\bar{1}00)$  y el plano  $(11\bar{2}0)$  son perpendiculares al eje  $c$ , tienen el mismo número de átomos del grupo III y V, son planos no polares y no presentan campos de polarización espontánea. Por otro lado, también existen planos semi polares que presentan campos de polarización bajos, por ejemplo, los planos  $(10\bar{1}\bar{3})$ ,  $(10\bar{1}\bar{1})$  y  $(11\bar{2}2)$  [11]. Como se mencionó, la estructura wurtzita no presenta simetría con respecto a operaciones de inversión, es decir, ésta no es centro simétrica. Por lo que, se tiene una anisotropía que afecta las propiedades no sólo estructurales sino también optoelectrónicas de los nitruros.

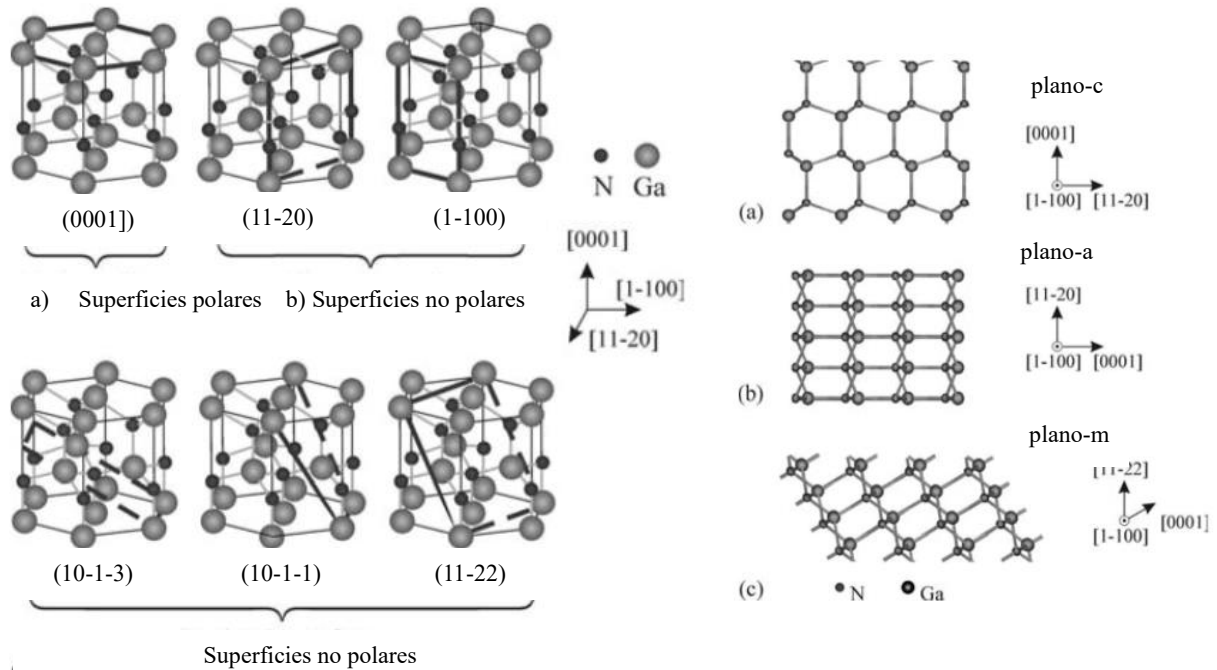


Figura 2.2.1. Izquierda) Diagrama de secuencia de apilamiento de la estructura wurtzita, planos polares y no polares. Derecha) Ordenamiento atómico en distintos planos. [11]

En cuanto a la polaridad del cristal, ésta se define por la orientación de los enlaces a lo largo de la dirección  $c$  [0001], donde la orientación de los enlaces va desde los átomos del grupo III hacia los átomos de nitrógeno o viceversa. Con base en esta definición de la orientación, se tiene dos posibles polaridades: el caso III - polar con orientación  $c+$  es cuando los enlaces van de un catión del grupo III hacia un anión de nitrógeno en la dirección [0001], en el otro caso, N - polar, con orientación  $-c$  es cuando el enlace va del anión de nitrógeno hacia el catión del grupo III.

Como se ilustra en la **figura 2.2.2**, cada orientación polar puede tener átomos de nitrógeno o del grupo III en su superficie. La polaridad de los nitruros es relevante, propiedades físicas como la morfología superficial, densidad de defectos e incorporación de impurezas son dependientes de este arreglo espacial o apilamiento atómico. Identificar la anisotropía de algunas propiedades físicas es clave para fabricar dispositivos sin efectos desfavorables en su rendimiento de operación. Por ejemplo, el contar con campos eléctricos de polarización reduce la región de carga espacial en un diodo.

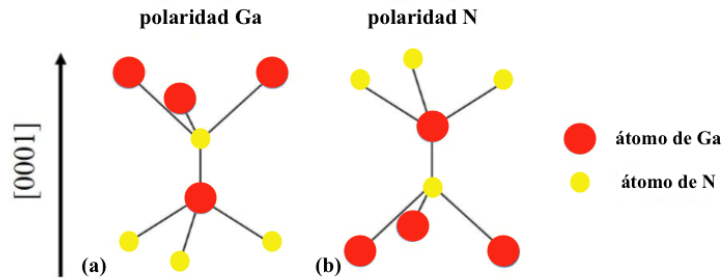


Figura 2.2.2. Tetraedros dobles para la estructura wurtzita ideal. a) polaridad Ga y b) polaridad N.

En el caso ideal, la longitud de enlace y el ángulo entre enlaces de vecinos cercanos a primer orden son iguales para una estructura wurtzita. No obstante, esto no necesariamente ocurre para los vecinos cercanos a segundo orden. En estos últimos, se ha calculado que la distancia entre un átomo central con otro vecino cercano a segundo orden (en la dirección del eje c) es 13% más corta que la distancia entre otro par de vecinos cercanos a segundo orden [11]. En la **figura 2.2.3**, los círculos azules enmarcados en rojo y en verde representan los vecinos cercanos a primer orden con respecto al átomo central enmarcado en negro.

La polarización espontánea no es la misma para GaN, InN y AlN. Las heteroestructuras basadas en estos materiales presentan un campo eléctrico interconstruido e inducido en la interfase GaN/AlN. Aún más, el desacople de red conduce a un esfuerzo de tensión a lo largo del plano de crecimiento y un esfuerzo de compresión en la dirección de crecimiento. La relajación se relaciona con una distancia mayor entre los átomos de nitrógeno y los átomos del grupo III, esto es, el parámetro interno  $u$  es mayor con respecto al caso ideal.

La desviación con respecto al caso ideal amplifica la polarización espontánea está representada con una flecha roja en la **figura 2.2.4**. La polarización piezoeléctrica está representada por una flecha azul y es el resultado de una deformación biaxial por compresión. La asimetría de las interacciones entre vecinos cercanos de segundo orden da lugar a un tetraedro ideal como resultado de la polarización espontánea. En el caso de un tetraedro no ideal (**figura 2.2.4b**) la polarización espontánea es mayor.

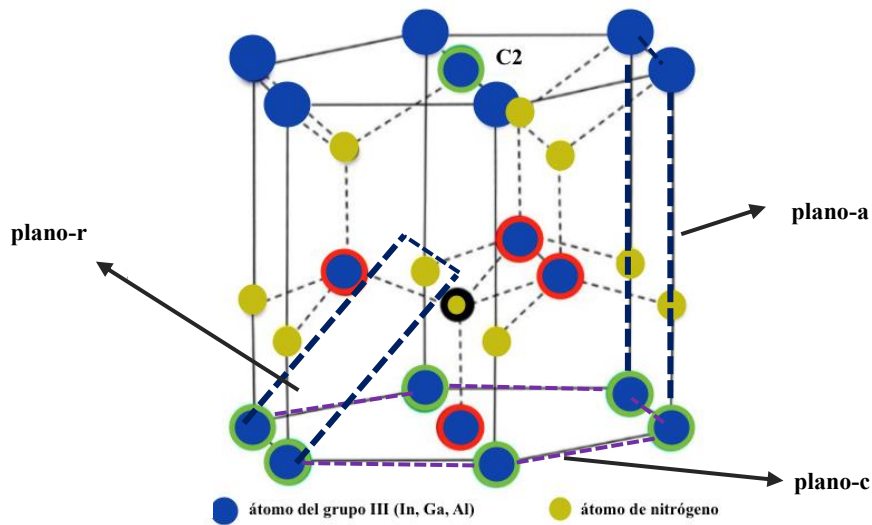


Figura 2.2.3. Representación de la estructura cristalina tipo wurtzita de los nitruros.

El caso de un esfuerzo de compresión conlleva un efecto de polarización piezoeléctrica. La polarización es inducida por cualquier deformación de la celda unitaria o por algún esfuerzo externo sobre ésta. Por ende, en los nitruros estos efectos de polarización se cuantifican como una polarización macroscópica neta, la cual es la suma de la polarización espontánea y la polarización piezoeléctrica, cuya dirección está relacionada con la polaridad y la deformación biaxial.

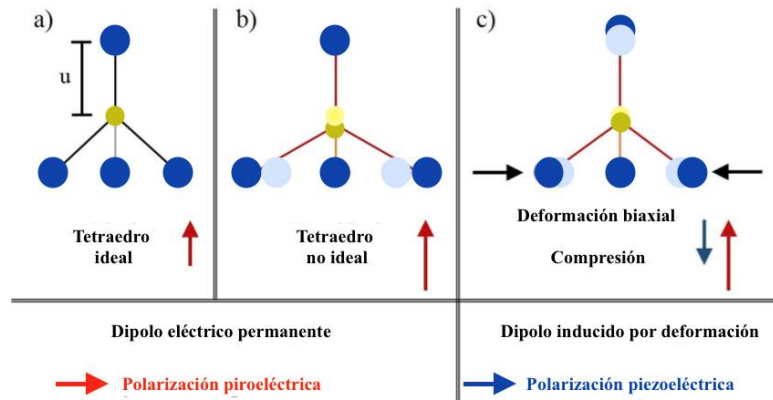


Figura 2.2.4. a) Tetraedro ideal, b) y c) Tetraedro no ideal de un nitruro con estructura wurtzita. Los círculos azules representan los átomos del grupo III (Ga, In o Al) y el círculo amarillo los átomos de nitrógeno.



Por otro lado, la estabilidad química de los nitruros permite que éstos alcancen puntos de fusión elevados y exhiban una resistencia mecánica alta. La energía de sus enlaces los hace resistentes a la degradación por el transporte de corrientes altas y por radiación. Asimismo, los nitruros poseen buena conductividad térmica; por lo que dispositivos basados en estos semiconductores pueden operar sin disminuir su rendimiento en ambientes extremos. En la **tabla 2.2.2** se presentan la magnitud de algunas propiedades físicas de AlN, GaN e InN [11].

Propiedad	AlN	GaN	InN
Coefficiente de expansión térmica (300 K) a ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	4.2	5.59	5.7
Coefficiente de expansión térmica (300 K) c ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	5.3	3.17	3.7
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	>3000	>2500	>1100
Energía de cohesión por enlace (eV)	2.88	2.24	1.93
Longitud de enlace (nm)	0.189	0.194	0.215
Conductividad térmica $\kappa$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	2.0	1.3	0.8
Índice de refracción, n	2.2	2.35	2.56
Constante dieléctrica para altas frecuencias ( $\epsilon_{\infty}$ )	5.4	6.7	4.6

Tabla 2.2.2. Propiedades físicas de compuestos semiconductores III-N.

## 2.3 Estructura electrónica de InN, GaN e InGaN

El diagrama de bandas es una representación útil como punto de partida para el análisis de dispositivos semiconductores. En la estructura cristalina wurtzita, las funciones de onda para los electrones en la banda de conducción sólo corresponden a los orbitales atómicos mientras que, para los estados superiores de la banda de valencia, éstos son una combinación lineal de orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  con las funciones de spin.

Además, las interacciones spin-órbita y el campo eléctrico estático en el cristal (campo producido por la distribución de carga de los aniones) dan como resultado un nivel degenerado de la banda de valencia y constituido por 3 niveles, huecos pesados ( $\Gamma_7^v$ ) y huecos ligeros ( $\Gamma_7^v$ )

superior e inferior (**figura 2.3.1b**). Este desdoblamiento de la banda de valencia corresponde a 3 excitones con energías teóricas entre 3.48 y 3.51 eV a una temperatura del cero absoluto.

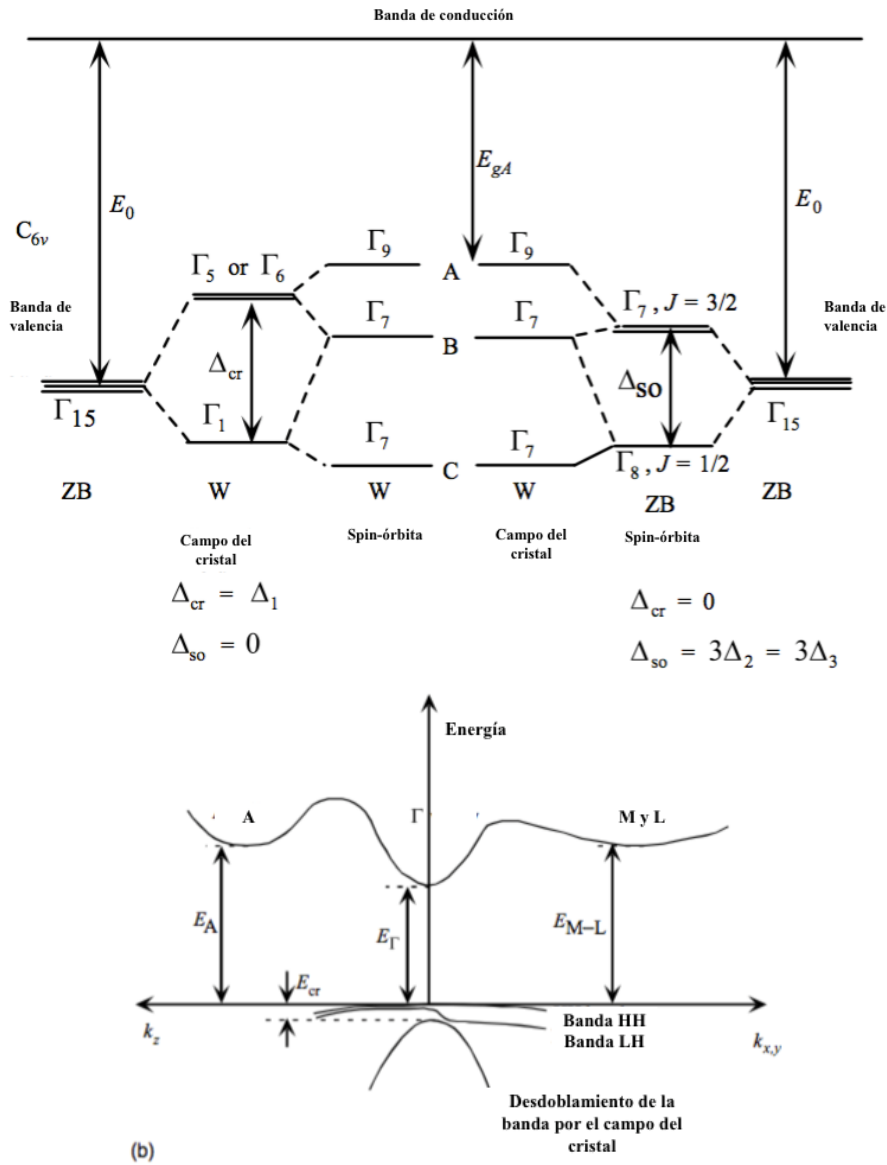


Figura 2.3.1 a) Diagrama esquemático de las bandas de conducción y de valencia centradas en el punto  $\Gamma$  de un cristal con estructura wurtzita. b) Representación esquemática del diagrama de bandas para GaN con estructura wurtzita donde se muestra el ancho de banda prohibida en los puntos de simetría  $\Gamma$ , A y M-L a 300 K, los cuales son  $E_{\Gamma} = 3.4$  eV,  $E_{M-L} = 4.5 - 5.3$  eV,  $E_A = 4.7 - 5.5$  eV [11].

El ancho de banda prohibida del InN ha sido un tema relevante a pesar de tener una transición directa entre bandas. El ancho de banda prohibida es función de la temperatura y su estimación está dada por la expresión de Varshni:

$$E_g(T) - E_g(0) = \frac{-\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.2.1)$$

Diversos trabajos [82-84] proponen que el valor del ancho de banda prohibida de InN está entre 0.69 y 0.9 eV, valores estimados por mediciones de absorción y de fotoluminiscencia. Este intervalo considera el efecto Burstein-Moss e impurezas de oxígeno en el material. El InN y GaN poseen siempre una alta concentración de portadores tipo n con valores entre  $(10^{16}-10^{19})/\text{cm}^3$ , esto es el resultado de defectos nativos, vacancias de nitrógeno, impurezas intersticiales de oxígeno y nitrógeno. No obstante, algunos autores por medio mediciones de absorción óptica [85] proponen que las vacancias de galio y las dislocaciones son las causas fundamentales de este efecto.

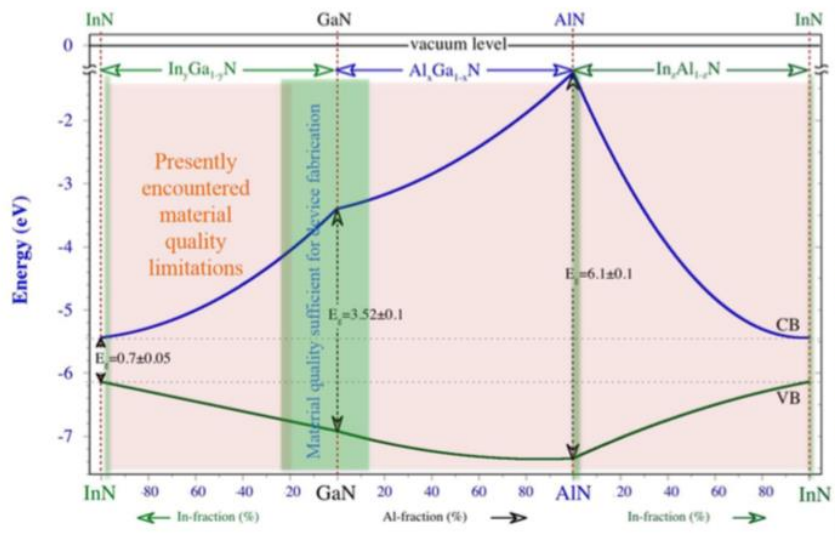


Figura 2.3.2. Ancho de banda de los compuestos binarios InN, GaN y AlN y el alineamiento de sus bandas en el caso de aleaciones ternarias. Imagen adaptada de [9]

Otro fenómeno importante es la acumulación de portadores de carga en la superficie del InN. A diferencia de muchos semiconductores, donde el nivel energía asociado a los enlaces colgantes «dangling bonds» se encuentra dentro del ancho de banda prohibida, en el InN este

nivel se encuentra por encima de la banda de conducción a 0.69 eV. Esto da lugar a una capa de acumulación de electrones en algunos nanómetros de espesor. Van de Walle y Segev [86,87] reportaron cálculos teóricos con base en el método de reconstrucción de superficies. Estimaron que para GaN e InN polares y no polares existe un «pinning» del nivel de Fermi de 1.8 eV y 0.69 eV con respecto a la banda de valencia y la banda de conducción, respectivamente. Debido a esta acumulación de portadores de carga en InN, es un tema experimentalmente abierto para conseguir InN tipo p.

Las aleaciones semiconductoras brindan una propiedad física importante, la modulación del ancho de banda prohibida a través de la composición de cada uno de los elementos que la constituyen. Para una aleación semiconductor ternaria de dos compuestos binarios y para una temperatura T, la relación entre su ancho de banda prohibida y la composición de un elemento con respecto al otro no es lineal. Resultados experimentales han mostrado que la ponderación del ancho de banda de una aleación de nitruros es de la forma:

$$E_g^{A_xB_{1-x}N} = x \cdot E_g^B + (1 - x) \cdot E_g^A - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2.3.2)$$

donde b es denominado el parámetro de desviación. En el caso de la aleación ternaria  $In_xGa_{1-x}N$  de dos compuestos binarios InN y GaN, la ecuación anterior se expresa como:

$$E_g^{In_xGa_{1-x}N} = x \cdot E_g^{InN} + (1 - x) \cdot E_g^{GaN} - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2.3.2)$$

$$E_g^{In_xGa_{1-x}N} = 0.69x + 3.43(1 - x) - 1.43 \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2.3.3)$$

$$E_g^{In_xGa_{1-x}N} = 3.43 - 4.17x + 1.43x^2 \quad (2.3.4)$$

Es importante señalar que se han reportado distintos valores para el parámetro de desviación b, 1.43 eV [76], 1.36 eV [77] o 1.64 eV [78]. La diferencia entre la aproximación de Vegard y la que considera el parámetro de desviación de  $b = 1.43$  es a lo más de algunas décimas de eV, de 0.36 eV para el caso de  $x = 0.5$ .

Otra propiedad importante en el diseño de heteroestructuras con base en aleaciones semiconductoras es la diferencia entre el ancho de banda prohibida de los semiconductores que la constituyen. En la **figura 2.3.2** se ilustran 3 posibles casos de la relación entre los anchos de banda prohibida de una heterounión considerando un material con ancho de banda estrecho y otro con ancho de banda amplio. Para la heterounión InGaN/GaN con composiciones de indio  $x \leq 0.20$ , la afinidad electrónica para InGaN está dada por la siguiente expresión:

$$e \cdot \chi_{InGaN}(x) = e \cdot [x \cdot \chi_{InN} + (1 - x) \cdot \chi_{GaN}] \quad e \cdot \chi_{InGaN}(x) = 4.1 - 1.5x \quad (2.3.5)$$

De tal forma que  $3.8 \leq e \cdot \chi_{InGaN} \leq 4.1$  eV para  $x \leq 0.20$ . Esta diferencia da lugar a discontinuidades no simétricas en las bandas las cuales se presentan en la interfaz de una heterounión InGaN/GaN abrupta ideal. Para el caso en el que los semiconductores son no degenerados, la discontinuidad en la banda de conducción está dada por:

$$\Delta E_c = e \cdot (\chi_{InGaN}(x) - \chi_{GaN}(x)) = -1.5x \quad (2.3.6)$$

Mientras que para la banda de valencia:

$$\Delta E_v(x) = \Delta E_g(x) - \Delta E_c(x) = 1.42x^2 - 5.69 \quad (2.3.7)$$

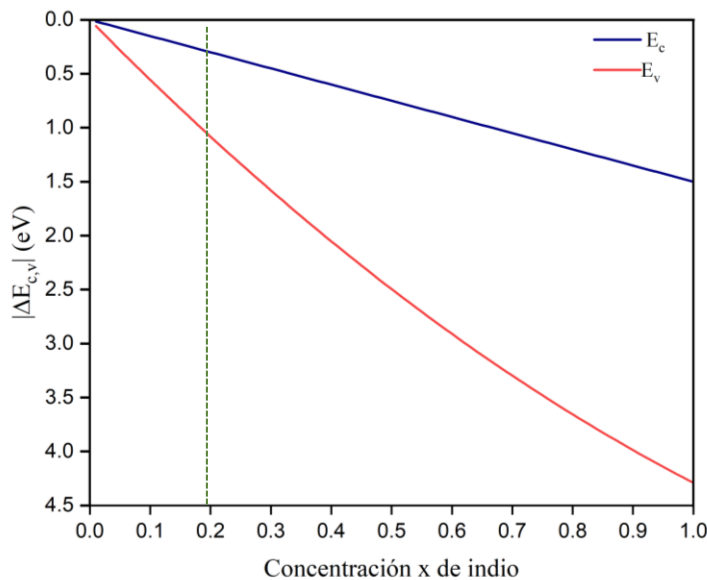


Figura 2.3.3. Magnitud de la discontinuidad de las bandas de conducción y de valencia de una heterounión InGaN/GaN para distintas concentraciones de indio, Ec. 2.3.6 y 2.3.7.

## 2.4 Modos fonónicos en InGaN

El espectro fonónico es otra característica fundamental de un sólido cristalino. Analizar el espectro por microscopía Raman permite describir el comportamiento de las interacciones atómicas tales como longitud de enlace, tipo de enlace, deformación de la red cristalina, concentración de portadores libres, así como la composición de una aleación semiconductora con base en una relación ponderada entre la concentración de cada una de sus componentes.

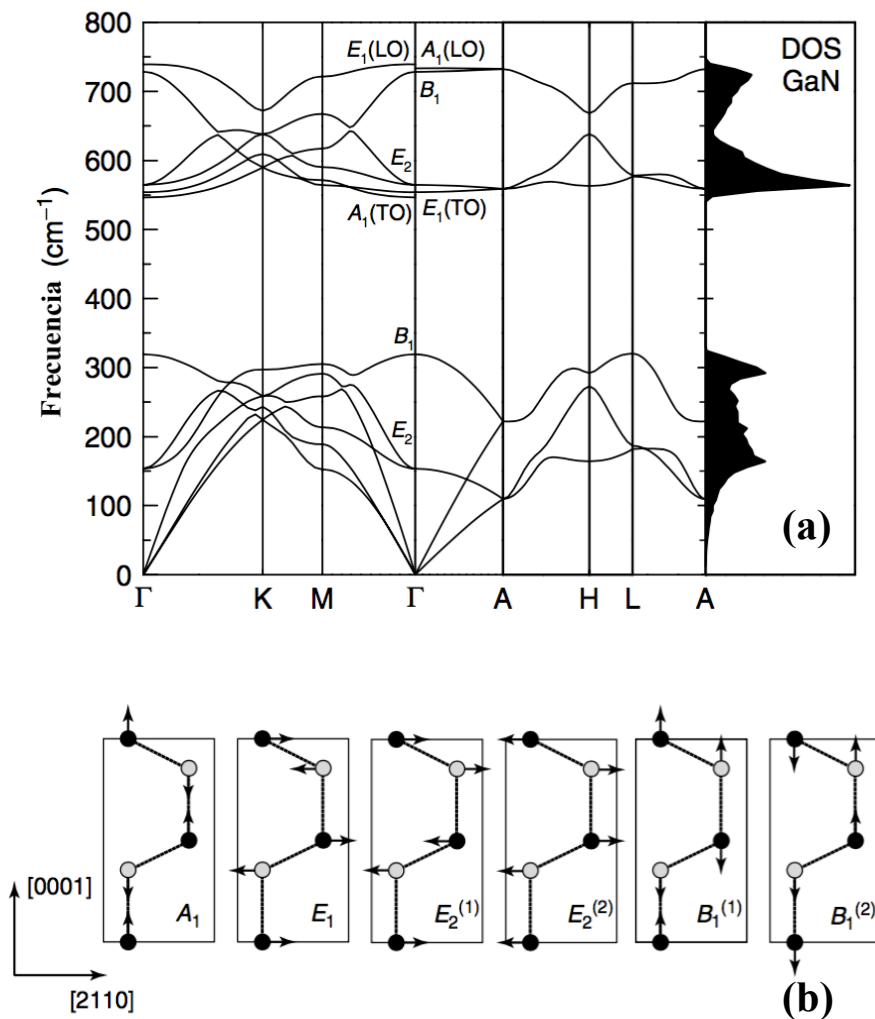


Figura 2.4.1. a) Curvas de dispersión fonónica de GaN hexagonal a lo largo de líneas de alta simetría en la zona de Brillouin con su correspondiente densidad de estados. b) Patrones de desplazamiento para los 6 modos fonónicos ópticos de los nitruros con estructura tipo wurtzita. [11]

La estructura hexagonal tiene asociadas operaciones de simetría que se dividen en 6 clases: E (identidad),  $C_2$  (rotación doble, esto es, de  $180^\circ$  con respecto al eje c seguido de un vector traslación  $(0,0, c/2)$ ),  $2C_3$  (rotaciones triples con respecto al eje c),  $2C_6$  (rotaciones séxtuples con respecto al eje c seguido de un vector de traslación  $(0,0, c/2)$ ),  $3\sigma_d$  (tres planos de simetría perpendiculares a  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ ) [11].

La estructura wurtzita tiene 4 átomos en su celda unitaria con 3 grados de libertad. Por lo que, el número total de modos fonónicos es 12 en un punto de la banda  $\Gamma$ . En la **figura 2.4.1a** se muestra la curva de dispersión fonónica de GaN hexagonal. Los modos normales de vibración para la estructura wurtzita están dados por una rama acústica  $\Gamma_1 + \Gamma_4 = A_1 + E_1$  y una rama óptica  $\Gamma_1 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + \Gamma_6 = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . De los cuales,  $A_1$  y  $E_1$  son activos en mediciones de espectroscopía Raman y de espectroscopía de infrarrojo. En cuanto a los modos  $E_2$  bajo y  $E_2$  alto, éstos sólo son activos en mediciones de espectroscopía Raman [67]. Para los modos fonónicos con simetría  $A_1$  y  $E_1$ , la dirección de movimiento de los átomos es paralela y perpendicular a la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , respectivamente. Estos desplazamientos atómicos corresponden a los modos ópticos de los nitruros con estructura wurtzita como se muestra en la **figura 2.4.1b**.

## 2.5 Heteroepitaxia en fase vapor de aleaciones III-N

En la actualidad existe diversos sustratos para la heteroepitaxia de nitruros tales como ZnO (000 $\bar{1}$ ), Si (001), Si (111) y  $Al_2O_3$  en diversas direcciones. Sin embargo,  $Al_2O_3$  es el sustrato más común para crecer GaN e InGaN con estructura hexagonal. La densidad de dislocaciones presentes en los nitruros crecidos de forma epitaxial son entre  $10^7/cm^2$  y  $10^{10}/cm^2$ . Los sustratos de Si(111) y Si(001) son una alternativa para heteroepitaxia con excelente calidad cristalina, la elección del sustrato dependerá de la aplicación, emplear silicio como sustrato para fabricar dispositivos con GaN se debe al vasto conocimiento que se tiene de este semiconductor.

Las dos técnicas de crecimiento epitaxial ampliamente utilizadas son la deposición química en fase vapor (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) y la epitaxia por haces moleculares (MBE). En este trabajo se usa la técnica de deposición química en fase vapor con compuestos metal-orgánicos (MOCVD). Esencialmente, los sistemas de crecimiento MOCVD están constituidos por un sistema de suministro de gases, una cámara de reacción y un sistema de control de flujo de gases y presión. Es común usar como gas de transporte  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar o He y las fuentes o precursores de los compuestos metal-orgánicos pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.

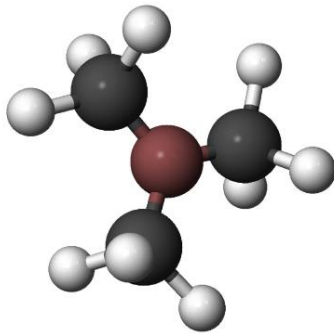


Figura 2.5.1. Molécula de trimetilgalio (TMGa). Las esferas grises representan a los átomos de hidrógeno, las esferas negras a los átomos de carbono y la esfera roja al átomo de Ga.

A temperatura ambiente, los compuestos pirofóricos de TMGa y TMAI son líquidos mientras que el TMIIn es sólido y los tres compuestos metalorgánicos tienen la misma estructura molecular. En la **figura 2.5.1** se ilustra una molécula de TMGa, donde el átomo de galio (círculo rojo) tiene 3 enlaces, ligados a cada átomo de carbono (círculo negro) del grupo metil. Los enlaces entre los grupos metil y el átomo del grupo III son de los enlaces más débiles. Por lo que, la temperatura requerida para romper dichos enlaces por pirólisis está por debajo de la temperatura de crecimiento de los nitruros ( $<1000^\circ C$ ) y se puede establecer un rango de temperatura para su descomposición entre  $300 - 500^\circ C$ .

Dada la naturaleza pirofórica de los metal-orgánicos (MO), su almacenamiento consiste en cilindros de acero inoxidable con válvulas de diafragma en la entrada y salida para proporcionar un alto grado de seguridad. El flujo de compuestos MO hacia la cámara de reacción debe ser constante. Por lo que, se requiere del control 1) del flujo de gas de arrastre (hidrógeno) que



entra en el contenedor del MO y 2) del control en la presión de vapor del MO, la cual es relativamente alta, siendo de 200 Torr a temperatura ambiente para el caso de TMGa.

La modulación de la cantidad de MO que se introducen a la cámara de reacción es del orden de micro moles y esta depende de la presión de vapor,  $P_{vapor} = 10^{(A-B/T)}$ , donde A, B son constantes asociadas al compuesto, T es la temperatura absoluta y P presión de vapor dada en Torr (**Tabla 2.5.1**).

<b>Metal orgánico (MO)</b>	<b>Constante A</b>	<b>Constante B</b>
<b>TMGa</b>	8.07	1,702
<b>TMIn</b>	10.52	3,014
<b>TMAI</b>	8.22	2,134
<b>NH<sub>3</sub></b>	25.14	2.180

Tabla 2.5.1. Constantes de gas para TMGa, TMIn, TMAI y NH<sub>3</sub>. Dada la dependencia exponencial de la presión de vapor de los MO, su temperatura debe controlarse por medio de baños térmicos.

La fracción molar de MO que pasa a través del controlador de flujo másico está dada por:

$$f_{molar} = \frac{P_{MO}}{P_T - P_{MO}} \quad (2.5.1)$$

La cantidad de moles de MO que ingresa a la cámara de reacción puede calcularse con base en la ecuación del gas ideal  $n = \frac{PV}{RT}$ . De tal forma que, el volumen de un mol de gas ideal a una temperatura de  $T = 273.15$  K y  $P = 585$  Torr es  $V = 22.4$  litros/mol. Este volumen estándar en términos de concentración estándar es  $C = 44.642 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Asimismo, la cantidad de moles por unidad de tiempo ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) que ingresan a la cámara de reacción están dadas por:

$$\text{Flujo molar MO } (\mu\text{mol}/\text{min}) = 44.642 \cdot v_{CFM} \cdot \frac{P_{MO}}{P_T - P_{MO}} \quad (2.5.2)$$

donde  $v_{CFM}$  es el flujo por unidad de tiempo dado en sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) y cuyo valor es fijo utilizando controladores de flujo de masa (CFM).

Con respecto al proceso de descomposición de los compuestos MO, Larsen y Stringfellow [80,81] compararon la descomposición de TMI<sub>n</sub> usando nitrógeno e hidrógeno como gas portador. Ellos descubrieron que las reacciones de descomposición toman lugar a bajas temperaturas cuando el hidrógeno se usa como gas portador en comparación con nitrógeno y propusieron que la reacción de pirólisis para TMI<sub>n</sub> es homogénea en un ambiente de hidrógeno; mientras que, en el caso de nitrógeno, ésta depende de la superficie o sustrato.

Como precursor de nitrógeno se usó amoníaco, cuyo flujo molar también está dado por la expresión:

$$\text{Flujo molar NH}_3 \text{ (}\mu\text{mol/min)} = 44.642 \cdot v_{\text{NH}_3} \quad (2.5.3)$$

La razón entre moles de amoníaco y de MO,  $\frac{M_{\text{MO}}}{M_{\text{NH}_3}}$ , es un parámetro determinante para las propiedades morfológicas de su superficie, así como de su estructura en una capa epitaxial de nitruro. Se ha reportado que su valor es de  $\frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{MO}}} \approx 10^3$  [61-65].

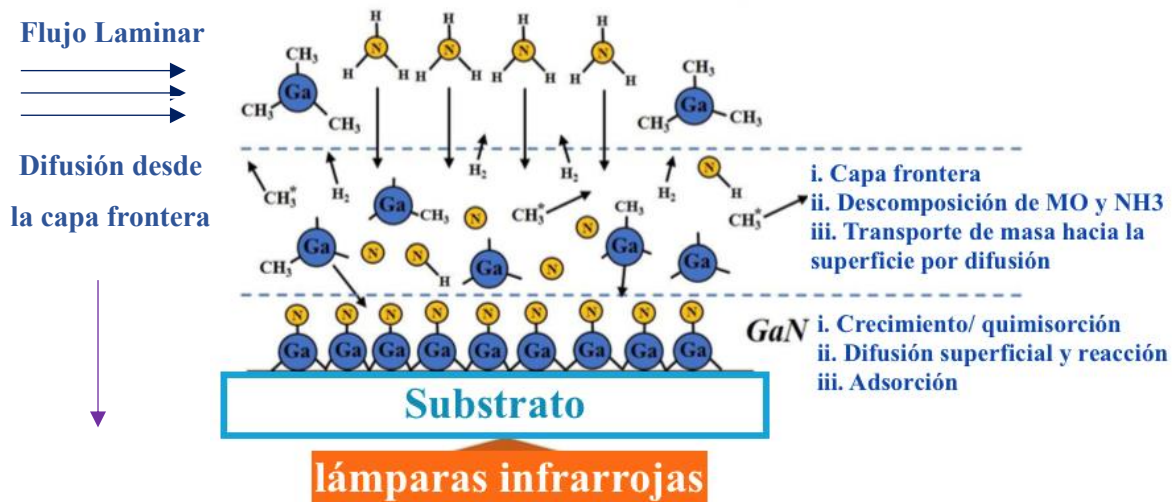


Figura 2.5.2. Esquema de las 3 regiones o zonas representativas en un proceso de crecimiento epitaxial por MOCVD.

En el caso del sistema MOCVD horizontal, las moléculas precursoras de Ga, In o Al en estado gaseoso son arrastradas por hidrógeno y la dirección del flujo es horizontal, paralelo a las paredes de la cámara de reacción y de carácter laminar. Esto es, se forma una capa frontera o capa estacionaria a lo largo y por encima de la superficie del sustrato. De tal manera que, los radicales de las moléculas precursoras se difunden desde la capa frontera hacia el sustrato, es decir, toma lugar un transporte de masa. Es importante señalar que la descomposición del TMGa se da en la región del flujo laminar, el hidrógeno al ser más ligero tiende hacia la región superior del flujo laminar.

El fenómeno físico que toma lugar en un crecimiento epitaxial es la cinética superficial. Este fenómeno cinético sobre la superficie está conformado por reacciones químicas, mecanismos de difusión y adsorción de átomos o moléculas. La descomposición de átomos o moléculas puede ser parcial y, reaccionar o no con la superficie para después ser desorbidas.

Los átomos del grupo III pueden ser adsorbidos y difundirse a lo largo de la superficie hasta dar lugar a un centro de nucleación, es decir, alcanza un punto de energía potencial mínima. En la **figura 2.5.2**, se representa este fenómeno cinético, donde se muestran 3 zonas representativas en una vecindad cercana a la superficie.

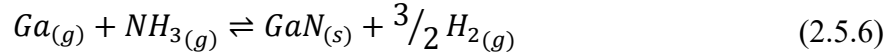
El crecimiento epitaxial es el resultado de una reacción en equilibrio reversible, la fuerza de empuje en el contexto termodinámico tiende a recuperar el equilibrio mediante el empuje del sistema a una transición de fase, que va desde la fase vapor a la fase sólida para dar lugar al crecimiento del cristal [81]. Para contrarrestar este efecto de equilibrio, se requiere que la reacción se lleve a cabo en condiciones de supersaturación, la cual corresponde a la cantidad máxima de fase sólida cristalina asociada a una rapidez de crecimiento. La fuerza de empuje de la reacción se describe a través del potencial termodinámico y su cuantificación es a través de la energía libre de Gibbs, la cual está dada por:

$$\Delta G = -RTLn(1 + \sigma) \quad (2.5.4)$$

donde  $\sigma$  es la supersaturación, cantidad adimensional que se puede expresar en términos de la presión parcial ( $P_{Ga}^0$ ) y la presión de vapor en equilibrio ( $P_{Ga}$ ), para el galio se tiene que:

$$\sigma = \frac{P_{Ga}^0 - P_{Ga}}{P_{Ga}} \quad (2.5.5)$$

De tal manera que, la reacción química que toma lugar en el crecimiento en la interfaz vapor-sólido es:



cuya constante de equilibrio es  $K_{GaN} = \frac{a_{GaN} P_{H_2}}{P_{Ga} P_{NH_3}}$ , donde  $a_{GaN}$  es el coeficiente asociado a la actividad del GaN,  $P_{Ga}$  es la presión de vapor en equilibrio del Ga,  $P_{H_2}$  y  $P_{NH_3}$  son las presiones parciales del  $H_2$  y de  $NH_3$ , respectivamente.

Con base en lo anterior, se debe alcanzar y mantener un estado de supersaturación que asegure el crecimiento del cristal. En ese sentido, la supersaturación es una medida de la desviación del equilibrio termodinámico que junto con la relación  $\frac{M_{NH_3}}{M_{MO}}$ , conduce al crecimiento por MOCVD. La relevancia del estudio de los fenómenos termodinámicos y de crecimiento para InGaN es evitar efectos desfavorables como la separación de fase o inclusiones de indio, ya que éstas afectan las propiedades de transporte electrónico en dispositivos optoelectrónicos.

La separación de fase radica en la energía de enlace del InN, la cual es más débil que la energía de enlace de GaN. Ya que dicha incorporación tiene una brecha de miscibilidad inherente en las aleaciones InGaN, que conduce a variaciones en la composición y separación de fase espinodal para diversos rangos de composición. En cuanto al estado de deformación de capas epitaxiales, se puede cuantificar con base en las reflexiones asimétricas de rayos-X, las cuales proporcionan información fuera del plano. De no contar con otra información adicional, el contenido de indio en la capa de InGaN se puede determinar para dos casos extremos de capas totalmente relajadas o capas pseudomórficas (con esfuerzos biaxiales) [55,69].

Para el caso de capas totalmente relajadas, la cantidad o fracción de indio se puede calcular a partir de una ponderación dada por la Ley de Vegard:

$$x = \frac{c, a_{In_xGa_{1-x}N} - c, a_{GaN}}{c, a_{InN} - c, a_{GaN}} \quad (2.5.7)$$

Por otro lado, cuando la capa de InGaN se asume pseudomórfica, el parámetro de red en el plano de la capa se considera igual al parámetro de red del substrato o capa buffer. En este caso,  $a_{In_xGa_{1-x}N} = a_{GaN}$ . De tal forma que, la capa de InGaN se asume sometida bajo esfuerzos biaxiales, esfuerzos en el plano  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$ , y la deformación perpendicular al plano está relacionada con la razón de Poisson,  $\nu(x) = \frac{2C_{13}(x)}{C_{33}(x)}$ , en la que también se considera una ponderación de las constantes elásticas  $C_{ij}$ . Por lo tanto, la expresión para calcular la composición de indio en este segundo caso está dada por [113]:

$$x = \frac{\Delta\xi\delta a - \Delta c - \xi_{GaN}\Delta a + \sqrt{(\Delta\xi\delta a - \Delta c - \xi_{GaN}\Delta a)^2 + 4\Delta\xi\Delta a(\delta a\xi_{GaN} + \delta c)}}{2\Delta\xi\Delta a} \quad (2.5.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{c,a} &= c, a_{InN} - c, a_{GaN} \\ \delta_{c,a} &= c, a_{In_xGa_{1-x}N} - c, a_{GaN} \\ \Delta\xi &= \nu_{InN} \left( \frac{C_{InN}}{a_{InN}} \right) - \nu_{GaN} \left( \frac{C_{GaN}}{a_{InN}} \right) \\ \xi_{GaN} &= \nu_{GaN} \left( \frac{C_{GaN}}{a_{GaN}} \right) \end{aligned} \quad (2.5.9)$$

Para identificar las concentraciones de In presentes en las capas de InGaN, se considera la constante de red fuera del plano (parámetro  $c$ ), cuya relación con el ángulo de Bragg está dada por:

$$c = \frac{l\lambda}{2\text{sen}\theta_B} \quad (2.5.10)$$

Donde  $l$  es el número de orden de la difracción de Bragg,  $\lambda$  la longitud de onda del haz de rayos-X y  $\theta_B$  el ángulo de difracción de Bragg.

## 2.6 Modelo de soluciones regulares por deformación elástica para un sistema binario

La separación de fase en la aleación entre InN y GaN se puede analizar con base en la estabilidad termodinámica de las fases de una aleación de dos compuestos binarios, este análisis define dos regiones, la región binodal y la región de descomposición espinodal. En la **figura 2.6.1** se muestra una curva de la energía libre para un sistema binario, donde se resalta la región asociada a la descomposición espinodal. La energía libre del sistema binario es una función de la composición para temperaturas por arriba de una temperatura crítica. Las composiciones de fase en equilibrio son aquellas que corresponden a un estado de energía libre mínima.

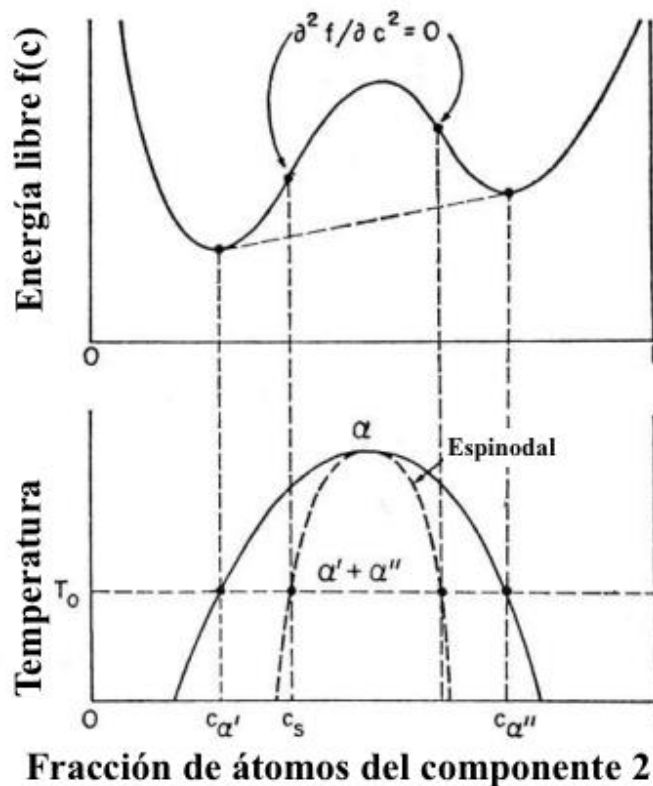


Figura 2.6.1. Esquema representativo de una curva de energía libre y las regiones en el diagrama de fase asociadas a la descomposición espinodal. [81]

La frontera de la región inestable se refiere a una curva binodal o curva de coexistencia. Asimismo, la región de descomposición espinodal (energía libre vs composición) se define como una región con curvatura negativa. Dentro de ésta, la energía libre presenta cambios negativos asociados a fluctuaciones pequeñas en composición y el sistema es inestable. Ho y Stringfellow [81] calcularon el diagrama de fase teórico para el sistema binario InN-GaN con base en el modelo de campo de fuerzas de valencia.

El diagrama de fase muestra que la solubilidad en equilibrio para InN en GaN volumétrico es aproximadamente del 6% dentro de un rango de temperatura de 700 - 800 °C. La separación de fase para InGaN a través de la descomposición espinodal se espera que ocurra para aleaciones con más del 20% de indio a 800 °C. Resultados experimentales de Masry et al. y por Ponce et al. [79, 80] mostraron separación de fase para capas de InGaN con composiciones mayores a 28% por medio de la técnica de espectroscopía de rayos X y un análisis de microscopía electrónica de transmisión.

Es importante señalar que los cálculos presentados en [81] son válidos para capas de InGaN relajadas y no aplican para capas bajo esfuerzos. Karpov [100] reportó cálculos para un diagrama de fase de InGaN con esfuerzo biaxial, dicho esfuerzo conduce a una reducción de la brecha de miscibilidad y se presenta un corrimiento hacia una composición de indio mayor que la propuesta por Ho y Stringfellow (**figura 2.6.2**).

No obstante, Rao et al. [101] estudiaron capas de InGaN con espesores mayores a 200 nm. Por medio de microscopía electrónica de transmisión observaron la separación de fase en regiones relajadas mientras que para regiones cercanas a la interfaz InGaN/GaN no hubo evidencia de ello.

En ese mismo contexto, Tabata et al. [102] observaron la supresión de separación de fase en capas InGaN con esfuerzo biaxial, mientras que para capas InGaN relajadas si ocurrió la separación de fase. Con base en lo anterior, la incorporación de indio en la capa de InGaN es un reto experimental.

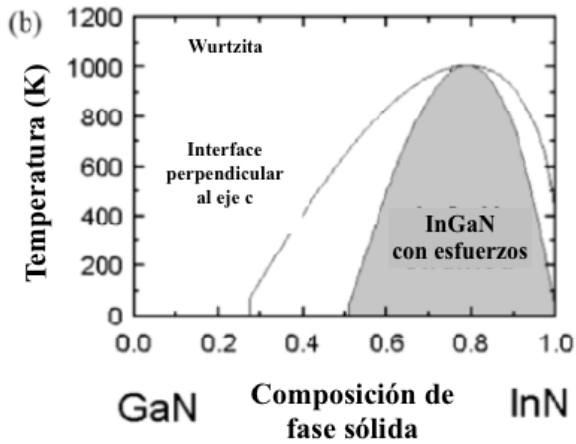


Figura 2.6.2. Diagrama de fase calculado por Karpov para InGaN considerando los efectos de esfuerzos biaxiales presentes en el crecimiento epitaxial. Imagen adaptada de [81,100].

Una tasa baja de incorporación de indio reduce la fuerza de empuje que, a su vez, conduce a la separación de fase a costa de aumentar el espesor crítico, el cual está asociado al estado de relajación.

La energía libre de Gibbs está dada por  $G = H - TS$ , donde T es la temperatura absoluta, S es la entropía y  $H = U + pV$  la entalpía del sistema en términos de la energía interna, la presión y volumen de éste.

Con base en la primera y segunda ley de la termodinámica, se tiene

$$dU = dQ - pdV \tag{2.6.1}$$

$$dS > dQT \tag{2.6.2}$$

De tal forma que:

$$dG = dQ - TdS + Vdp - SdT \tag{2.6.3}$$

y para procesos a temperatura y presión constante  $Vdp = SdT = 0$ , por lo que

$$dG = dQ - TdS \leq 0 \tag{2.6.4}$$



En la ec. (2.6.4) se exhibe que, para temperatura y presión constante, el estado estable de un sistema es el estado que tiene un valor mínimo de energía libre de Gibbs. En un sistema bajo dichas condiciones, cualquier proceso espontáneo que tienda al equilibrio deberá presentar un decremento en la energía libre de Gibbs y, si el sistema ya está en equilibrio, entonces el cambio en la energía libre de Gibbs será igual a cero. Por lo tanto, la estabilidad de una fase en un sistema puede ser determinada a partir de las variaciones en la energía libre de Gibbs con respecto a composición y temperatura [81,113].

La energía libre de Gibbs asociada a una aleación semiconductor se puede calcular a partir de modelos que consideran el arreglo cristalino. Uno de éstos es el modelo de soluciones regulares, el cual radica en el cálculo de la entropía configuracional de la aleación semiconductor. En el modelo de soluciones regulares para una aleación ternaria  $A_xB_{1-x}C$  de dos compuestos binarios AC y BC, se considera que la aleación consiste en dos subredes geoméricamente equivalentes. Una de ellas está llena con un sólo tipo de átomo (átomo C) y la otra denominada subred de la mezcla, se encuentra llena con átomos de otro tipo (átomo A o átomo B). La propiedad de electroneutralidad de estas soluciones demanda el equilibrio entre el número de cationes de una subred con los aniones de la otra subred [80,81,113].

Asimismo, cualquier sitio de una subred tiene como vecinos cercanos de primer orden sólo a sitios de la otra subred. Los átomos en la subred de la mezcla se encuentran distribuidos de manera aleatoria y el número de enlaces es independiente a cambios de posición de los átomos en esta subred. Además, la estructura cristalina de dicha aleación se puede representar como un conjunto de tetraedros para estructuras como zinc blenda o wurtzita.

Cambios en el arreglo espacial de los átomos en la mezcla se asocian a variaciones en el arreglo espacial de los tetraedros; esto es, los tetraedros son considerados como objetos independientes y se pueden interpretar como moléculas de una aleación binaria  $A_xB_{1-x}$ . En ese sentido, la aleación ternaria  $A_xB_{1-x}C$  se puede ver como una aleación cuasi binaria agregando las siguientes consideraciones [113]:

- 1) la probabilidad de ocupación de un átomo A, B o C es la misma en cualquier sitio de la red cristalina.
- 2) sólo se considera la interacción entre vecinos cercanos de primer orden.
- 3) los sitios de la red cristalina, dado que son un concepto matemático, no dependen de la distribución de átomos y composición de la aleación.
- 4) los grados de libertad internos, así como los grados de libertad relativos a las posiciones de los átomos son independientes entre sí.

Como todas las funciones termodinámicas para dichas aleaciones son funciones homogéneas de primer orden con respecto al número de tales moléculas o tetraedros. Se hace uso del formalismo de la termodinámica clásica para un número de partículas que representan las moléculas o tetraedros. Por ende, la función de partición asociada está dada por [113]:

$$Q = Q_{int} \cdot Q_{conf} \quad (2.6.5)$$

donde  $Q_{int}$  y  $Q_{conf}$  son las funciones de partición interna y configuracional, respectivamente.

Ahora, en el proceso para mezclar una sustancia A y una sustancia B, isobárico e isotérmico, el cambio en la energía libre de Gibbs asociado es [113]:

$$dG_{mezcla} = dH_{mezcla} - TdS_{mezcla} \leq 0 \quad (2.6.6)$$

donde  $dG_{mezcla}$  es la diferencia entre la energía libre de la solución/mezcla y la energía libre de los componentes puros A y B. El término  $dH_{mezcla}$  representa a la energía de los enlaces químicos o la preferencia que tiene un átomo A de tener un átomo A o B como vecino cercano de primer orden. El término de entropía,  $dS_{mezcla}$ , se refiere al incremento en el grado de desorden del sistema conforme se mezclan las sustancias A y B. En la aproximación de una solución ideal para una aleación, los átomos en la mezcla presentan un orden espacial aleatorio, es decir,  $dH_{mezcla} = 0$ . Por lo que:

$$dG_{mezcla} = -TdS_{mezcla} \quad (2.6.7)$$

El cambio de entropía  $dS_{mezcla}$  se puede expresar en términos de un cambio en la energía libre de la mezcla y en términos de su entropía configuracional. La función de partición asociada a una aleación binaria  $A_xB_{1-x}$  con base en el modelo de soluciones regulares está dada por:

$$Q = Q_{int} \cdot Q_{conf} \cdot Q_{Ac} = \sigma^{N_A} [e^{\{-\chi_A/K\beta T\}} \xi_A]^{N_A} \quad (2.6.8)$$

donde  $Q_{int}$ ,  $Q_{conf}$ ,  $Q_{Ac}$  son las funciones de partición interna, configuracional y acústica, respectivamente,  $\sigma^{N_A}$  es la función de partición de los grados internos de libertad de un átomo A,  $\chi_A$  es la energía interna del átomo A situado en un punto de la red cristalina en su estado cuántico mínimo y  $\xi_A$  es la función de partición para las vibraciones del átomo A relativas al estado base vibracional para una energía interna igual a cero [113].

Estas propiedades termodinámicas quedan determinadas sólo por la interacción entre vecinos cercanos de primer orden, la función de partición Q para una sustancia A se puede reescribir en términos de la energía entre vecinos cercanos de primer orden,  $u_{AA}$ , la función de partición de vibración de un enlace AA y el número de estos enlaces,  $N_{AA}$ .

$$Q = \sigma^{N_A} [e^{\{-u_{AA}/K\beta T\}} q_{AA}]^{N_{AA}} \quad (2.6.9)$$

En la **ec. (2.6.9)** se muestra que cada par de vecinos cercanos de primer orden contribuye en un factor  $e^{\{-u_{AA}/K\beta T\}} q_{AA}$  a la función de partición. De forma análoga, en la función de partición Q se tendrá un término para un par de vecinos cercanos de primer orden BB y AB, esto es,

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \sigma^{N_A} \sigma^{N_B} \cdot [e^{-u_{AA}/K\beta T} q_{AA}]^{N_{AA}} [e^{-u_{BB}/K\beta T} q_{BB}]^{N_{BB}} \sigma^{N_{AB}} [e^{-u_{AB}/K\beta T} q_{AB}]^{N_{AB}} \quad (2.6.10)$$

donde los números de enlaces  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  y  $N_{AB}$  se pueden determinar en términos del número total de átomos que componen el cristal,  $N = N_A + N_B$ .

$$N_{AA} = \frac{z \cdot N_A - N_{AB}}{2} \quad (2.6.11)$$

$$N_{BB} = \frac{z \cdot N_B - N_{AB}}{2} \quad (2.6.12)$$

y  $g(N_A, N_B, N_{AB})$  es el número de posibles arreglos espaciales para los átomos en los sitios de la red para un valor específico de  $N_A$ ,  $N_B$  y  $N_{AB}$ .

Ahora, de todas las contribuciones a la función de partición presentada en la **ec. (2.6.9)**, se puede considerar sólo aquella que corresponde a la mayor contribución o término maximal asociado a un cierto número de enlaces AB, denotado por  $N_{AB}^*$ . Al considerar la energía libre de Helmholtz  $F = -k_\beta T \ln(Q)$ , se puede expresar en una buena aproximación como:

$$\begin{aligned} F \approx & -k_\beta T \ln(g(N_A, N_B, N_{AB})) - k_\beta T \ln(\sigma^{N_A}) - k_\beta T \ln(\sigma^{N_B}) + N_A \chi_A \\ & + N_B \chi_B - k_\beta T \ln(\xi_A^{N_A} \cdot \xi_B^{N_B}) + N_{AB}^* \left( u_{AB} - \frac{(u_{AA} + u_{BB})}{2} \right) \\ & + N_{AB}^* k_\beta T \ln \left[ \frac{q_{AB}}{\sqrt{q_{AA} q_{BB}}} \right] \end{aligned} \quad (2.6.13)$$

Al comparar la **ec. (2.6.13)** con la energía libre de Helmholtz para las componentes puras A y B, los términos que corresponden a la energía libre de Helmholtz de la mezcla son

$$\begin{aligned} F^{Mezcla} \approx & -k_\beta T \ln(g(N_A, N_B, N_{AB})) + N_{AB}^* \left( u_{AB} - \frac{(u_{AA} + u_{BB})}{2} \right) \\ & + N_{AB}^* k_\beta T \ln \left[ \frac{q_{AB}}{\sqrt{q_{AA} q_{BB}}} \right] \end{aligned} \quad (2.6.14)$$

donde los dos últimos términos se conocen como el parámetro de interacción entre A y B como vecinos cercanos de primer orden, el cual sólo depende de la temperatura y es independiente de la composición de la aleación [113].

La solución estrictamente regular para un compuesto binario corresponde a un parámetro de interacción  $w$  distinto de cero, dado por:

$$w = \left( u_{AB} - \frac{(u_{AA} + u_{BB})}{2} \right) - N_{AB}^* k_{\beta} T L n \left[ \frac{q_{AB}}{\sqrt{q_{AA} q_{BB}}} \right] \neq 0 \quad (2.6.15)$$

En el **Capítulo 3** se usa este desarrollo teórico para el caso particular de la aleación de InGaN a partir de dos compuestos binarios, InN y GaN. El cálculo consiste en obtener dos funciones de segundo grado en términos de la composición de In en la aleación de InGaN,

## 2.7 Decapado de superficie asistido por plasma y esquema de metalización en InGaN/GaN

### Decapado asistido por plasma para GaN

La mayoría de los procesos de decapado en los nitruros para la fabricación de dispositivos se hace mediante un proceso de decapado en seco o decapado por plasma. Los nitruros tienen energías de enlace más grandes comparadas con los otros compuestos III-V, por ejemplo, los enlaces de GaN tienen una energía de 8.92 eV/átomo mientras que para el caso de GaAs es un 26% más baja, 6.52 eV/átomo. Además, son químicamente inertes y altamente resistentes a soluciones básicas o ácidas a temperatura ambiente[38,39].

Es posible decapar la superficie del GaN mediante procesos húmedos o con soluciones como el NaOH a temperaturas mayores a 120°C. No obstante, este proceso no es adecuado para el procesamiento de dispositivos, ya que no brinda un control de la velocidad de decapado como función del tiempo, conduce a una distribución de impurezas no intencionales y un decapado no homogéneo.

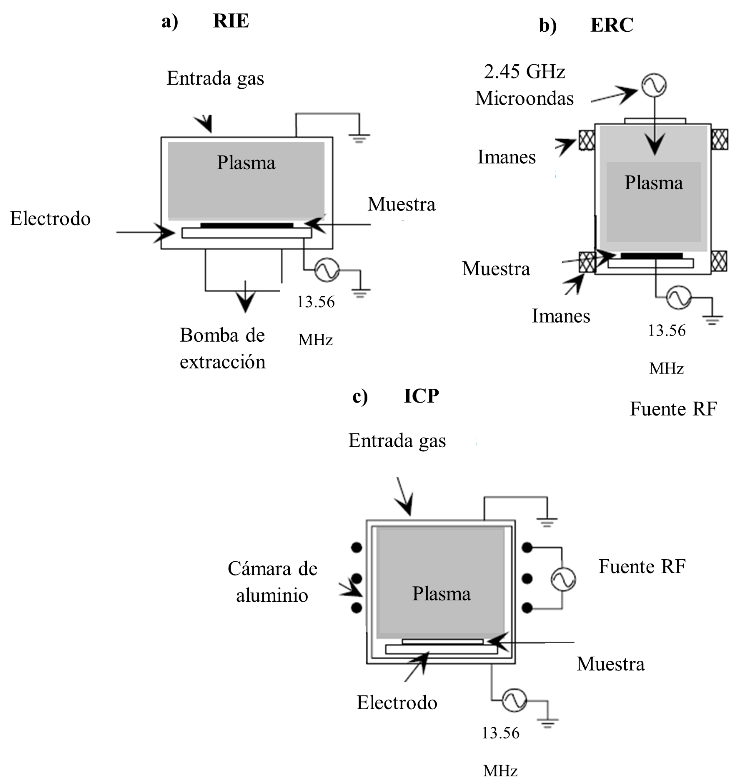


Figura 2.7.1. Esquemas de diversos sistemas de decapado asistido por plasma. a) Decapado por iones reactivos (RIE). b) Decapado por electrones en resonancia con ciclotrón (ERC) y c) Decapado por plasma acoplado inductivamente (ICP) [103].

El decapado asistido por plasma da lugar a perfiles bien definidos y es útil para obtener perfiles escalonados. Se puede clasificar en tres tipos el decapado por plasma: 1) decapado con plasma convencional, en el que sólo se lleva a cabo un proceso de reacción química, 2) decapado reactivo con iones y 3) el decapado con plasma de alta densidad, en este último, toman lugar colisiones de iones del gas con átomos de la superficie dando lugar a subproductos volátiles como radicales que son desorbidos y arrastrados por un mecanismo de bombeo hacia el exterior de la zona donde se encuentra la muestra. Este proceso requiere de un vacío correspondiente a presiones de 100 a 300 mTorr. En la **figura 2.7.1** se muestran algunos esquemas de sistemas de decapado asistido por plasma, la diferencia principal entre ellos es el proceso de ionización del gas reactivo y el control de la dirección del flujo del plasma[38]

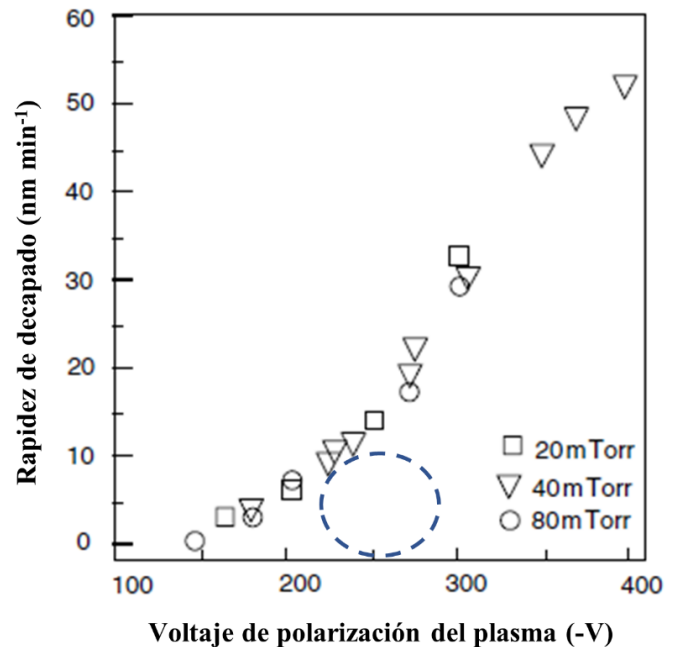


Figura 2.7.2. Velocidad de decapado de GaN con un plasma  $\text{SiCl}_4$  vs voltaje de polarización del plasma para distintas presiones en la cámara. [38].

En la **figura 2.7.2** se muestra la relación entre el voltaje de polarización del plasma vs la rapidez de decapado para algunas presiones en la cámara de decapado. Como se puede observar, conforme se alcanza un nivel de vacío mayor, la rapidez de decapado aumenta. El sistema que se utilizó en este trabajo fue un sistema de decapado por iones reactivos. La región resaltada en color azul es el intervalo donde se llevaron a cabo pruebas durante la optimización del RIE para el decapado de las capas epitaxiales de n-GaN para la fabricación de dispositivos semi verticales (sección 3.3).

### Contactos en GaN

En el proceso de metalización para la fabricación de dispositivos, los contactos óhmicos son de gran importancia tecnológica para la conexión con su entorno sin cambios adversos en su característica  $J - V$  y/o potencia. El término, «contacto óhmico» generalmente hace referencia a contactos para los cuales la curva  $J - V$  es determinada por la resistividad del semiconductor más que por las características del contacto mismo.

Un contacto óhmico es una unión metalúrgica de un metal con un semiconductor en la que la barrera de potencial es nula o aquella que permite el tunelamiento cuántico de portadores de

carga. El parámetro que exhibe la calidad de un contacto óhmico sin considerar e independiente de la geometría de este, es la resistencia específica de contacto, la cual se define como:

$$\rho_c = \left( \frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.7.1)$$

Donde J es la densidad de corriente y V es el voltaje de polarización. La resistencia de un contacto óhmico para un semiconductor específico está determinada principalmente por: 1) la fabricación de la capa semiconductor, 2) tratamiento y preparación de la superficie antes de la deposición del contacto metálico, 3) tipo de metal y técnica de depósito y 4) el tratamiento térmico después de la deposición del contacto

El valor de la resistencia específica de contacto depende de la altura de la barrera de potencial y del nivel de impurezas en el semiconductor. En la **figura 2.7.3** se muestra la altura de la barrera de potencial para algunos metales en unión metalúrgica con GaN. Para el caso de GaN tipo n, el titanio (Ti) y el aluminio (Al) dan como resultado un valor para la altura de barrera cercano a 0.5 eV. Para el caso de GaN tipo p, el níquel (Ni), el oro (Au), el paladio (Pd) y el platino (Pt) dan como resultado un valor para la altura de barrera entre 1.6 y 2.0 eV. Para un semiconductor tipo n [111]

$$q\phi_B = q\phi_m - \chi_s \quad (2.7.2)$$

Y para un semiconductor tipo p.

$$q\phi_B = E_g - (q\phi_m - \chi_s) \quad (2.7.3)$$

Donde,  $\phi_m$  es la función de trabajo del metal,  $\chi_s$  es la afinidad electrónica y  $E_g$  el ancho de banda prohibida del semiconductor.



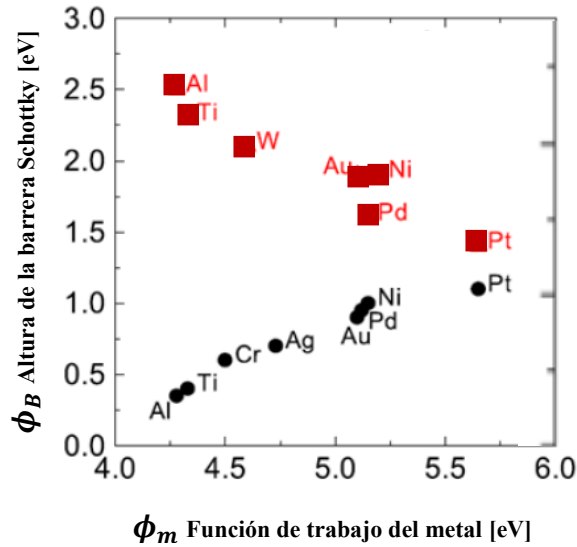


Figura 2.7.3. Magnitud de la altura de barrera Shottky para diversos metales en unión metalúrgica con GaN tipo n (círculos negros) y GaN tipo p (cuadrados rojos) [111].

. Se han reportado diversos esquemas de metalización para capas de GaN, con valores para su resistividad específica de contacto desde  $4 \times 10^{-6} (\Omega \cdot cm^2)$  hasta  $1.7 \times 10^{-1} (\Omega \cdot cm^2)$  para aleaciones de tipo Ti/Al/Ni/Au en el caso de GaN tipo n y para aleaciones de tipo Ni/Au en el caso de de GaN tipo p con tratamientos térmicos entre 400 y 600 °C [15 – 39].

### Característica I – V en diodos InGaN/GaN

La relación entre la corriente que atraviesa un diodo semiconductor como función del voltaje aplicado es de tipo exponencial. De forma general, la ecuación de un diodo se puede escribir como:

$$I_{Total} = \sum_i I_i e^{\left(\frac{qV_i}{n_i kT}\right)} \quad (2.7.4)$$

Donde el subíndice i corresponde al i – ésimo mecanismo de conducción,  $I_i$  es la corriente de saturación para ese mecanismo, V el voltaje de umbral, n el factor de idealidad, q la carga del electrón, k la constante de Boltzmann y T la temperatura del dispositivo.

En el caso de heteroestructuras, estas pueden contener multi pozos cuánticos o capas intrínsecas (PIN). La ec. 2.7.4 muestra las contribuciones a la corriente total asociadas a los

diversos mecanismos de transporte de carga como la corriente por tunelamiento (CT), corriente por recombinación (CR), corriente de difusión (CD) y la corriente limitada por la resistencia en serie. A.S. Hedzir et al. [112] proponen que el factor de idealidad estimado para una heteroestructura basada en aleaciones de nitruros como InGaN/GaN o AlGaN/GaN se puede expresar como:

$$n_{Total} = \sum_i n_i \quad (2.7.5)$$

De tal manera que, para los nitruros, los valores para el factor de idealidad no necesariamente caen en el intervalo 0 a 2. En la **tabla 2.7.1** se muestran algunos valores de los factores de idealidad reportados en diversos trabajos de aleaciones basadas en nitruros.

<b>Heteroestructura</b>	<b>Factores de idealidad</b>
<b>InGaN/GaN</b>	7.09, 2.96
<b>InGaN/GaN MQW</b>	1.6, 6.3, 2.4
<b>AlGaN/GaN</b>	5.7
<b>InGaN</b>	6.8

Tabla 2.7.1. Factores de idealidad para diversas heteroestructuras [112].

# 3 Método y desarrollo experimental

## 3.1 Aplicación del modelo de soluciones regulares en el sistema binario InN-GaN

En esta sección se presenta la aplicación del desarrollo teórico de soluciones regulares de dos compuestos binarios descrita en la **sección 2.5** para la aleación InGaN y considerando las aportaciones del Dr. Elyukhin Vyacheslav [113].

Para una aleación ternaria como lo es  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se considera dicha aleación cuasi binaria en el que el parámetro de interacción entre las moléculas InN y GaN se expresa como:

$$w_{\text{InN-GaN}} = \left( u_{\text{In(N)Ga}} - \frac{(u_{\text{In(N)In}} + u_{\text{Ga(N)Ga}})}{2} \right) - N_{AB}^* k_{\beta} T \ln \left[ \frac{q_{\text{In(N)Ga}}}{\sqrt{q_{\text{In(N)In}} q_{\text{Ga(N)Ga}}}} \right] \neq 0 \quad (3.1.1)$$

En cuanto a la energía interna, dado que el arreglo de los átomos In y Ga en la subred de la mezcla es aleatorio, esta se puede expresar de la forma:

$$U = N_{\text{In}} u_{\text{In}} + N_{\text{Ga}} u_{\text{Ga}} + N_{\text{N}} u_{\text{N}} + z_1 (N_{\text{In}} u_{\text{InN}} + N_{\text{Ga}} u_{\text{GaN}}) + \frac{z_2}{2} (N_{\text{In}} u_{\text{In(N)In}} + N_{\text{Ga}} u_{\text{Ga(N)Ga}}) + N_{\text{InGa}} w_{\text{InN-GaN}} \quad (3.1.2)$$

$$U = U^{ideal} + N_{\text{InGa}} w_{\text{InN-GaN}}$$

donde  $z_1$  y  $z_2$  es el número de coordinación de vecinos cercanos a primer y segundo orden, respectivamente,  $U^{ideal}$  corresponde al caso cuando  $w_{\text{InN-GaN}} = 0$ .

Ahora, para la aleación cuasi binaria  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la entropía está dada por:

$$S = N_{In}S_{In} + N_{Ga}S_{Ga} - k_{\beta}Ln\left(\frac{(N_{In} + N_{Ga})!}{N_{In}!N_{Ga}!}\right) \quad (3.1.3)$$

donde  $S_{In,Ga}$  es la entropía asociada al átomo In o Ga, y  $g = \frac{(N_{In}+N_{Ga})!}{N_{In}!N_{Ga}!}$  es el número de todas las configuraciones distinguibles del sistema, donde el término  $k_{\beta}Ln(g)$  es la entropía configuracional.

Por otro lado, la energía libre de Helmholtz usando la fórmula de Stirling para la expansión del término con factoriales, se expresa como:

$$\begin{aligned} F = & N_{In}u_{In} + N_{Ga}u_{Ga} + (N_{In} + N_{Ga})u_N + z_1(N_{In}u_{InN} + N_{Ga}u_{GaN}) \\ & + z_2[N_{In}(u_{In(N)In} + u_{N(In)N}) + N_{Ga}(u_{Ga(N)Ga} + u_{N(Ga)N})] \\ & + N_{InGa}w_{InN-GaN} - N_{In}Ts_{In} - N_{Ga}Ts_{Ga} + N_{In}k_{\beta}Ln\left(\frac{N_{In}}{N_{In} + N_{Ga}}\right) \\ & + N_{Ga}k_{\beta}Ln\left(\frac{N_{Ga}}{N_{In} + N_{Ga}}\right) \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

La ec. (3.1.3) se puede reescribir en términos de los potenciales químicos de cada una de las sustancias involucradas,  $\mu_i = \mu_i^0 + k_{\beta}Tln(\gamma_i x_i)$ , donde  $\mu_i^0$  es el potencial químico de la sustancia pura,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad y  $x_i$  la fracción de átomos de la i-ésima componente. En cuanto a los coeficientes de actividad, estos son:

$$\gamma_{InN} = e^{\left\{\frac{z_2 w_{InN-GaN}(x)^2}{k_{\beta}T}\right\}} \quad (3.1.4)$$

$$\gamma_{GaN} = e^{\left\{\frac{z_2 w_{InN-GaN}(1-x)^2}{k_{\beta}T}\right\}} \quad (3.1.5)$$

Hasta este punto se ha presentado una definición del parámetro de interacción desde la perspectiva microscópica. Se puede redefinir en el sentido macroscópico por medio del número de Avogadro, como  $\alpha_{InN-GaN} = N_{Avogadro} \cdot z_2 w_{InN-GaN}$ .

De tal manera que

$$\gamma_{InN} = e^{\left\{\frac{\alpha_{InN-GaN}(x)^2}{RT}\right\}} \quad (3.1.6)$$

$$\gamma_{GaN} = e^{\left\{\frac{\alpha_{InN-GaN}(1-x)^2}{RT}\right\}} \quad (3.1.7)$$

De las ecs. (3.1.6) y (3.1.7), la energía libre por mol queda expresada como:

$$f = x\mu_{InN} + (1-x)\mu_{GaN}$$

$$f = x(\mu_{InN}^0 + RT\ln(\gamma_{InN}x)) + (1-x)(\mu_{GaN}^0 + RT\ln(\gamma_{GaN}(1-x))) \quad (3.1.8)$$

$$f = \alpha_{InN-GaN}x \cdot (1-x) + RT[(1-x)\ln(1-x)]$$

La supresión de la separación de fase se promueve a partir de la modulación de la energía elástica acumulada en una capa epitaxial con deformación coherente (tensión o compresión) con respecto a la capa de soporte, en este caso, GaN. Si bien, existe esta dependencia con respecto a la composición que permite predecir la localización y forma de la curva asociada de miscibilidad. La energía elástica se puede estimar con un promedio de valores de las constantes elásticas efectivas independientes de la composición de la aleación ternaria.

El compuesto ternario InGaN es el resultado de la aleación de dos compuestos binarios InN y GaN con constantes de red  $a$  y  $c$ . Dado que la composición de indio será a lo más del 20%, en principio las capas crecerán coherentemente con respecto a cada parámetro de red.

Para considerar una capa de InGaN libre de deformaciones, en la siguiente sección se presenta el desarrollo experimental para el crecimiento de InGaN en GaN con un espesor de 500 nm. Bajo estas condiciones, si la interfaz simple es perpendicular al eje de la celda unitaria hexagonal entonces la energía elástica por mol ( $H_{str}$ ) está dada por la expresión:

$$H_{str} = \left( C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) N_A \Omega \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 \quad (3.1.9)$$

donde  $\Delta a = a - a_s$ ,  $C_{ij}$  ( $i, j = 1 \dots 6$ ) son las constantes elásticas y  $\Omega = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c$  es el volumen que ocupa una molécula del compuesto ternario.

La ecuación es una función de la composición de In en la aleación, ya que la constante de red y la constante elástica efectiva también son variables dependientes de la composición. Se puede usar la ley de Vegard para ponderar cada una de las propiedades físicas.

Ahora, si la interfaz es paralela al eje de la celda hexagonal, entonces la energía elástica por mol está dada por:

$$H_{str} = N_A \Omega \left[ B_\alpha \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 + B_\beta \left( \frac{\Delta a \cdot \Delta c}{a \cdot c} \right) + B_\gamma \left( \frac{\Delta c}{c} \right)^2 \right]$$

$$B_\alpha = \frac{1}{2} \left( C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right)$$

$$B_\beta = \frac{1}{2} \left( C_{13} - \frac{C_{13} C_{12}}{C_{11}} \right)$$

$$B_\gamma = \frac{1}{2} \left( C_{13} - \frac{C_{13}^2}{C_{11}} \right)$$
(3.1.10)

Con base en el modelo de soluciones regulares, para la energía libre de Gibbs del compuesto ternario se debe considerar el término del potencial de Gibbs asociado a la energía elástica de la capa InGaN deformada. A partir de las expresiones para los potenciales químicos de los compuestos binarios InN y GaN y considerando la interfaz orientada perpendicular al eje hexagonal del cristal se tiene que:

$$\mu_{InN} = \mu_{InN}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B \Delta_{InN}^2 + \Delta B (\Delta a)^2 (1 - x)] + RT \ln(x)$$

$$+ \left( W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right) (1 - x)^2$$
(3.1.11)

$$\begin{aligned} \mu_{GaN} = \mu_{GaN}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B \Delta_{GaN}^2 + \Delta B (\Delta a)^2 (x)] + RT \ln(1-x) \\ + \left( W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right) (x)^2 \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

$$\Delta_{InN, GaN} = a_{InN, GaN} - a_s$$

$$\Delta = a_{InN} - a_{GaN} \quad (3.1.13)$$

$$\Delta B = B_{InN} - B_{GaN}$$

donde  $\mu_{InN}^0, \mu_{GaN}^0$  son los potenciales químicos de los compuestos binarios antes de la mezcla,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $W$  es la energía de interacción entre los compuestos en la fase ternaria sólida y  $B$  son las expresiones asociadas a las constantes elásticas de la ec. (3.1.10).

A partir de las ecs. (3.1.11) y (3.1.12), se obtiene la expresión que está relacionada con la ecuación de Gibbs-Dugem, con la cual se busca un punto extremo para la función de energía libre o punto de energía mínima.

$$x \frac{\partial \mu_{InN}}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_{GaN}}{\partial x} = 0 \quad (3.1.14)$$

Para el caso en el que la interfaz es orientada de manera paralela al eje hexagonal como lo es para el plano-a, se tiene que las expresiones para los potenciales químicos son:

$$\begin{aligned} \mu_{InN} = \mu_{InN}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s (B_\alpha \Delta_{InN}^2 + B_\beta \zeta \Delta_{InN} \bar{\Delta}_{InN} + B_\gamma \zeta^2 (\bar{\Delta}_{InN})^2) \\ + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [\Delta B_\alpha (\Delta a)^2 + \Delta B_\beta \zeta \Delta a \Delta c + \Delta B_\gamma \zeta^2 (\Delta c)^2] (1-x) \\ + RT \ln(x) + \left( W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s (B_\alpha \Delta^2 + B_\beta \zeta \Delta \bar{\Delta} + B_\gamma \zeta^2 \bar{\Delta}^2) \right) (1-x)^2 \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

$$\begin{aligned}
\mu_{GaN} = & \mu_{GaN}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s (B_\alpha \Delta_{GaN}^2 + B_\beta \zeta \Delta_{GaN} \bar{\Delta}_{GaN} + B_\gamma \zeta^2 (\bar{\Delta}_{GaN})^2) \\
& + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [\Delta B_\alpha (\Delta a)^2 + \Delta B_\beta \zeta \Delta a \Delta c + \Delta B_\gamma \zeta^2 (\Delta c)^2] (x) \\
& + RT \ln(1-x) + \left( W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s (B_\alpha \Delta^2 + B_\beta \zeta \Delta \bar{\Delta} + B_\gamma \zeta^2 \bar{\Delta}^2) \right) (x^2)
\end{aligned} \tag{3.1.16}$$

donde

$$\begin{aligned}
\bar{\Delta}_{InN,GaN} &= c_{InN,GaN} - c_s \\
\bar{\Delta} &= c_{InN} - c_{GaN} \\
\zeta &= \frac{a_s}{c_s}
\end{aligned} \tag{3.1.17}$$

$\Delta B_i$  denota de diferencia entre las respectivas constantes elásticas efectivas de los compuestos binarios InN y GaN.

Para una cierta temperatura, las composiciones  $x_1$  y  $x_2$  pueden ser obtenidas como una solución para las ecuaciones

$$\begin{aligned}
\mu_{InN}(x_1) &= \mu_{InN}(x_2) \\
\mu_{GaN}(x_1) &= \mu_{GaN}(x_2)
\end{aligned} \tag{3.1.18}$$

Por otro lado, la curva asociada a la región espinodal es la curva que se encuentra en la frontera que rodea el área donde la uniformidad del compuesto ternario comienza a ser inestable. Dicha curva está determinada por la ecuación:

$$\frac{\partial \mu_{InN}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{GaN}}{\partial x} = 0 \tag{3.1.19}$$



Al derivar cada conjunto de ecuaciones, se obtiene la siguiente expresión para la temperatura como función de la composición de indio en el caso de interfaces perpendiculares al eje hexagonal:

$$T(x) = \frac{2}{R} \left[ W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [Bx\Delta^2 + 2\Delta B \cdot \Delta a \cdot \Delta \cdot x] \right] \cdot x \cdot (1 - x) \quad (3.1.20)$$

Para calcular la composición de indio como función de la temperatura, se debe conocer la energía de interacción  $W$  y las constantes elásticas de los compuestos binarios. La energía de interacción entre InN y GaN en InGaN se puede estimar a partir del modelo de campo de fuerza de valencia. En cuanto a las constantes elásticas, los valores experimentales reportados están limitados por los pocos experimentos para obtener InN. Con base en lo anterior, un diagrama de temperatura vs composición de indio presenta dos fronteras importantes, zona binodal y zona espinodal (**fig. 3.1.1**). La primera es la línea que corresponde a los dos compuestos binarios con distintas composiciones de indio  $x_1$  y  $x_2$ , que coexisten en equilibrio (región binodal). Con base en el desarrollo anterior, en la siguiente sección se presenta una propuesta para el crecimiento de capas de InGaN con una cantidad de indio  $x \leq 0.20$ .

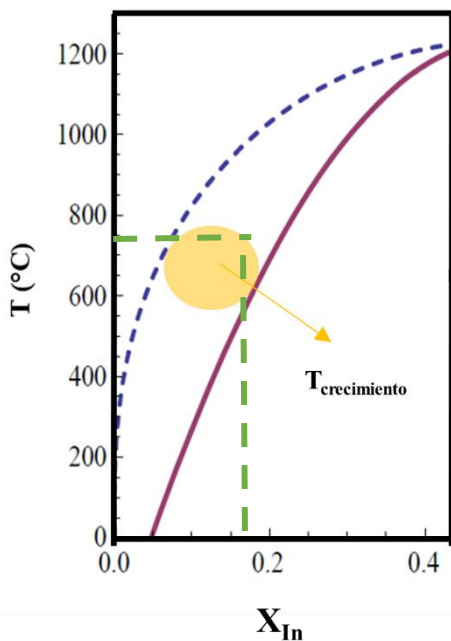


Figura 3.1.1 Diagrama de fase de la aleación binaria InGaN. La línea punteada representa la curva de descomposición binodal y la línea sólida la curva de descomposición espinodal. El círculo amarillo ilustra el intervalo de temperatura de crecimiento de InGaN en este trabajo, la línea punteada verde representa la temperatura de crecimiento para los dispositivos con una composición de indio  $x = 0.19$ .

## 3.2 Crecimiento de InGaN sobre Si (111) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}2$ )

En esta sección se presenta el desarrollo experimental para el crecimiento epitaxial de capas de InGaN sobre el plano polar (0002) y sobre el plano no polar (11 $\bar{2}0$ ) por la técnica de MOCVD.

En todo proceso de crecimiento epitaxial por MOCVD, el proceso de crecimiento comienza con la limpieza superficial de los sustratos por medio de solventes orgánicos y ácidos. En este caso, se emplearon sustratos de Si (111) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}2$ ) con un área de 1cm × 1cm, éstos se sumergieron en HNO<sub>3</sub>, HF:H<sub>2</sub>O, HCl:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el caso de silicio y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para el caso de zafiro.

Después, se realizó un tratamiento térmico a 900 °C por 15 min en un ambiente de hidrógeno dentro de la cámara del reactor, esto permite activar la desorción de impurezas en la superficie del sustrato. Los precursores para aluminio, galio, indio y nitrógeno fueron Trimetil-aluminio (TMAI), Trimetil-galio (TMGa), Trimetil-indio (TMIn) y amoníaco (NH<sub>3</sub>), respectivamente. El gas portador fue H<sub>2</sub> con una pureza de 7 N, a través de una celda de paladio.

En el sustrato de Si(111) se creció InGaN/GaN en el plano (0002) y en el sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plano-r (10 $\bar{1}2$ ) se creció InGaN/GaN en el plano (11 $\bar{2}0$ ). Para ello, seguido del decapado in-situ, en el caso del crecimiento epitaxial de GaN plano (0002) en sustrato de Si(111), el segundo paso consistió en el crecimiento de algunos nanómetros de AlN para evitar la formación de nitruros de silicio. En el caso de crecimiento epitaxial de GaN (11 $\bar{2}0$ ) en sustratos de zafiro plano-r (10 $\bar{1}2$ ), el segundo paso consistió en un proceso de nitrificación durante 15 min en un ambiente de H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> [62-66].

En ambos casos se creció una capa buffer de GaN a 520 °C (baja temperatura) y se realizó una etapa de recristalización a 900 °C en un ambiente de amoníaco durante 15 minutos. Esta etapa es de suma importancia ya que se lleva a cabo un reordenamiento de los átomos y conduce a una extensión de las islas o puntos de nucleación, dando como resultado una capa con mejor

calidad cristalina. Después, se creció una capa epitaxial de GaN a 900 °C (alta temperatura) a 70 Torr y con una relación N/III ~ 1000 para ambos substratos. Los valores de los parámetros de crecimiento se listan en la **tabla 3.2.1**.

Parámetros	Muestras		Capa o proceso	Muestras		Capa o proceso
	S1	S2		S3	S4	
NH <sub>3</sub> (sccm)				500		Nitridación
Tiempo nitridación (min)		-	-	15		
Temp. nitridación (° C)				900		
NH <sub>3</sub> (sccm)	500		AlN			-
TMAI (sccm)	1.0					
TMAI (baño térmico °C)	20					
Temp. crecimiento (° C)	920	930				
Presión (Torr)	50					
Tiempo crecimiento (min)	3					
NH <sub>3</sub> (sccm)	500		Capa buffer GaN	500		Capa buffer GaN
TMGa (sccm)	0.5			0.5		
TMGa (baño térmico °C)	-12.5			-12.5		
Temp. crecimiento (° C)	520			520		
Presión (Torr)	70			70		
Tiempo crecimiento (min)	10			10		
NH <sub>3</sub> (sccm)	500		Recristalización	500		Recristalización
Tiempo recristalización (min)	15			15		
Temp. recristalización (° C)	900			900		
NH <sub>3</sub> (sccm)	500		GaN epitaxial	500		GaN epitaxial
TMGa (sccm)	0.5			0.5		
TMGa (baño térmico °C)	-12.5			-12.5		
Temp. crecimiento (° C)	900			900		
Presión (Torr)	70			70		
Tiempo crecimiento (min)	30			30		
Gas portador H <sub>2</sub> (slm)	3.5			3.5		

Tabla 3.2.1. Condiciones de crecimiento de GaN hexagonal, muestras S1 y S2 en Si(111), S3 y S4 en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2).

El valor para la relación N/III alude a una excelente eficiencia de descomposición térmica de amoníaco, esto debido a las lámparas infrarrojas empleadas en el sistema MOCVD y su espectro de emisión en la región UV, que permite la ruptura de los enlaces nitrógeno-hidrógeno cuya energía es de 93.3 kcal/mol [62-66].

La capa epitaxial de GaN con un espesor de 500 nm es el punto de inicio para la segunda fase experimental, el crecimiento de la capa InGaN. Como se presentó en la **sección 2.1**, la

composición de indio en InGaN tiene una dependencia relevante con la temperatura. Se experimentó con temperaturas superiores a los 670 °C para el crecimiento de InGaN. Sin embargo, las composiciones de indio fueron menores al 9% y en algunos casos su valor fue cercano a cero. Para alcanzar el objetivo de este trabajo, los crecimientos de capas de InGaN se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura entre los 650 °C y 670 °C con la finalidad de obtener una composición de indio entre 10% y 20%.

La temperatura, la presión, la mezcla de gases de arrastre y la relación de moles de trimetil-indio y trimetil-galio,  $\frac{\text{TMIn}}{(\text{TMIn}+\text{TMGa})}$  son parámetros relevantes para el crecimiento de InGaN. Con base en una serie de experimentos y resultados de difracción de rayos-X, las condiciones viables para crecer InGaN con buena calidad cristalina fueron a una presión en la cámara del reactor de 40 Torr y con un tiempo de crecimiento de 10 min. En la **tabla 3.2.2** se listan los valores de los parámetros de crecimiento de InGaN.

<b>Muestra</b>	<b>S1985</b>	<b>S1987</b>	<b>S2006</b>	<b>S2008</b>
$\frac{\text{TMIn}}{(\text{TMIn}+\text{TMGa})}$	0.505	0.563	0.505	0.505
Temperatura de crecimiento (°C)	670	650	670	650
Gas portador (slm)	3.5 NH <sub>3</sub>	3.21 NH <sub>3</sub>	1H <sub>2</sub> +2.0 NH <sub>3</sub>	3.21NH <sub>3</sub>

Tabla 3.2.2. Condiciones de crecimiento de capas de InGaN. Las muestras S1985 y S1987 corresponden a InGaN sobre Si(111), y las muestras S2006 y S2008 a InGaN sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2).

Se experimentó con cambios en el volumen de gas portador para el crecimiento de la capa de InGaN. El crecimiento de GaN requiere una atmósfera de H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> en una proporción de 7:1. En el caso de InGaN es necesario una atmósfera con una mayor concentración de átomos de nitrógeno, por lo que se usó NH<sub>3</sub> como gas portador y también como fuente de átomos de nitrógeno. Esta saturación de átomos de nitrógeno favorece la incorporación de átomos de indio en la capa de InGaN. Para la muestra S2006 la mezcla de gases fue 1H<sub>2</sub> + 2.0 NH<sub>3</sub>, con estas condiciones, se comprobó que una disminución del 35% de amoníaco no conduce a cambios en la incorporación de indio. En ese mismo sentido, para la muestra S1985, un aumento del 9% de amoníaco tampoco implica cambios en la incorporación de indio. Es suficiente ingresar a la cámara del reactor mínimo 2.0 slm de amoníaco para tener una dependencia de la incorporación

de indio sólo de la temperatura y de la presión. La relación  $\frac{TM_{In}}{(TM_{In}+TM_{Ga})} = 0.505$  considera una concentración molar por sccm de 8.79  $\mu\text{mol}$  para  $TM_{In}$  y de 8.61  $\mu\text{mol}$  para  $TM_{Ga}$ , estos valores corresponden a una temperatura de baño térmico de 25 °C y -12.5 °C, respectivamente. Para el caso de la muestra S1987, el cambio en dicha relación corresponde a una concentración molar de  $TM_{In}$  de 11.08  $\mu\text{mol}$  para una temperatura de baño térmico de 28 °C.

En esta sección se presentaron las mejores condiciones de crecimiento para obtener capas de InGaN con una composición de indio del 19% para InGaN (0002) y del 11% para InGaN (11 $\bar{2}$ 0). Como siguiente paso experimental, se procedió a la fabricación de dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN sobre Si(111) y p-GaN/In<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N/n-GaN sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2).

### 3.3 Proceso de fabricación de dispositivos con la heteroestructura p-GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/n-GaN

Con base en los procesos descritos en la sección anterior para el crecimiento epitaxial de GaN e InGaN sobre el plano polar (0002) y sobre el plano no polar (11 $\bar{2}$ 0) en los substratos Si(111) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2), se fabricaron dispositivos con la heteroestructura n-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/p-GaN. Es común que la capa de GaN tipo p en este tipo de heteroestructuras sea la última capa o capa superior. No obstante, para preservar la buena calidad cristalina en cada una de las capas de la heteroestructura, se creció una capa de p-GaN de 150 nm bajo las mismas condiciones de crecimiento de la capa epitaxial de GaN (**tabla 3.2.1**), con un flujo 10 sccm de (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg como precursor de átomos de magnesio. Posterior a esta capa, se creció una capa de InGaN a 40 Torr, a una temperatura de 670°C con una concentración de indio del 19% (condiciones descritas en la **tabla 3.2.2**) y con un espesor de 250 nm. Finalmente, sobre la capa de InGaN se creció una capa de n-GaN de 150 nm con la misma temperatura de crecimiento (670 °C) y con una presión de 70 Torr (**fig. 3.3.1**), con un flujo de 100 sccm de SiH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>.

Capa	n-GaN	p-GaN
NH <sub>3</sub> (sccm)	2000	2000
SiH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> / (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg (sccm)	100	10
TMGa (baño térmico °C)	40	-
Presión (Torr)	40	
Temp. crecimiento (° C)	670	
Tiempo crecimiento (min)	10	
Gas portador H <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> (slm)	1H <sub>2</sub> +2.0 NH <sub>3</sub>	

Tabla 3.2.3. Condiciones de crecimiento de las capas p-GaN y n-GaN para la heteroestructura p-GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/n-GaN sobre Si (111) y sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}2$ ).

Este incremento en la presión del reactor conduce a un incremento en la velocidad de arrastre de los gases con base en el modelo de Poiseuille para un flujo laminar [81]. Asimismo, si se incrementa la velocidad de arrastre de los gases, la distancia entre el sustrato y la capa frontera del flujo de gases disminuye. Por lo que, se reduce la migración de átomos de indio en la superficie al aumentar la probabilidad de adsorción de átomos de indio transportados desde la capa frontera hacia la superficie del sustrato. Esto evita la formación de inclusiones de indio y se promueve la nucleación y la interacción entre átomos de indio, galio y nitrógeno en la superficie. Se confirmó por mediciones de Efecto Hall que la concentración de portadores de carga tipo n en la capa de n-GaN fue de 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> y la concentración de portadores de carga tipo p en la capa p-GaN fue de 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>.

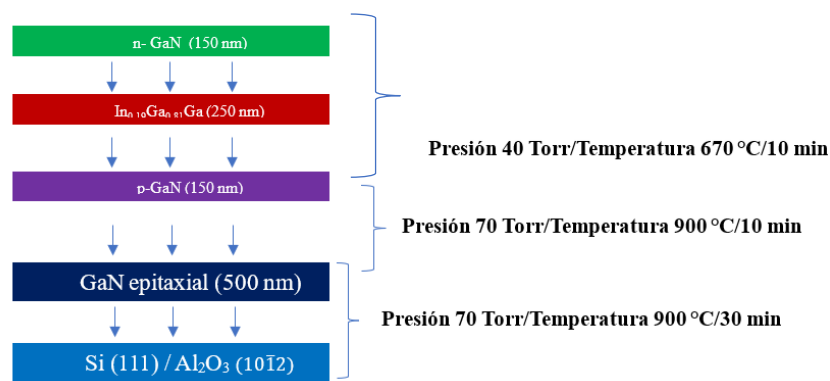


Figura 3.3.1. Esquema de condiciones de crecimiento para la heteroestructura p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (0002) sobre Si(111) y en el plano (11 $\bar{2}0$ ) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}2$ ).

Para la fabricación de contactos en la heteroestructura p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (11 $\bar{2}$ 0) crecida sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2) se realizó un decapado asistido por plasma con un sistema RIE. El decapado como función del tiempo se puede apreciar en la gráfica de la **fig. 3.3.2.a**. Se realizaron diversos experimentos para un intervalo de potencia de salida desde 200 a 320 W.

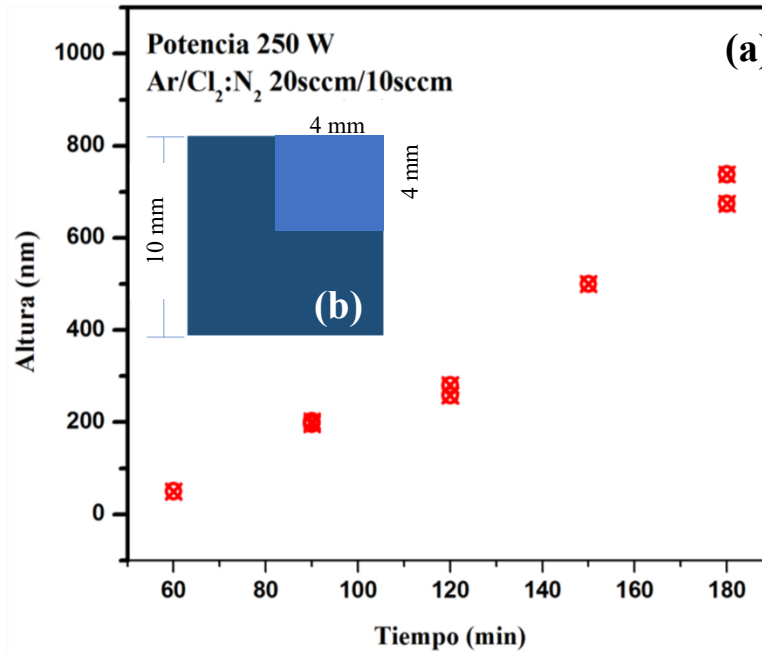


Figura 3.3.2. Profundidad de decapado asistido por plasma como función del tiempo de exposición para una potencia de salida de 250 W y una presión de 100 mTorr. La figura interna ilustra el área expuesta (4mm×4mm).

Los experimentos mostraron que para la potencia de salida de 200 y 230 W no había evidencia de decapado de la superficie de n-GaN. Para la potencia de salida de 270, 300 y 320 W, la velocidad de decapado no presentaba cambios con respecto a la potencia de 250 W y sólo se observó un decapado no homogéneo. Por lo que, los valores para los parámetros que conducen a un decapado uniforme en el RIE fueron 1) 250 W para la potencia de radiofrecuencia, un flujo de 20 sccm de argón y 10 sccm de Cl<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub> en una razón de 1:100 para la mezcla de gases Ar/Cl<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>. Para alcanzar una profundidad de decapado de 550 nm el proceso requirió un tiempo de 150 nm. Para delimitar el área de decapado o área expuesta al plasma, se utilizó una resina negativa que no fue resistente al plasma de iones reactivos. Por lo que se utilizó una mascarilla metálica cuadrada para cubrir un área de 96 mm<sup>2</sup> y sólo decapar una superficie cuadrada de 4mm x 4 mm en un extremo de la muestra (**Fig. 3.3.2.b**).

Los contactos metálicos se fabricaron con películas de Au/Ni depositadas con un equipo de evaporación UNIVEX 300-Leybol, cuyos espesores fueron de 10 nm para níquel (Ni) y de 40 nm para oro (Au). Se realizó un tratamiento térmico rápido de 5 minutos a una temperatura de 450°C bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener una respuesta óhmica de los contactos.

Para la heteroestructura p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (0002) crecida sobre Si(111), el contacto metálico en la capa frontal fue de Au/Ni con el mismo espesor y bajo el mismo tratamiento térmico descrito en el párrafo anterior para el caso de heteroestructuras sobre substratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el contacto posterior, se consideró un dispositivo vertical, ya que el substrato de Si(111) es un semiconductor, por lo que no fue necesario realizar un decapado asistido por plasma. Se depositaron 150 nm de aluminio (Al) en la parte posterior del Si(111) con un equipo de evaporación Edwards E306. En la **fig. 3.3.3** se ilustran cada una de las heteroestructuras y se describe la geometría y dimensiones del contacto frontal

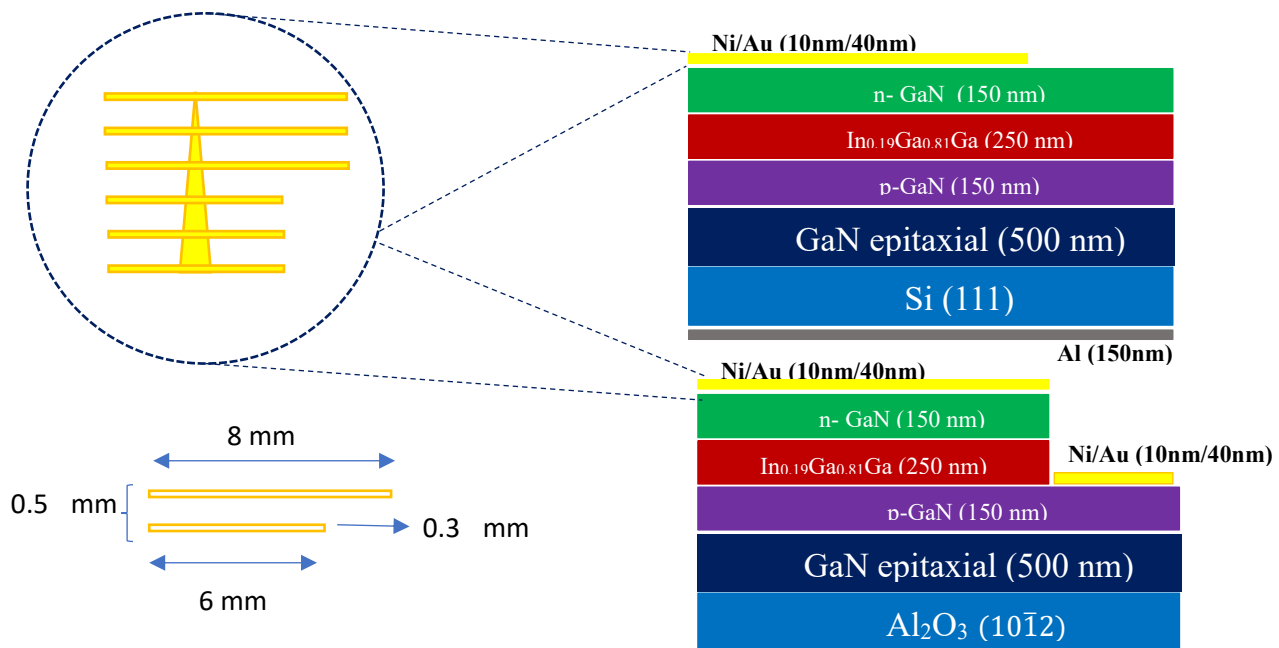


Figura 3.3.3. Esquema de dispositivos fabricados con heteroestructura GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/p-GaN en el plano (0002) sobre Si(111) y en el plano (1120) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1012).

La geometría del contacto superior fue seleccionada considerando la posibilidad de usar estos dispositivos como celdas solares en el rango apropiado del espectro solar. En este caso, la



región corresponde al ultravioleta ya que la capa activa de InGaN tiene una composición del indio del 19%, lo cual corresponde a un valor de 2.83 eV para el ancho de banda de prohibida. Para la heteroestructura sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 $\bar{1}$ 2) el área de la capa superior fue de 76 mm<sup>2</sup> y la cobertura del área por parte del contacto fue del 24%. Para la heteroestructura sobre Si(111), el área de la capa superior fue de 100 mm<sup>2</sup> y la cobertura del área fue del 18%.

# 4 Resultados y discusión

## 4.1 Difracción de rayos-X

En esta sección se presenta el análisis de la estructura cristalina mediante difracción de rayos-X con un equipo PANalytical X'Pert PRO MRD en una configuración Bragg-Brentano con un ánodo de Cu y con una longitud de onda de emisión de 1.54 Å, con la finalidad de mostrar la calidad cristalina y la composición de indio en capas de InGaN en los planos (0002) y (11 $\bar{2}$ 0) con distintas condiciones de crecimiento. En la **figura 4.1.1** se muestran dos difractogramas para comparar la calidad cristalina de GaN en el plano-c sobre Si (111) bajo distintas condiciones de crecimiento.

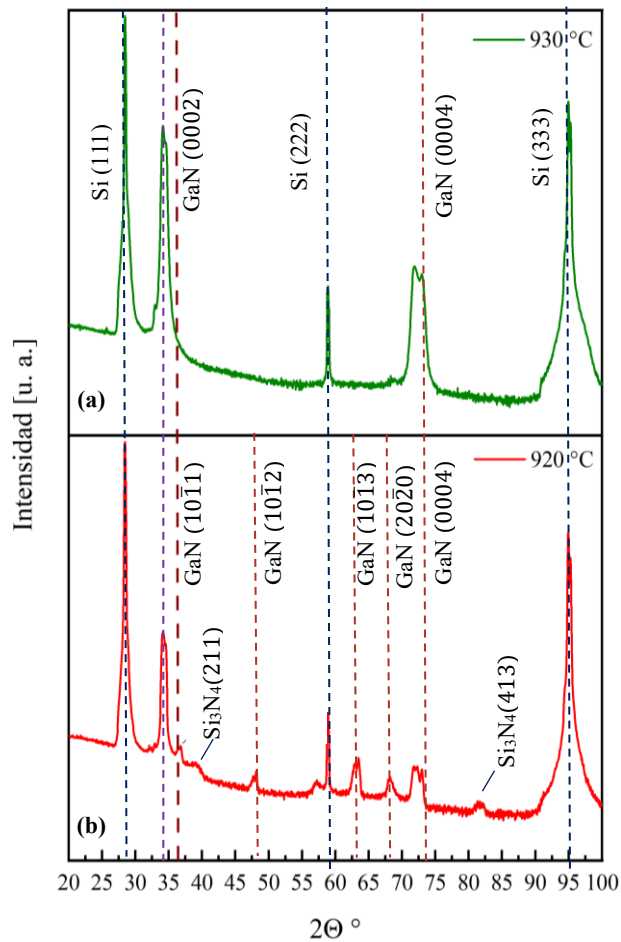


Figura 4.1.1. Espectros de rayos-X para GaN plano-c sobre sustrato de Si (111).

Se observa que a la temperatura de 930 °C se obtiene una película monocristalina, mientras que, para las temperaturas más bajas, las películas de GaN tienden a ser policristalinas. En la **figura 4.1.1.b** las difracciones de Bragg en 34.00°, 36.84°, 48.00°, 63.40°, 67.80° y 72.89° corresponden a los planos (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3), (20 $\bar{2}$ 0) y (0004) de GaN. Las difracciones de Bragg en 38.50° y 83.72° corresponden a fases de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). La finalidad de los centros de nucleación de AlN es evitar la formación de fases de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) por la reacción de los átomos de la superficie en el sustrato con los átomos de nitrógeno durante la descomposición del NH<sub>3</sub> a alta temperatura, por lo que a 930 °C no se observan indicios de formación de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se observa un material monocristalino.

Para crecer los centros de nucleación de AlN se ingresó a la cámara del reactor un pre-flujo de 4.27 μmol/min de TMAI por 60 segundos previo a un flujo de amoníaco de 1.60 mol/min, ya que se aumenta la relación N/III en la frontera del flujo laminar, de tal forma que aumenta la difusión de los átomos de aluminio y de nitrógeno hacia la superficie del sustrato de Si (111). En los difractogramas no se observó difracciones de Bragg de AlN, su espesor es de algunas unidades de nanómetros, lo cual lo hace transparente a los rayos-X.

En la **figura 4.1.2**, se muestran los espectros de difracción de rayos-X para las muestras S1985 y S1987 de InGaN/GaN (0002) sobre Si(111). La relación entre las difracciones a primer y segundo orden de GaN es de  $I_{0004}/I_{0002} = 0.07$ . Este valor exhibe una buena coalescencia de las islas o centros de nucleación de GaN y muestra una capa epitaxial con buena calidad cristalina, ya que la intensidad de la difracción de Bragg en 34.55° corresponde al plano (0002) y la dirección de crecimiento permanece sin cambios desde la capa buffer hacia la superficie a lo largo de 1 μm de espesor. Las difracciones de Bragg para InGaN (0002) se presenta en 34.20° para la muestra S1985 crecida a 670 °C y en 34.00° para la muestra S1987 crecida a 650 °C.

De acuerdo con la ley de Vegard, este corrimiento en la difracción de Bragg está asociado con dos composiciones distintas en la aleación de InGaN. La difracción de Bragg en 34.20° le corresponde una composición de indio del 13% y la difracción de Bragg en 34.00° le corresponde un 17% de indio.

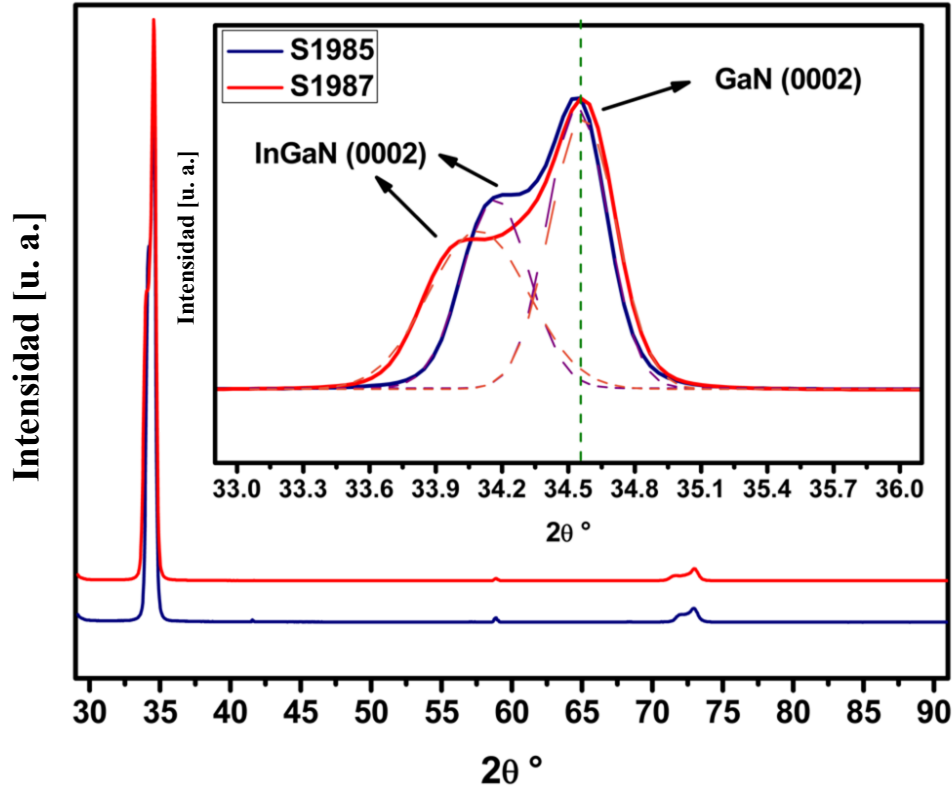


Figura 4.1.2. Espectros de rayos-X para InGaN/GaN (0002) sobre Si(111).

Con base en el modelo de soluciones regulares desarrollado en la **sección 3.1**, estas composiciones son alcanzables para el intervalo de temperatura de 600 a 700 °C. No se observan inclusiones de indio en los difractogramas de las **figuras 4.1.2 y 4.1.3**. Dado que el espesor de la capa de InGaN en ambas muestras fue de 250 nm, las capas están totalmente relajadas en la dirección de crecimiento con una deformación del 0.85% para la muestra S1985 y del 1.62% para la muestra S1987 con base en una comparación de la diferencia en las constantes de red entre  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y GaN. Se muestra que una diferencia de 20 °C en la temperatura de crecimiento conduce a un corrimiento de 0.20° una diferencia en composición del 4%. No obstante, esta diferencia en composición se debe contrastar con mediciones de espectroscopía Raman para asegurar la suposición en el párrafo anterior sobre el estado de deformación de las capas de InGaN.

Por otro lado, en la **figura 4.1.3** se muestran los espectros de difracción de rayos-X para las muestras S2006 y S2008 de InGaN/GaN ( $11\bar{2}0$ ) crecido sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ). Las

difracciones de Bragg en  $52.54^\circ$  y  $57.71^\circ$  corresponden al substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10\bar{1}2$ ) y a la capa de GaN ( $11\bar{2}0$ ), respectivamente. Ambas muestras presentaron difracciones de Bragg para InGaN ( $11\bar{2}0$ ) en  $57.00^\circ$  y  $57.32^\circ$ , la muestra S2006 se creció a  $670^\circ\text{C}$  y la muestra S2008 a  $650^\circ\text{C}$ . De acuerdo con la ley de Vegard, las composiciones de indio en ambos casos son las mismas y no se observan inclusiones de indio. Sin embargo, el difractograma muestra dos composiciones de indio para cada muestra en los 250 nm de espesor de la capa de InGaN, las composiciones son del 11% para el máximo de intensidad en  $57.00^\circ$  y del 6% para el máximo de intensidad en  $57.32^\circ$ .

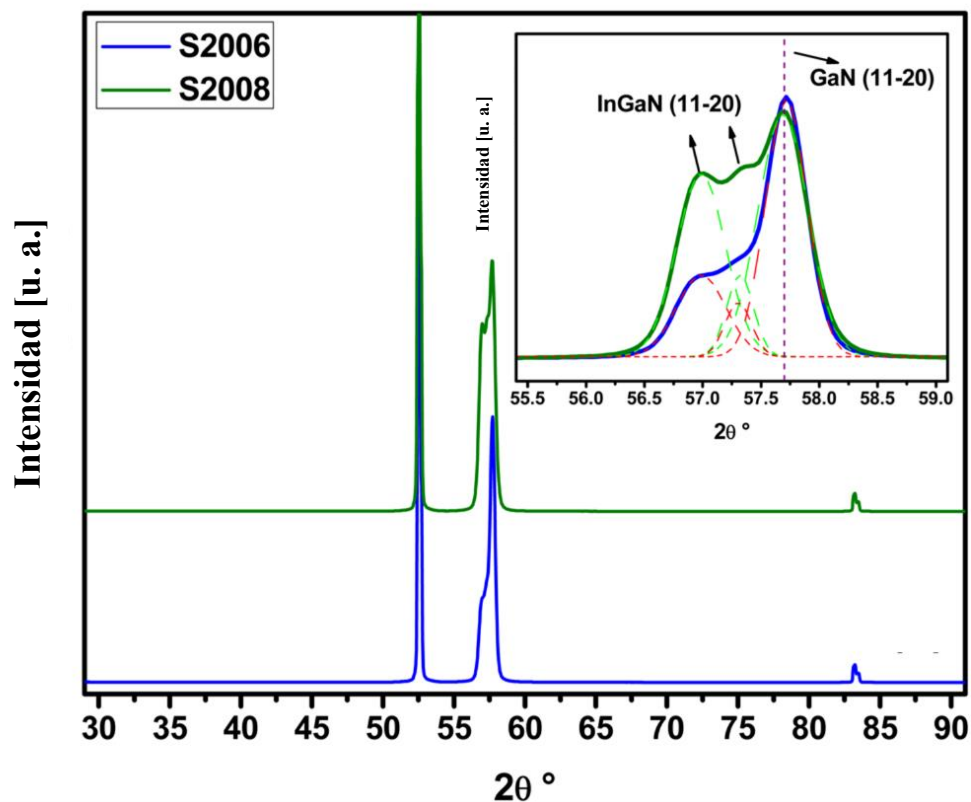


Figura 4.1.3. Espectros de rayos-X para InGaN/GaN ( $11\bar{2}0$ ) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ).

Con base en el modelo de soluciones regulares, las condiciones de crecimiento permiten el crecimiento de capas de InGaN fuera de la región de la descomposición espinodal para  $650^\circ$  y  $670^\circ\text{C}$ . No obstante, el apilamiento atómico en el caso del InGaN en el plano-a es distinto. En el plano-a se tiene una combinación de átomos de galio y nitrógeno, por lo que el estado de deformación es distinto al plano-c donde sólo se tienen átomos de un solo tipo. Se requiere contrastar con otras técnicas de caracterización para identificar si las composiciones de indio

en este caso corresponden a dos capas bien definidas o a un gradiente de concentración como resultado del distinto apilamiento atómico.

Si bien, las mediciones de rayos-X son de resolución estándar, es posible estimar el orden de magnitud de dislocaciones de tornillo y de borde por unidad de área con el valor del ancho medio de la difracción de Bragg (**tabla 4.1.1**). La densidad total de dislocaciones es menor a  $10^{10}/\text{cm}^2$ , esto es el resultado del desajuste de red de 2 - 3% entre InGaN y GaN para composiciones de indio menores al 20%.

Muestra	FWHM (°)	D tornillo /cm <sup>2</sup> (10 <sup>9</sup> )	D borde /cm <sup>2</sup> (10 <sup>9</sup> )	x indio	% deformación
S1985	0.30	-	1.13	0.13	0.85
S1987	0.45	-	2.55	0.17	1.62
S2006	0.42/0.22	2.22/0.61	5.84/1.60	0.11/0.06	1.14/0.65
S2008	0.43/0.23	2.33/0.66	6.12/1.75	0.11/0.06	1.14/0.65

Tabla 4.1.1. Densidad de dislocaciones para el plano (0002) (fuera del plano) y para el plano (11 $\bar{2}$ 0) (fuera y sobre el plano). Composición de indio en la capa InGaN calculada con base en la Ley de Vegard. El porcentaje de deformación se calculó usando los parámetros de red de una red hexagonal, c y a, para InGaN y GaN.

Con base en lo anterior y de acuerdo con las condiciones de crecimiento, la capa InGaN en las cuatro muestras (S1985, S1987, S2006 y S2008) está libre de esfuerzos en la dirección de crecimiento y se encuentra totalmente relajada en dicha dirección, ya que el espesor de dicha capa es de 250 nm. Además, para medir la eficiencia de incorporación de indio desde la fase gaseosa a la fase sólida, se tiene que [53]:

$$v = \left[ \frac{TMGa}{TMIN} \right]_{fase\ gaseosa} \cdot \left[ \frac{MIn}{MGa} \right]_{capa\ InGaN} \quad (4.1.1)$$

En el caso de las muestras S1985 y S1987, la incorporación de indio incrementó 0.01 como resultado de un decremento en la temperatura de crecimiento de 20 °C y un aumento en la relación  $\frac{TMin}{(TMin+TMGa)}$  de 0.058. Se experimentó con una diferencia del 4% en el flujo de amoníaco como único gas portador, esta diferencia no contribuye en la incorporación de indio,

la incorporación de indio sólo es el resultado de la relación entre los compuestos TMI<sub>n</sub> y TMGa, la temperatura y la presión de crecimiento.

Para las muestras S2006 y S2008, con una relación  $\frac{TMIn}{(TMIn+TMGa)} = 0.505$  y un cambio de mezcla de gases de arrastre de H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=1:2 slm a 0:3.21 slm, la eficiencia de incorporación de indio en ambas muestras fue de 0.12. La presencia de dos composiciones de indio en las capas InGaN S2006 y S2008 no sólo es una consecuencia de su espesor, también depende de la densidad planar, así como del apilamiento atómico en el plano (11 $\bar{2}$ 0).

Por medio de difracción de rayos-X se concluye que las capas de InGaN (0002) tienen una composición de indio homogénea. Por otro lado, las capas de InGaN (11 $\bar{2}$ 0) exhiben dos composiciones de indio distintas, en la siguiente sección se presenta un análisis de la morfología superficial para mostrar si las capas de InGaN en el plano-a presentan un gradiente de composición de indio o si las difracciones de Bragg corresponden al crecimiento de dos capas con distinta composición de indio.

## 4.2 Microscopía de fuerza atómica

En esta sección se presenta un análisis de la morfología superficial utilizando micrografías de superficie por microscopía de fuerza atómica para exhibir el crecimiento del tipo Stranski-Krastanov crecimiento 3D-2D de capas de InGaN en los planos (0002) y (11 $\bar{2}$ 0). Para caracterizar la morfología superficial se midió la rugosidad media cuadrática (RMS) la cual es una medida de la variación de la rugosidad o altura de las islas de un crecimiento epitaxial en un área determinada, y la rugosidad promedio superficial (Ra), que corresponde a la media aritmética de la rugosidad.

En la **Figura 4.2.1** se muestran las superficies de dos capas de InGaN. Para la muestra S1987 (**fig. 4.2.1a**), la dispersión de la medida de las alturas de las islas con respecto a su valor medio fue de 95.2 nm (rugosidad media cuadrática) y la rugosidad promedio superficial fue de 75.7 nm. Además, la densidad de islas por unidad de área fue de 1.4/ $\mu\text{m}^2$ . Los resultados por

difracción de rayos-X muestran capas de GaN e InGaN monocristalinas. Por lo que, los valores para la rugosidad media cuadrática y para la densidad de islas por unidad de área corresponden a un crecimiento 3D-2D con una buena coalescencia de islas en los substratos de Si(111) como resultado del crecimiento previo de centros de nucleación de AlN.

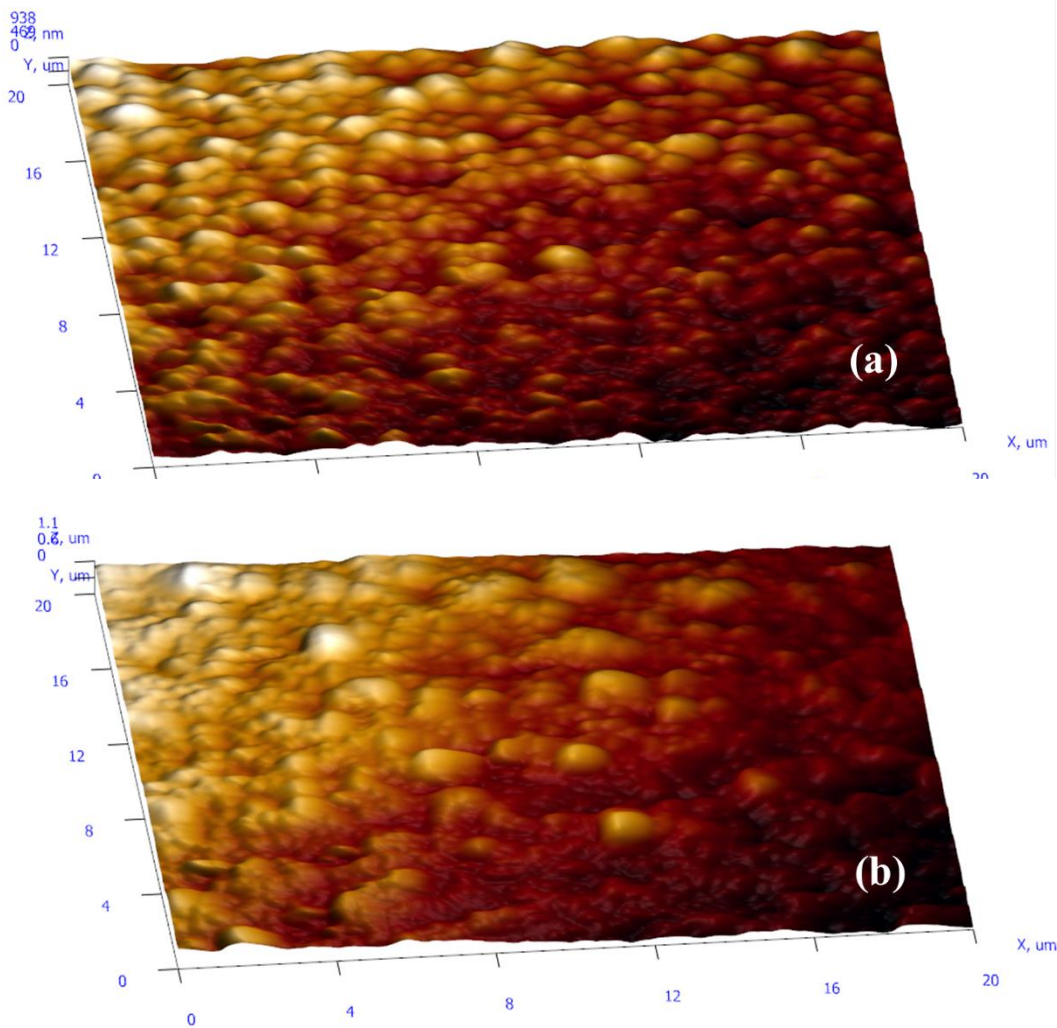


Figura 4.2.1. Micrografías de la superficie de InGaN ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ). a) InGaN (0002) S1987, b) InGaN ( $11\bar{2}0$ ) S2006.

Para la muestra S2006 la rugosidad media cuadrática y la rugosidad promedio superficial fueron de 77.8 nm y 61.2 nm, respectivamente (**Fig. 4.2.1b**). La densidad de islas fue de



$2.3/\mu\text{m}^2$ , lo cual muestra que para InGaN ( $11\bar{2}0$ ), su base es más corta que en el caso de InGaN (0002), como consecuencia del apilamiento atómico. Para InGaN (0002), el apilamiento consiste en la secuencia de un plano formado solo con átomos de nitrógeno y otro plano solo con átomos de indio y/o galio. Para InGaN ( $11\bar{2}0$ ), el apilamiento consiste en una secuencia de planos que contienen átomos de nitrógeno, galio e indio.

En el modelo de coalescencia de islas, los centros de nucleación se pueden considerar como semiesferas. Por lo que, un área de  $1 \mu\text{m}^2$  se le asocia un radio de 564 nm aproximadamente. Con base en la densidad de islas por unidad de área, se puede estimar el radio de los centros de nucleación. Para la muestra S1987, el radio promedio de los centros de nucleación fue de 417 nm mientras que para la muestra S2006 fue de 248 nm. Además, dado que el crecimiento epitaxial, no se puede asociar el concepto de tamaño de grano. En este caso, se relaciona la rugosidad media superficial con el radio promedio de los centros de nucleación,

$$\frac{\text{Rugosidad media superficial}}{\text{Radio promedio de centros de nucleación}} < 0.01 \quad (4.2.1)$$

Donde el valor ideal debe ser cercano a cero para crecimiento en 2D. Para la muestra S1987, el valor de esta relación es de 0.18 y para la muestra S2006 es de 0.24. Por lo tanto, para capas de InGaN(0002) se comprueba un crecimiento epitaxial por los difractogramas y por microscopía de fuerza atómica. Para capas de InGaN plano-a también se exhibe un crecimiento epitaxial y domina el crecimiento 3D sobre el 2D, como resultado del apilamiento atómico, esto es, en capas de InGaN ( $11\bar{2}0$ ). Este crecimiento se relaciona con el posible gradiente de composición de indio observado en los difractogramas de la sección anterior. En la siguiente sección se presenta el análisis de la composición de indio por espectroscopia Raman para contrastar los resultados obtenidos por difracción de rayos-X.

## 4.3 Espectroscopía Raman

Por medio de espectroscopía Raman se analizó la composición de indio en capas de InGaN en los planos (0002) y (11 $\bar{2}$ 0) con base en el corrimiento en frecuencia del modo fonónico  $A_1(\text{LO})$ . Las mediciones se realizaron a una temperatura de 20 °C con un equipo RAMAN INTEGRA Spectra de NT-MDT equipado con dos láseres, uno verde con una longitud de onda de 532 nm (2.33 eV) y otro azul con una longitud de onda de 462 nm (2.68 eV). El tiempo de exposición fue de 60 segundos y los espectros se registraron con un objetivo de 100x y un detector CCD a una temperatura de 238 K.

En las cuatro muestras se presenta un corrimiento en frecuencia del modo fonónico  $A_1(\text{LO})$ , que no necesariamente está relacionado con una composición de indio distinta (**fig. 4.3.2 y 4.3.3**). En los cuatro casos, el espesor de las capas es de 250 nm por lo que están totalmente relajadas en la dirección de crecimiento. Por lo que, el corrimiento en frecuencia medido  $\Delta\omega_{exp} = \Delta\omega_{exp}(x, T, h\nu)$  es función de [59,114]:

- 1) la composición de indio en la aleación  $x$
- 2) la temperatura de la muestra  $y$
- 3) la energía de excitación  $h\nu$ .

De tal manera que:

$$\begin{aligned}\Delta\omega_{t\acute{e}orico}(x, 20^\circ\text{C}) &= A_1(\text{LO})_{\text{InGaN}}(x, 20^\circ\text{C}) - A_1(\text{LO})_{\text{GaN}}(x, 20^\circ\text{C}) \\ \Delta\omega_{t\acute{e}orico}(x, 20^\circ\text{C}) &= -149x\end{aligned}\tag{4.3.1}$$

Ahora, cuando la energía de excitación es cercana a la energía del borde de absorción del material, es posible un corrimiento en frecuencia debido a un cambio en la energía de excitación de los modos vibracionales. En este caso, el utilizar un láser de 2.68 eV implica un corrimiento en frecuencia en el modo vibracional  $A_1(\text{LO})$  [54]. Por lo que, el valor esperado del corrimiento en frecuencia del modo fonónico  $A_1(\text{LO})$  para una composición de indio  $x$ , está dado por:

$$\left. \frac{d\omega}{dE_{\text{InGaN}}}\right|_x = \frac{-149}{4.17 + 2.86x} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{eV}} \quad (4.3.2)$$

De tal forma que, si la energía de excitación de la sonda se cambia de 2.33 eV a 2.68 eV, el modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) presenta un corrimiento a menores frecuencias. Para  $x \leq 0.20$ , este corrimiento es menor o igual a 15 cm<sup>-1</sup> para un cambio de 0.34 eV en la energía de excitación. En la **fig.4.3.1** se muestra el corrimiento en frecuencia del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) por cada eV de variación en la energía de excitación como función de la composición de indio. Para una composición de  $x = 0.20$  el corrimiento en frecuencia es aproximadamente de 31 cm<sup>-1</sup> para un cambio en la energía de excitación de 1 eV.

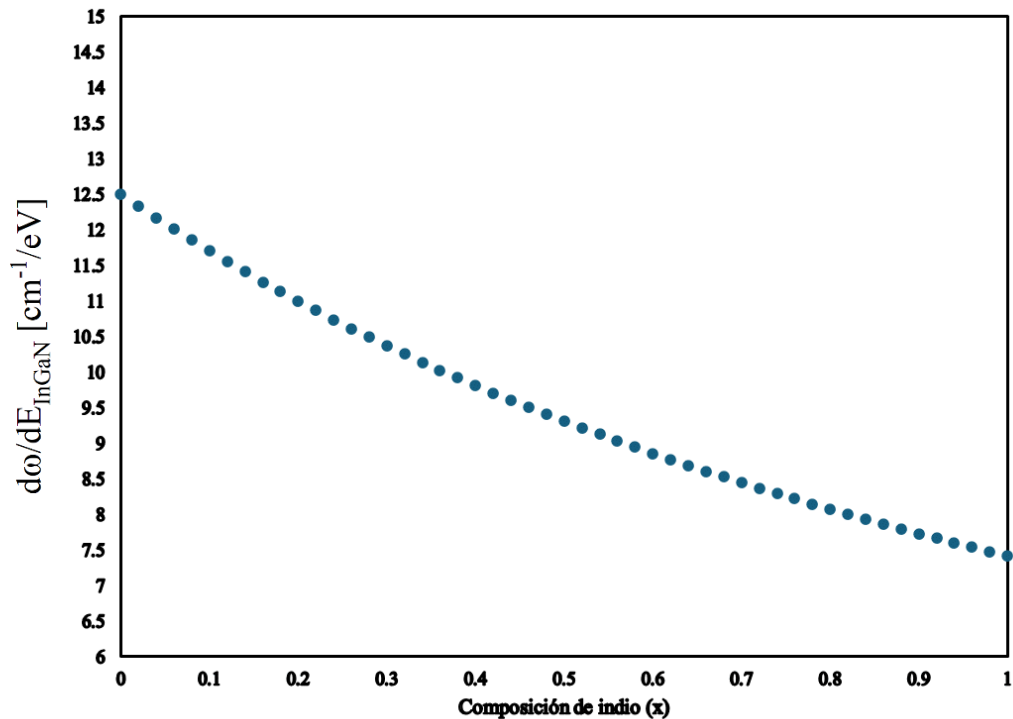


Figura 4.3.1. Corrimiento en frecuencia del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) como función de la composición de indio y por unidad de eV de la fuente de excitación.

En la **figura 4.3.2** se muestran los espectros Raman de 2 muestras de InGaN plano-c para dos láseres distintos como fuente de energía de excitación Raman. En ambas muestras, S1985 y S1987, se observó la respuesta de excitación del modo longitudinal óptico A<sub>1</sub>. El modo fonónico de 520cm<sup>-1</sup> en los cuatro espectros corresponde al substrato de silicio.

Como se puede observar en el espectro Raman, el modo de vibración del silicio se define con mayor intensidad para el caso del láser verde. Esto es el resultado de un volumen de interacción distinto, en el caso del láser verde el volumen de interacción es mayor, mientras que, para el caso de láser azul, el análisis es cercano a la superficie, es decir, un volumen de interacción menor. El modo  $E_2$  no se detectó en las muestras de InGaN plano-c. el modo fonónico a la izquierda de  $A_1(\text{LO})$  está asociado a desorden en la aleación [68].

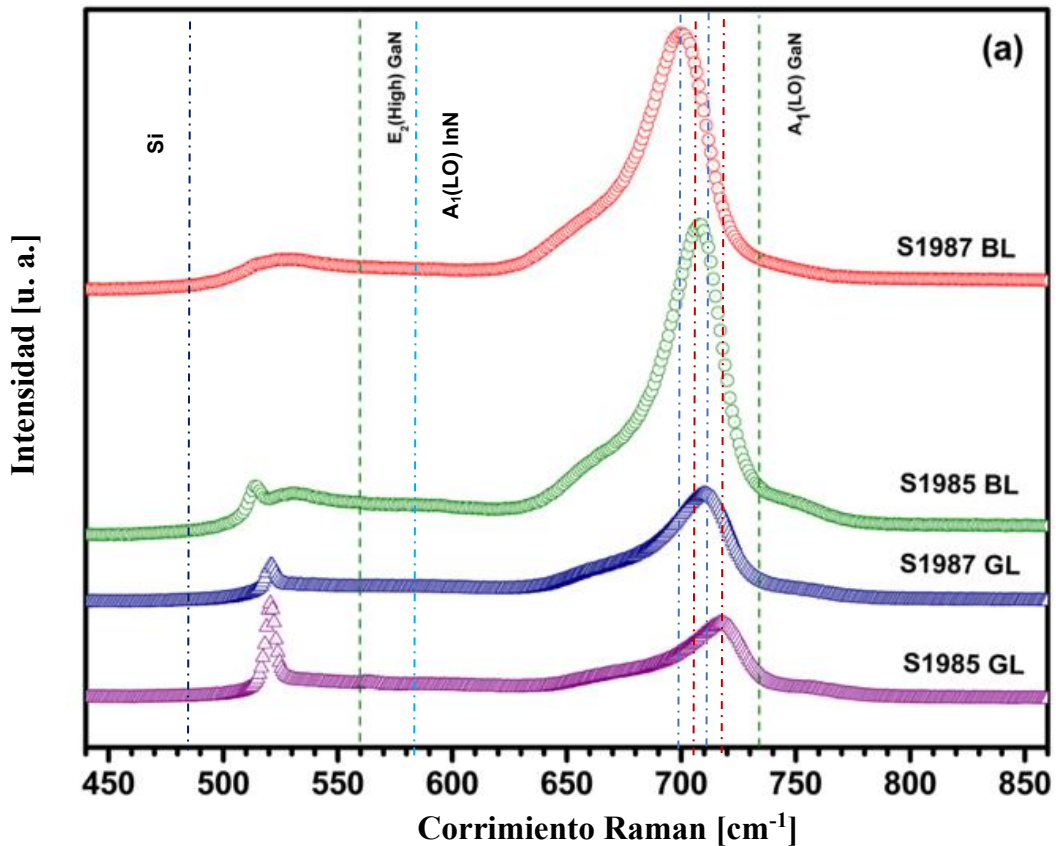


Figura 4.3.2. Espectros Raman de InGaN polar (0002) para dos energías de excitación, 2.33 eV (láser verde) y 2.68 (láser azul).

Los valores para los modos  $A_1(\text{LO})$  medidos en InN y GaN volumétrico a 20 °C y para una energía de excitación de 3.82 eV son  $A_1(\text{LO})_{\text{InN}}=586 \text{ cm}^{-1}$  y de  $A_1(\text{LO})_{\text{GaN}}=734 \text{ cm}^{-1}$  [67]. Los resultados de difracción de rayos-X exhibieron una composición de indio del 13% y 17% para las muestras S1985 y S1987 respectivamente. En la **tabla 4.3.1** se compara la composición de indio calculada por el corrimiento del modo fonónico  $A_1(\text{LO})$  con la composición obtenida por difracción de rayos-X. La composición de indio estimada por espectroscopía Raman con el

láser verde difiere en un 0.05% con la estimación por difracción de rayos-X para la muestra S1987. Con respecto a la muestra S1985, no hay diferencia en la estimación de la composición de indio.

Además, el corrimiento en frecuencia experimental  $\Delta\omega_{exp}$  para InGaN plano-c usando la energía de excitación de 2.33 eV concuerda con el valor  $\Delta\omega_{teórico}$  obtenido por difracción de rayos X. Ahora,  $\left| \frac{\Delta\omega_{exp} - \Delta\omega_{teórico}}{\Delta\omega_{teórico}} \right|$  es igual a 0.03 y 0.07 para S1985 y S1987, respectivamente. Mientras que  $\Delta\omega_{exp}$  medido con 2.68 eV, presenta un corrimiento a la izquierda de 9.25  $\text{cm}^{-1}$  y 10  $\text{cm}^{-1}$  [114].

E. excitación Raman [eV]	$A_1(\text{LO}) \text{ cm}^{-1}$		Indio (x)		Indio (x) por rayos-X	% de diferencia de composición de indio entre mediciones con láser de 2.33 eV y con rayos-X
	2.68	2.33	2.68	2.33		
<b>S1985</b>	704.46	714.01	0.19	0.13	0.13	0%
<b>S1987</b>	696.51	707.01	0.25	0.18	0.17	5%

Tabla 4.3.1 Comparación de la composición de indio en la capa de InGaN para las muestras S1985 y S1987 calculada por mediciones de espectroscopía Raman y por difracción de rayos-X.

En el caso de las muestras S1985 y S1987, los difractogramas sólo exhiben una difracción de Bragg asociada con InGaN. Por lo que, para InGaN (0002), este corrimiento a la izquierda es atribuido al cambio de energía de excitación dado por la ec. (4.3.2). El volumen monitoreado con 2.68 eV es cercano a la superficie, de tal manera que S1985 y S1987 no presentan un gradiente de composición de indio.

En la **figura 4.3.3** se muestran los espectros Raman de 2 muestras, S2006 y S2008, de InGaN plano-a para dos láseres distintos como fuente de energía de excitación Raman. En este caso, también se observó la respuesta de excitación del modo longitudinal óptico  $A_1$ . El modo fonónico a la izquierda de  $A_1(\text{LO})$  corresponde al substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la **tabla 4.3.2** se comparan los valores del modo fonónico  $A_1(\text{LO})$  obtenidos por mediciones Raman con los valores obtenidos por difracción de rayos-X para las muestras S2006 y S2008.

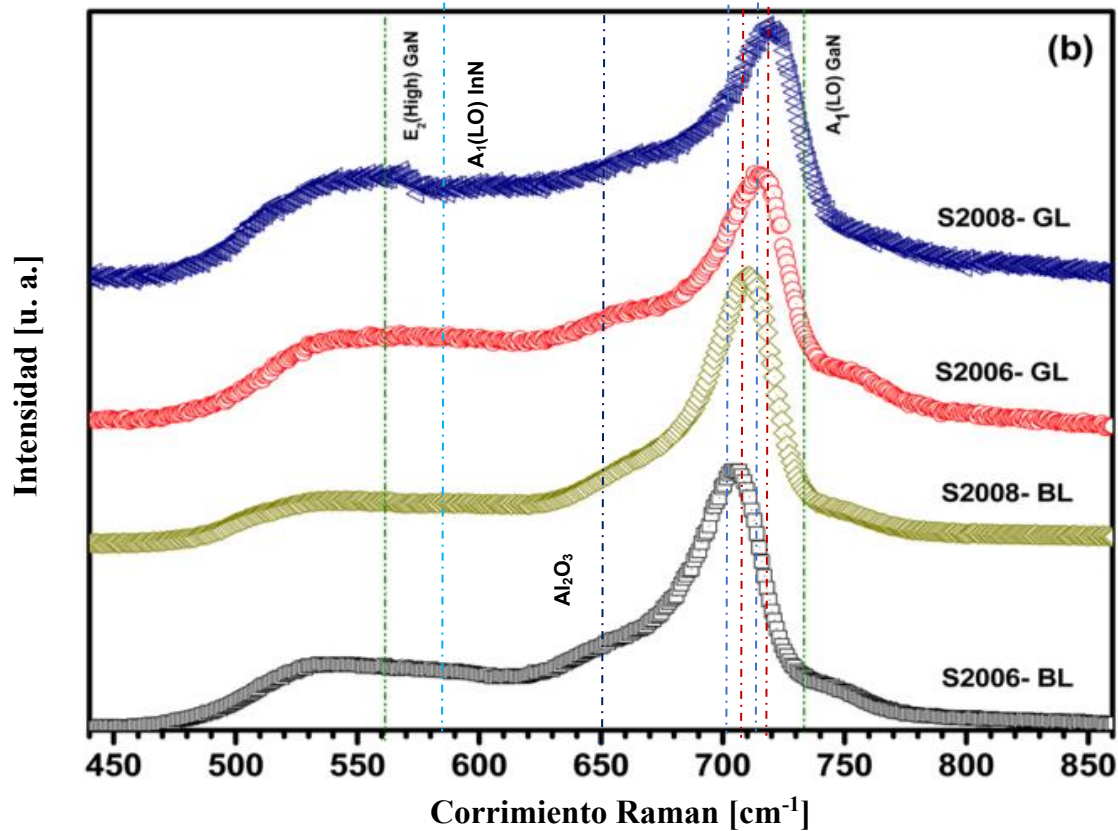


Figura 4.3.3. Espectros Raman de InGaN (11 $\bar{2}$ 0) para dos energías de excitación, 2.33 eV (láser verde) y 2.68 (láser azul).

La composición de indio estimada por espectroscopía Raman con el láser verde difiere en un 18% y en un 9% con la estimación por difracción de rayos-X para las muestras S2006 y S2008, respectivamente. No se observa una composición de indio del 6% por mediciones de espectroscopía Raman, esta composición se asocia a una región cercana a interfaz con GaN.

E. excitación Raman [eV]	A <sub>1</sub> (LO) cm <sup>-1</sup>		Indio (x)		Indio (x) por rayos-X	% de diferencia entre mediciones con láser de 2.33 eV y con rayos-X
	2.68	2.33	2.68	2.33		
S2006	704.67	715.46	0.20	0.13	0.11/0.06	18%
S2008	710.85	718.57	0.16	0.10	0.11/0.06	9%

Tabla 4.3.2 Comparación de la composición de indio en la capa de InGaN para las muestras S2006 y S2008 calculada por mediciones de espectroscopía Raman y por difracción de rayos-X.

En el caso de InGaN plano-a, para una energía de excitación de 2.33 eV, se tiene  $\left| \frac{\Delta\omega_{exp} - \Delta\omega_{teórico}}{\Delta\omega_{teórico}} \right|$  es igual a 0.13 y 0.06 para S2006 y S2008, respectivamente. Para 2.68 eV como energía de excitación, el corrimiento en frecuencia hacia la izquierda fue de 10.79 cm<sup>-1</sup> y 7.72 cm<sup>-1</sup>, y se asocian con una fracción molar de indio de 0.20 y 0.16, respectivamente.

Por otro lado, el corrimiento a la izquierda para InGaN (11 $\bar{2}$ 0) presenta dos contribuciones, una debido al cambio en la energía de excitación dada por **ec. (4.3.2)** y la otra, debido a la presencia de un gradiente de composición de indio. En efecto, las dos difracciones de Bragg en el espectro de rayos X para S2006 y S2008 están asociadas con este gradiente de composición [114].

En la **Tabla 4.3.3** se presenta un resumen de las estimaciones de la composición de indio por espectroscopía Raman, se muestra el corrimiento en frecuencia teórico esperado debido al cambio en la energía de excitación Raman y el corrimiento experimental a partir del cual se calculó la composición de indio en cada muestra.

Muestra	$\Delta\omega_{teórico}$	$\Delta\omega_{exp}$		Indio (x)	
<b>E. excitación Raman [eV]</b>		2.68 eV	2.33 eV	2.68 eV	2.33 eV
<b>S1985</b>	19.37	29.24	19.99	0.19	0.13
<b>S1987</b>	25.33	37.49	26.99	0.25	0.18
<b>S2006</b>	16.39/8.94	29.33	18.54	0.20	0.13
<b>S2008</b>	16.39/8.94	23.15	15.43	0.16	0.10

Tabla 4.3.3. Valores teóricos y experimentales de  $\Delta\omega = A_1(\text{LO})_{\text{InGaN}} - A_1(\text{LO})_{\text{GaN}}$  para dos energías de excitación, 2.68 eV (láser azul) y 2.33 eV (láser verde).

Las micrografías por AFM para capas no polares de InGaN muestran que la base de las islas es más corta que la base de las islas que corresponden a capas polares de InGaN (crecimiento 2D-3D). Esto es una consecuencia de que los átomos de indio, galio y nitrógeno estén sobre un mismo plano. En ese sentido, los átomos de galio y nitrógeno empujan los átomos de indio hacia la superficie y, en lugar de presentar la formación de aglomerados o gotas de indio, esto conduce a un gradiente de composición de indio, desde 0.11 hasta 0.20 cerca de la superficie [114].

## 4.4 Perfilometría y decapado asistido por plasma

En esta sección se presenta el análisis y resultados del proceso de decapado asistido por plasma descrito en el capítulo anterior.

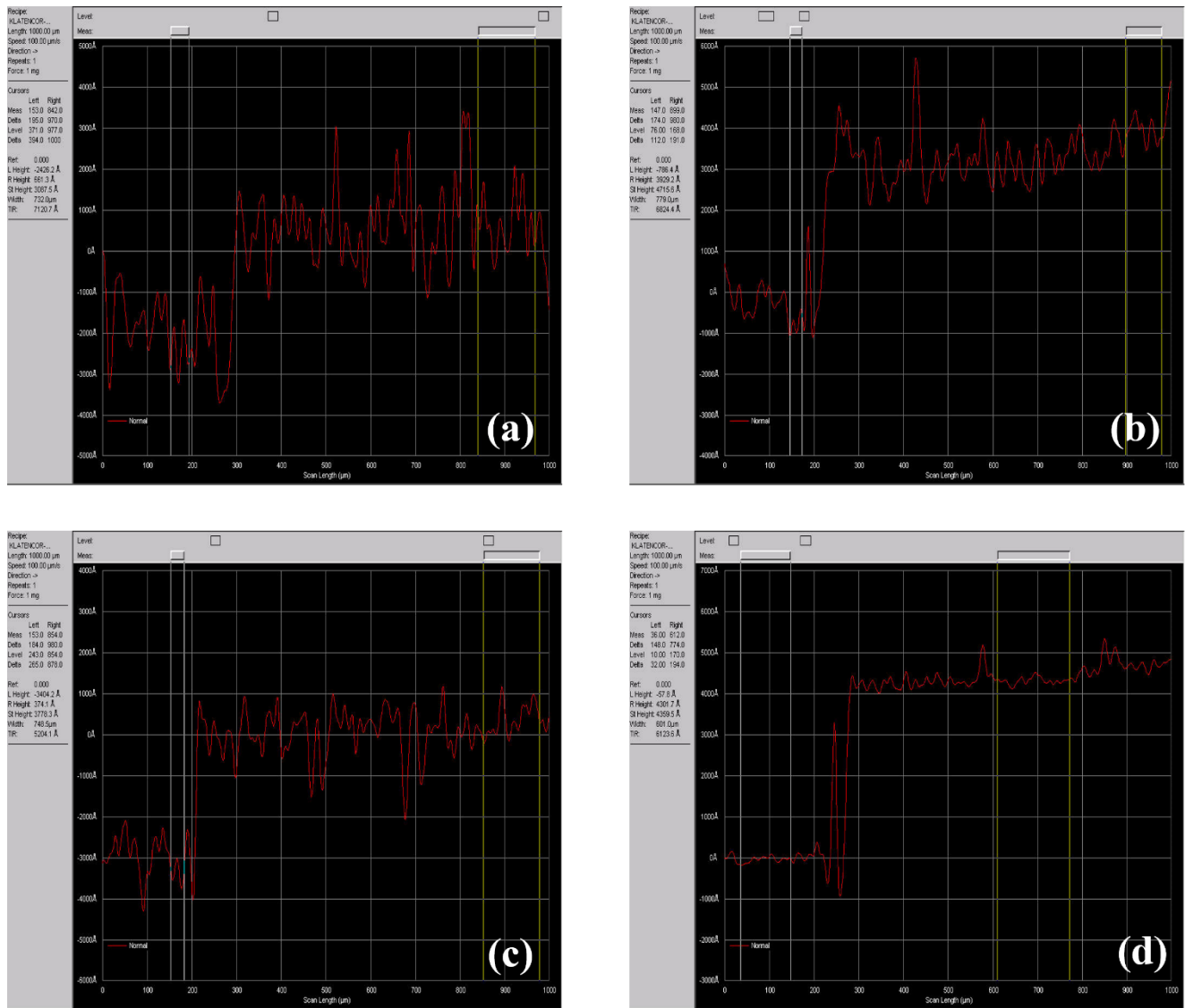


Figura 4.4.3. Condiciones de operación del RIE. RF a) 320 W, b) 300 W, c) 250 W s/difusor. d) 250 W c/difusor. Se obtuvo un escalón de área 1mm<sup>2</sup> y con una profundidad alrededor de 500 nm con un tiempo de 150 min.



Los resultados del decapado asistido por plasma en el sistema RIE se analizaron midiendo la profundidad de decapado con un perfilómetro. Los experimentos mostraron que la velocidad de decapado es proporcional a la potencia RF [38]. El sistema RIE utilizado en el laboratorio no contaba con un control del flujo del plasma, por lo que las primeras muestras exhibían un perfil de decapado no regular y no definido (**figura 4.4.3. a y b**). Por lo que, se instaló un difusor a la salida del gas ionizado para direccionar el plasma a una región cercana a las muestras. Estos cambios en el sistema RIE y un decremento de 320 a 250 W en la potencia de salida en el sistema RIE conduce a un decapado bien definido (**figura 4.4.3.d**.)

Lin et al. [38] reportan una rapidez de decapado de 10 nm/min para una potencia de 250W con un plasma de  $\text{SiCl}_4$  y una presión de 20 mTorr. La presión que se utilizó en este trabajo fue de 100 mTorr, un nivel de vacío 5 veces menor que permitió alcanzar a una velocidad de decapado de 3.3 nm/min. Por lo que, para decapar 550 nm de las capas n-GaN, InGaN y p-GaN el proceso de decapado en el sistema tuvo una duración de 150 minutos.

Con base en las mejores condiciones para el crecimiento epitaxial por MOCVD se fabricaron 2 dispositivos con la capa de InGaN (0002) sobre Si(111) y 2 dispositivos con la capa de InGaN ( $11\bar{2}0$ ) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10\bar{1}2$ ) para analizar su característica J – V.

## 4.5 Curva J-V de la heteroestructura p-GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /n-GaN

En esta sección se presenta el análisis de 4 dispositivos de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  basados en la heteroestructura p-GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /n-GaN, la capa de InGaN fue crecida en el plano (0002) (D1, D2) y en el plano ( $11\bar{2}0$ ) (D3, D4). La concentración de indio en la aleación ternaria fue de  $x = 0.19$  para los dispositivos fabricados sobre Si(111) y de  $x = 0.11$  para los dispositivos fabricados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10\bar{1}2$ ). En la **tabla 4.5.1** se muestran los parámetros físicos relevantes para el análisis de las curvas J – V de los dispositivos.

Heteroestructura		Concentración de portadores tipo n en la capa de GaN [cm <sup>-3</sup> ]	Concentración de portadores tipo p en la capa de GaN [cm <sup>-3</sup> ]	Concentración de portadores tipo n en la capa de InGaN [cm <sup>-3</sup> ]
<b>D1</b>	Si(111)/GaN/p-GaN/In <sub>0.19</sub> Ga <sub>0.81</sub> N/n-GaN	$8.6 \times 10^{16}$	$6.9 \times 10^{18}$	
<b>D2</b>		$8.4 \times 10^{16}$	$6.9 \times 10^{18}$	$3.2 \times 10^{18}$
<b>D3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2)/p-GaN/In <sub>0.11</sub> Ga <sub>0.89</sub> N/n-GaN	$9.3 \times 10^{16}$	$6.3 \times 10^{18}$	
<b>D4</b>		$8.8 \times 10^{16}$	$6.3 \times 10^{18}$	

Tabla 4.5.1. Valores de concentración de portadores en las capas de n-GaN, de p-GaN y de la concentración de impurezas no intencionales en la capa de InGaN.

La curva característica  $J - V$  para los 4 dispositivos se analizó en un intervalo de -2.00 a 2.00 V con pasos de 0.04 V. Los dispositivos D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se fabricaron sobre Si (111) y son diodos verticales. Exhiben una década de diferencia entre las magnitudes de la corriente de saturación y la corriente de fuga (**fig 4.5.1**). Para el dispositivo D<sub>1</sub> el voltaje de umbral fue de  $V = 1.65 V$  y la densidad de corriente de saturación de  $J = 0.657 \text{ mA/cm}^2$ . Para el dispositivo D<sub>2</sub> los valores de voltaje de umbral y de la densidad de corriente fueron de  $V = 1.68 V$  y de  $J = 0.109 \text{ mA/cm}^2$ . El valor teórico para el voltaje de umbral en estos dispositivos es de  $V = 1.67 V$ , la diferencia de este valor con respecto a los valores obtenidos experimentalmente es menor al 2% en ambos casos. La densidad de corriente de fuga para el dispositivo D<sub>1</sub> fue de  $J_0 = 0.013 \text{ mA/cm}^2$  y para el dispositivo D<sub>2</sub> de  $J_0 = 0.045 \text{ mA/cm}^2$ .

Por otro lado, los dispositivos D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> se fabricaron sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 2) y son diodos semi verticales, como resultado del decapado asistido por plasma para la fabricación del contacto posterior. La diferencia entre la corriente de saturación y la corriente de fuga es de  $\Delta J = J_0 - J_s = 8.04 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$  y de  $\Delta J = 3.94 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$  respectivamente, no hay una diferencia en al menos un orden de magnitud entre la corriente de fuga y la corriente de saturación (**fig 4.5.1**).

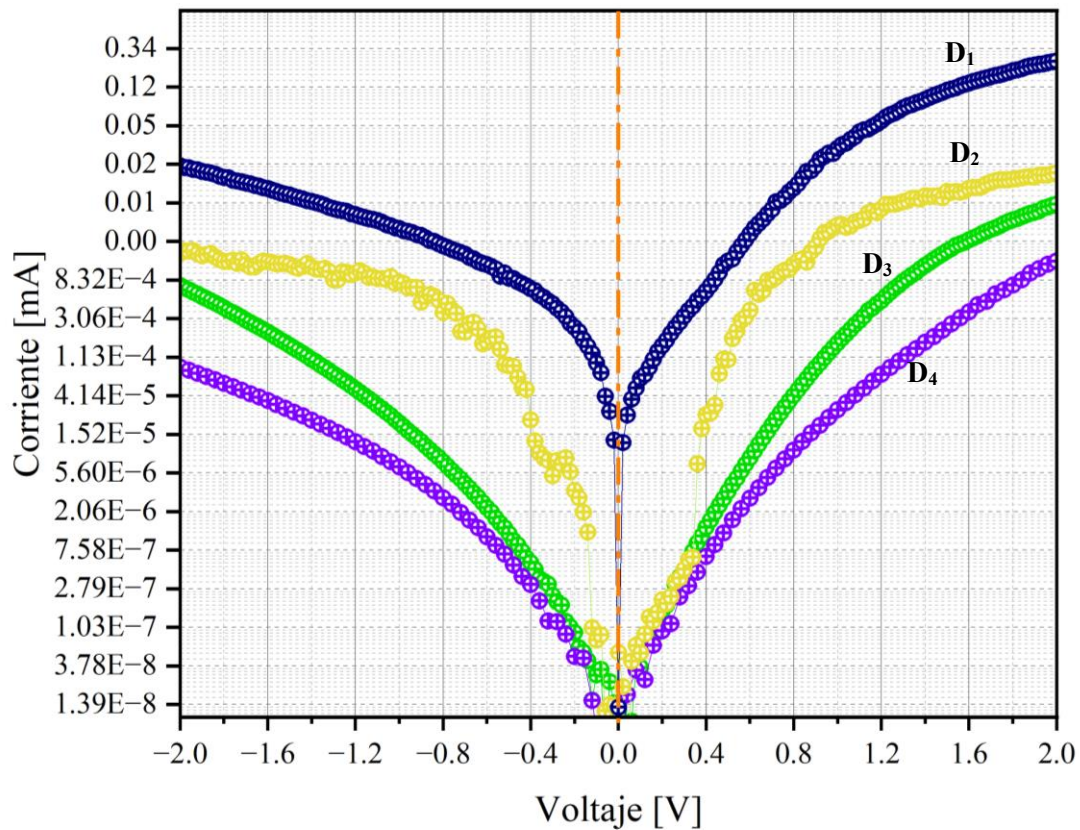


Figura 4.5.1. Curva semi logarítmica I – V de dispositivos basados en InGaN/GaN: D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN. D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> con la heteroestructura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2)/p-GaN/In<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N/n-GaN.

Para analizar los mecanismos de transporte y calcular el factor de idealidad, se realizó un ajuste lineal para establecer las regiones de transporte de carga y de resistencia en serie. En este caso, se considera dos mecanismos de transporte de carga, por tunelamiento directo y por tunelamiento asistido por niveles profundos [112] (**Fig. 4.5.2**).

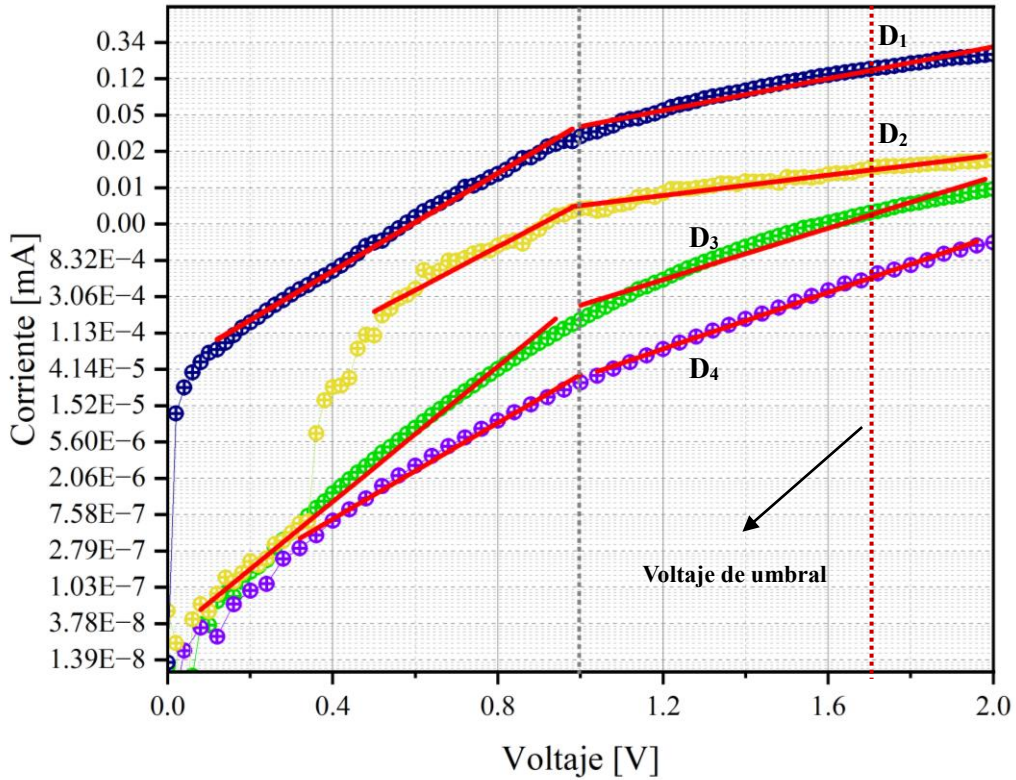


Figura 4.5.2. Curva semi logarítmica I – V de 0 a 2 V. Los dispositivos D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/Ga<sub>0.19</sub>N/p-GaN/In<sub>0.81</sub>N/n-GaN, los dispositivos D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> con la heteroestructura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2)/p-GaN/In<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N/n-GaN.

Para calcular el factor de idealidad, se utilizó la expresión derivada de la ecuación de Shockley dada por:

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{d(\ln I)}{dV} \right)^{-1} \quad (4.5.1)$$

La ec. 4.5.1 es útil para el cálculo del factor de idealidad como una primera aproximación para estimar la desviación de la relación I – V con respecto a un diodo ideal. Es importante señalar que el cálculo del factor de idealidad se realizó para la temperatura de 300 K. No obstante, esta temperatura sólo representa una cota inferior para la temperatura real de operación de dispositivos para altas frecuencias [115].

<b>Diodo</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>s</sub> Ω</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	2.51	1.66 × 10 <sup>3</sup>
<b>D<sub>2</sub></b>	2.83	2.30 × 10 <sup>3</sup>
<b>D<sub>3</sub></b>	1.85	2.40 × 10 <sup>5</sup>
<b>D<sub>4</sub></b>	2.56	2.46 × 10 <sup>5</sup>

Tabla 4.5.2. Factor de idealidad y resistencia en serie de los dispositivos D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> con la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN, y de los dispositivos D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> con la heteroestructura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2)/p-GaN/In<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N/n-GaN.

La resistencia en serie de los 4 dispositivos se debe a la baja movilidad de los portadores en las capas de n-GaN y de p-GaN, cuyos valores por mediciones Hall fueron de 16.62  $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  y de 9.76  $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , respectivamente. Además, los factores de idealidad calculados (**tabla 4.5.2**) corresponden al transporte de carga por tunelamiento directo banda – banda y a tunelamiento asistido por niveles profundos, la región de deserción en este tipo de heteroestructuras es muy grande comparada con el caso del diodo simple PN de silicio. El transporte de carga por difusión es casi nulo, por lo que es posible obtener valores para el factor de idealidad desde 1 hasta 4 [112,115,116].

Las propiedades de transporte analizadas por medio de la curva J – V muestran la viabilidad de fabricar dispositivos de tipo vertical basados en la heteroestructura Si(111)/GaN/p-GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/n-GaN para composiciones de indio desde 0 a 0.20, considerando el proceso de fabricación de la heteroestructura por MOCVD y optimizando el proceso de metalización. En cuanto a los dispositivos de tipo semi vertical, al optimización y mejoras en el proceso de fabricación son con respecto al proceso de metalización y de decapado asistido por plasma.

# 5 Conclusiones

En esta tesis se desarrolló el estudio de dispositivos basados en la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano (0002) y en el plano (11 $\bar{2}$ 0), las heteroestructuras se crecieron sobre substratos de sobre Si (111) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plano-r (1 $\bar{1}$ 02), respectivamente. Con base en el modelo de soluciones regulares, se calculó un intervalo de temperatura para el crecimiento de capas de InGaN fuera de la región de la descomposición espinodal. El crecimiento epitaxial de InGaN/GaN en el plano (11 $\bar{2}$ 0) con un rango de temperatura de 650 °C a 670 °C permite obtener concentraciones de indio en un rango de  $0 \leq x \leq 0.20$  sin inclusiones de indio. No obstante, el apilamiento atómico en el caso del InGaN (11 $\bar{2}$ 0) es distinto a InGaN (0002), en el plano (11 $\bar{2}$ 0) se tiene una combinación de átomos de galio y nitrógeno, por lo que el estado de deformación es distinto al plano (0002) donde sólo se tienen átomos de un solo tipo.

Se presentó una propuesta para analizar la composición de indio con base en el corrimiento en frecuencia del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) para capas de InGaN sobre el plano polar (0002) y sobre el plano no polar (11 $\bar{2}$ 0) considerando el estado de deformación, composición de indio y energía de excitación Raman. La variación en la energía de excitación de los modos fonónicos de 2.33 eV a 2.68 eV conlleva un corrimiento en frecuencia de  $\leq 15\text{cm}^{-1}$  para composiciones de indio  $x \leq 0.20$ . El cálculo de la composición de indio con base en la interpolación lineal del modo fonónico A<sub>1</sub>(LO) y de las difracciones de Bragg exhiben la presencia o ausencia de gradientes de concentración en capas de InGaN.

Con base en micrografías se relacionó la rugosidad media superficial con el radio promedio de los centros de nucleación, para capas de InGaN plano-a domina el crecimiento 3D sobre el 2D. Se presentó una propuesta de las condiciones de decapado asistido por plasma con bajas concentraciones de Cl<sub>2</sub> (10 sccm) para la fabricación de diodos verticales cuya característica J – V de la heteroestructura p-GaN/n-In<sub>0.19</sub>Ga<sub>0.81</sub>N/n-GaN en el plano-c presenta una diferencia entre las magnitudes de la corriente de saturación y corriente de fuga de una década. Los valores para el factor de idealidad asociado a la región de transporte de carga por tunelamiento se encuentran entre 1.8 y 2.4.

# Trabajo futuro

Con base en los resultados del grupo de investigación del Laboratorio MOCVD de la SEES y de esta tesis doctoral, se propone continuar con la fabricación de diodos basados en InGaN tomando como eje de investigación experimental lo siguiente:

- El crecimiento de capas de InGaN en diversos planos cristalográficos
- Definir los rangos para los valores de los parámetros físicos de crecimiento por MOCVD dependientes del apilamiento atómico.
- Experimentar con cambios de presión para aumentar la composición de indio en la capa de ternario InGaN para un rango de temperatura fijo.
- Depositar aleaciones de diversos metales para estudiar el comportamiento de respuesta de los dispositivos basados en InGaN.
- Experimentar con distintas áreas de cobertura de contacto metálico para optimizar el dispositivo desde su aplicación como fotodetector.
- Analizar las curvas J – V en oscuridad y bajo iluminación de heteroestructuras basadas en InGaN.
- Analizar las curvas de C – V para heteroestructuras tipo PN y tipo Schottky.

# Apéndice A

## Difracción de rayos-X

El fenómeno de difracción de rayos-X se usa para analizar y describir el ordenamiento espacial de los átomos en un sólido, como las capas de material semiconductor de un dispositivo optoelectrónico. La difracción es un fenómeno de interferencia de ondas cuando un frente de ondas pasa a través de una cavidad e interacciona con sus bordes. Para que se presente el fenómeno de difracción, las dimensiones de la cavidad o abertura deben ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda asociada al frente de ondas. Los rayos-X tienen una longitud del orden 1.50 Å, cuyo valor es comparable con la distancia o longitud de enlace de los átomos en un sólido. El fenómeno de interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico de dos frentes de onda que interfieren es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda. En la figura A1 se muestra un diagrama basado en óptica geométrica de la interacción de los rayos-X con los átomos de un sólido [117].

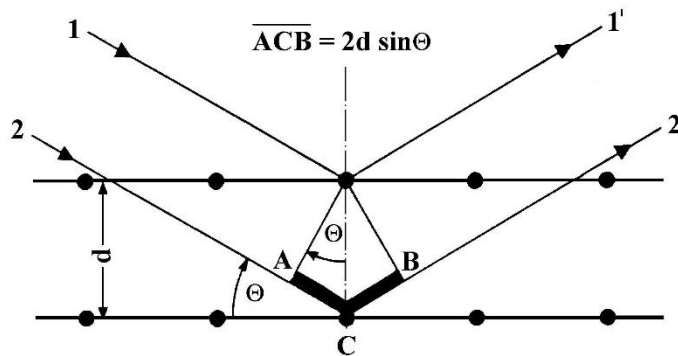


Figura A.1. Diagrama de la interacción de rayos-X con los átomos de un sólido

Donde  $n$  es un número entero positivo,  $d$  es la distancia entre planos asociados al ordenamiento espacial de los átomos del sólido,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos incidentes con respecto a los planos y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X. La ecuación que describe este fenómeno está dada por  $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ . En este trabajo se utilizó un equipo PANalytical X'Pert PRO MRD en una configuración Bragg-Brentano con un ánodo de Cu y con una longitud de onda de emisión de 1.54 Å.



## Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica es un dispositivo que permite analizar la morfología superficial de un sólido. El principio físico es la cuantificación de la interacción eléctrica entre las moléculas de la superficie del sólido con la superficie de una punta afilada situada en el extremo de una viga flexible y la distancia de interacción entre las superficies es alrededor de 10 nm. La punta afilada recorre la superficie y la interacción punta/superficie de la muestra es monitoreada por los cambios en el ángulo de reflexión de un haz de luz monocromático (láser) que incide en la superficie de la viga [118].

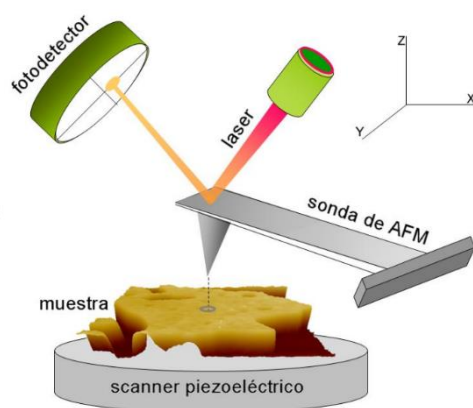


Figura B.1. Esquema de los componentes principales de un microscopio de fuerza atómica [118]

En este trabajo se utilizó un microscopio de fuerza atómica NT-DMT Solver Next, el monitoreo de la superficie de capas de InGaN se hizo por medio del modo intermitente en una atmósfera de aire, en el cual la interacción punta/superficie de la muestra fue en intervalos cortos de tiempo para que la sonda sea capaz de seguir la topografía de la muestra y obtener imágenes con gran resolución vertical mientras se aplica una fuerza vertical muy baja sobre la superficie de estudio.

## Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de un haz de luz al incidir en un sólido. La pérdida o ganancia de energía de los fotones del haz de luz es consecuencia de la interacción con los átomos del sólido. El campo electromagnético incidente produce una perturbación en los enlaces de los átomos del sólido, la magnitud de esta perturbación corresponde a una transición entre dos estados vibracionales y se relaciona con la diferencia en energía de los fotones incidentes y dispersados.

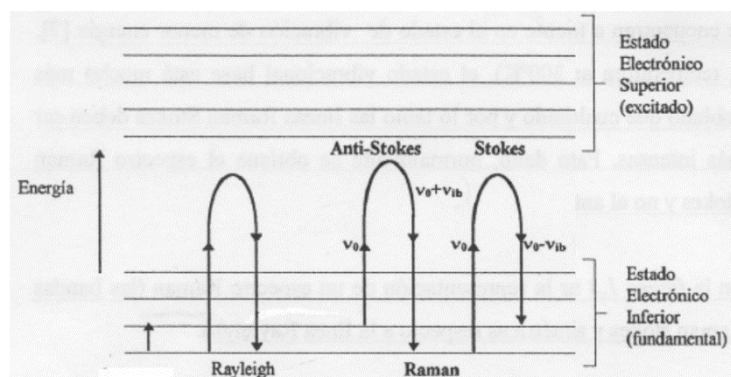


Figura C.1. Esquema de los estados vibracionales de una molécula o átomos de un sólido y las posibles transiciones como resultado de la interacción molécula/fotón. [119]

En el fenómeno de dispersión Raman pueden suceder dos fenómenos. 1) Raman – Stokes, en el que la energía del fotón dispersado es menor a la energía del fotón incidente y se produce cuando la transición entre estados vibracionales es a partir de un estado fundamental. 2) Raman – Anti Stokes, en el que la energía del fotón dispersado es mayor a la energía del fotón incidente y se produce cuando la transición entre estados vibracionales corresponde a una transición entre estados excitados [119].

En este trabajo se realizaron mediciones de dispersión Raman a una temperatura de 20 °C con un equipo RAMAN INTEGRA Spectra de NT-MDT equipado con dos láseres, uno verde con una longitud de onda de 532 nm (2.33 eV) y otro azul con una longitud de onda de 462 nm (2.68 eV). El tiempo de exposición fue de 60 segundos y los espectros se registraron con un objetivo de 100x y un detector CCD a una temperatura de 238 K.

# Referencias

- [1] S. R. Routray, T. R. Lenka, (2018), CSIT 6 1 83 - 96.
- [2] Sami Almosni, et al., (2018), Science and Technology of Advanced Materials, 19 1 336-369.
- [3] Ambacher, O., et al., (2000), Journal of Applied Physics 87 1 334-344.
- [4] Look, David C., and J. R. Sizelove., (2001), Applied Physics Letters 79 8 1133.
- [5] D. M Chapin, et. al., (1954), J. Appl. Phys. 25 676-677.
- [6] A. Slade, V. Garboushain, (2005), Technical Digest of 15<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 701-702.
- [7] W. Shockley and H.J. Queisser, (1961), J. Appl. Phys. 32 510-519.
- [8] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart, (2022), <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> Consultado el día 30 de septiembre de 2022.
- [9] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayani and R. Van Overstraeten. (2000), J. Appl. Phys. 87 965.
- [10] G. B. Stringfellow, (2017), Journal of Crystal Growth 468 11-16.
- [11] Morko, H., (2008), Handbook of nitride semiconductors and devices / Volume 1, Materials properties, physics, and growth. Wiley-VCH.
- [12] O. Jani, Ian Ferguson, et al., (2007), Applied Physics Letters 91 13.
- [13] Cuibai Yang, Xiaoliang Wang, et al., (2007), Physica Status Solidi (A) 204 12.
- [14] X. Chen, K. D. Matthews, et al., (2008), Physica Status Solidi (A) 205 5.
- [15] A. Yamamoto, K. Sugita, et al., (2008), Photovoltaic Specialist Conference PVSC'08 33rd IEEE.
- [16] P. Misra, C. Boney, et al., (2008), Photovoltaic Specialist Conference PVSC'08 33rd IEEE.

- [17] Xiao-mei Cai, Sheng-wei Zeng, et al., (2009), *Applied Physics Letters* 95 17.
- [18] Balakrishnam R. Jampana, Andrew G. Melton, et al., (2010), *Electron Device Letters*, IEEE 31 1.
- [19] Sheng-wei Zeng, Xiao-mei Cai, et al., (2010), *Journal of Quantum Electronics*, IEEE 46 5
- [20] C. Boney, I. Hernandez, et al., (2011), *Physica Status Solidi (C)* 8 7-8.
- [21] Xiao-mei Cai, Yu Wang, et al., (2013), *IEEE Photonics Technology Letters* 1 25.
- [22] O. Jani, H. Yu, et al. (2007), Effect of phase separation on performance of III-V nitride solar cells, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference *Applied Physics Letters* 91.
- [23] C. J. Neufeld, N. G. Toledo, (2008), High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap. *Applied Physics Letters* 93 14.
- [24] Ray-Hua Horng, Shih-Ting Lin, et al., (2009), Improved conversion efficiency of GaN/InGaN thin film solar cells. *Electron Device Letters IEEE* 30 7.
- [25] Kros A and Dadgar A (2002) *Phys. Status solidi A* 194 361
- [26] Honda H, Kuroiwa, et al, (2002) *Appl. Phys. Lett.* 80 222.
- [27] Long C., et al. (2015) *Chin. Phys. B.* 24 11 118
- [28] Seo, Y. et al, (2011), *Optic Express* 19 14 12919
- [29] Griffiths, J. T., (2016). The microstructure of non-polar a-plane (1120) InGaN quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 119(17), [175703].
- [30] Song, K. et al., (2012) Growth and characterization of a-plane InGaN/GaN multiple quantum well LEDs grown on r-plane sapphire *Semicond. Sci. Technol.* 27 015011
- [31] Orlova Marina, et al., (2019), Influence of Growth Parameters on a-Plane InGaN/GaN Heterostructures on r-Sapphire, *Phys. Status Solidi B*, 256 5 1800371.
- [32] Li Liang, Zhao De-Gang, Jiang De-Sheng, et al., (2013), *Chinese Physics B* 22 6

- [33] ZQ Li, M Lestradet, et al., (2011), *Physica status solidi (a)*, 208 4 928-931.
- [34] Carl J Neufeld, Zhen Chen, et al., (2010), In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2010 35th IEEE
- [35] Elison Matioli, Carl Neufeld, et al., (2011), *Applied Physics Letters* 98 2
- [36] R. M. Farrell, A. A. Al-Heji, et al., (2013), *Applied Physics Letters*, 103 24
- [37] Chen X, Matthews KD, et al., (2008), *Phys Status Solidi A* 205
- [38] S. Lin, B. P. Zhang, et al., (2011), *Solid State Electronics* 63 105-109
- [39] S. C. Jain, M. Willander, et al., (2000), *Journal of Applied Physics* 87 965 (2000)
- [40] F. K. Yam, Z. Hassan., (2008), *Superlattices and Microstructures* 43
- [41] Ruihong Luo, Peng Xiang, et. al., (2011), *Japanese Journal of Applied Physics* 50 105501
- [42] Jian Wei Ho, Li Zhang, Qixun Wee, et. Al, (2013) *Journal of Crystal Growth* 383 1- 8
- [43] Meng Wei, Xiaoliang Wang, et. al., (2011) *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 97-100
- [44] Bo. Ting Liu, Ping Ma, et al., (2017), *Chin. Phys. Lett.* 34 5
- [45] Engin Arslan, Mustafa K. Ozturk, et. al., (2008), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 155317.
- [46] Koji Matsumoto, Toshiaki Ono, et al., (2018), *Japanesse Journal of Applied Physics* 57 091001
- [47] H. C. Akmak, Engin Arslan, et al., (2014), *Journal of Material Science Materials in Electronics* 25 3652-3658.
- [48] M. Meyer, J. Stellmach, Ch. Meissner, et al., (2008), *Journal of Crystal Growth* 310 4913-4915
- [49] S. Pereira, M. R Correia, et. al., (2022) *Applied Physics Letters* 80 3913.
- [50] Jih Yuan Chang, Bo Ting Liou, et al. (2011) *Optic Letters* 36 17 3500-3502.
- [51] Kun Wang, Quan Wang, et al. (2018) *Optic Express* 26 22 A946-A954.

- [52] Mani Azadmand, Emiliano Bonera, et al. (2019) Jap. Journal of Applied Physics 58 SC1020.
- [53] Y. Guo, X. L. Lui, et al. (2010) Applied Surface Science 256 3352-3356.
- [54] Dimitri Alexson, Leah Bergman, et al. (2001) Journal of Applied Physics 89 798.
- [55] Mukesh Kumar, M Becker, et al. (2014) Applied Physics Letters 105.
- [56] M. R. Correia, S. Pereira, et al., (2003), Applied Physics Letters 83
- [57] S. Hernández, R. Cuscó, et al., (2005), Journal of Applied Physics 98
- [58] S. Roder, S Einfeldt, et al., (2006), Journal of Applied Physics 100
- [59] S. Lazic, M. Moreno, et al., (2005), Applied Physics Letters 86
- [60] Wu W., Walukiewicz W., et al., (2003), Superlattices Microstructure 34
- [61] J. S. Arias-Cerón, H. Vilchis, D. M. Hurtado-Castañeda, V. M. Sánchez-R., (2018) Materials Science in Semiconductor Processing 74 98-101.
- [62] H. Vilchis, V. M. Sánchez-R., (2015), Materials Science in Semiconductor Processing 37 68-72.
- [63] H. Vilchis, V. M. Sánchez-R., A. Escobosa, (2012), Thin Solid Films 520 16 5191-5194.
- [64] H. Vilchis, V. M. Sánchez-R., A. Escobosa, (2009), XIX Latin American Symposium on Solid State Physics, Journal of Physics: Conference Series 167 012-049.
- [65] H. Vilchis. Víctor M. Sánchez-R., A. Escobosa, (2008), 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control CCE.
- [66] Y. Guo, X. L. Liu, et. al., (2010), Applied Surface Science 256 3352-3356.
- [67] Paskova, T., (2008), Nitrides with Nonpolar Surfaces Growth, Properties and Devices. Wiley-VCH
- [68] C. Roder, S. Einfeldt, et al., (2006), Journal Applied Physics 100
- [69] Mani Azadmand, et al., (2019), Japanese Journal of Applied Physics 58

- [70] Paszkowicz, W., S. Podsiadło, and R. Minikayev, (2004), Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 382(1): p. 100-106.
- [71] Belabbes, A., J. Furthmüller, and F. Bechstedt, (2011), Electronic properties of polar and nonpolar InN surfaces: A quasiparticle picture. *Physical Review B*, 84(20): p. 205304.
- [72] Bernardini, F., V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, (1997), Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16): p. R10024- R10027.
- [73] Ambacher, O., et al., (2003) Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures. *physica status solidi (c)*, 6, p. 1878-1907. 60.
- [74] Mattila, T. and A. Zunger, (1998) Predicted bond length variation in wurtzite and zincblende InGa<sub>N</sub> and AlGa<sub>N</sub> alloys. *Journal of Applied Physics*, 85(1): p. 160- 167.
- [75] Schliwa, A., G. Hönig, and D. Bimberg, (2014), Electronic Properties of III-V Quantum Dots, in *Multi-Band Effective Mass Approximations: Advanced Mathematical Models and Numerical Techniques*, M. Ehrhardt and T. Koprucki, Editors, Springer International Publishing: Cham. p. 57-85.
- [76] Collazo, R. and N. Dietz, (2013), Chapter 8 The Group III-Nitride Material Class: from Preparation to Perspectives in Photoelectrocatalysis, in *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*, The Royal Society of Chemistry. p. 193-222.
- [77] Moses, P.G. and C.G. Van de Walle, (2010), Band bowing and band alignment in InGa<sub>N</sub> alloys. *Applied Physics Letters*, 96(2): p. 021908.
- [78] Wu. J., et al., (2002), Small band gap bowing in In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25): p. 4741-4743.
- [79] Kasic. A., et al., (2002), Effective electron mass and phonon modes in n-type hexagonal InN. *Physical Review B*, 65(11): p. 115206.

- [80] Stringfellow, G.B., (1984), A critical appraisal of growth mechanisms in MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 68(1): p. 111-122.
- [81] Stringfellow, G.B., (1999), *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, San Diego: Academic Press. 1 Online-Ressource (xxiv, 572 S.).
- [82] J. Wu, W. Walukiewicz, et al., (2002), Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Applied Physics Letters* 80 3967.
- [83] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, et al., (2002), Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap. *Phys. Status Solidi B* 229 R1.
- [84] W. Walukiewicz., (2001), Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 303
- [85] J. Wu, W. Walukiewicz, et al., (2004), Effectos of electorn concentration on the optical absorption edge of InN. *Applied Physics Letters* 84
- [86] D. Segev, C. G. Van de Walle., (2006), Origins of Femi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces. *Europhysics Letters* 76
- [87] D. Segev, C. G. Van de Walle, (2007), Surface reconstructions on InN and GaN polar and nonpolar surfaces. *Surface Science* 601
- [88] R. E. Jones, K. M. Yu, et al., (2006), Evidence for p-type doping of InN. *Physical Review Letters* 96
- [89] J. Nelson., (2003), *Physics of Solar Cells*. Imperial College Press.
- [90] D. M. Chapin, et al., (1954), A new silicon p-n junction photocell for converting soalr radiation into electrical power. *Journal Applied Physics* 25
- [91] J. Zhao, A. Wang, et al., (1998), 19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* 73 14.



- [92] C. B. Honsberg, J. E. Cotter, et al., (1999), Design strategies for commercial solar cells using buried contact technology. *IEEE Transactions Electron Dev.* 46 10
- [93] A. Slade, V. Garboushian., (2005), 27.6% efficient silicon concentrator solar cells for mass production. *Technical Digest of 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*
- [94] W. Shockley and H. J. Queisser., (1961), Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* 32
- [95] A. Richter. M Hermie, et al., (2013), Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 4
- [96] J. S. Ward, B. Ehasz, et al., (2014), Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells measured under low flux optical concentration. *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*
- [97] O. K. Jani., (2008), Development of wide-gap InGaN solar cells for high efficiency photovoltaics. *Tesis de doctorado Georgia Institute of Technology*
- [98] N. A. El Masry, et al., (2008), *Appl. Phys. Lett* 72 40
- [99] F. A. Ponce, et al., (2003), *Phys. Stat. Sol. B* 240
- [100] S. Y. Karpov, (1998), *MRS Internet J. Nitride Semiconductor. Res.* 3 16
- [101] M. Rao, D. Kim, (2004), *Appl. Phys Lett.* 85 1961.
- [102] A. Tabata, L. K. Teles, et al., (2002), *Appl. Phys. Lett.* 80 769
- [103] R. J. Shul, et al., (1998), Comparison of plasma etch techniques for III-V nitrides. *Solid-State Electronics* Vol. 42 No. 12 2259-2267
- [104] M. T. Robinson and O. S. Oen, (1963), "The channeling of energetic atoms in crystal lattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2, no. 2, 30–32

- [105] C. Trager-Cowan et al., (2020), “Structural and luminescence imaging and characterization of semiconductors in the scanning electron microscope,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5
- [106] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, (1996), Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 4, 503–505.
- [107] A. H. Chin et al., (2007), “Photoluminescence of GaN nanowires of different crystallographic orientations,” *Opt. InfoBase Conf. Pap.*
- [108] D. G. Zhao et al., (2006), Role of edge dislocations in enhancing the yellow luminescence of n-type GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, 10–13
- [109] M. Bouzidi, Z. Benzarti, I. Halidou, S. Soltani, Z. Chine, and B. El Jani, (2016) Photorefectance investigation of band gap renormalization and the Burstein-Moss effect in Si doped GaN grown by MOVPE, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, 273–276
- [110] Dong-Pyo han, et al., (2015), Analysis of nonradiative recombination mechanisms and their impacts on the device performance of InGaN/GaN light-emitting diodes. *Jap. J. App. Phys.* 54 02BA01
- [111] Giuseppe Greco, Ferdinando Iucolano, Fabrizio Roccaforte, Ohmic contacts to Gallium Nitride materials, *Applied Surface Science*, Volume 383, 2016, 324-345
- [112] A. S. Hedzir, N.F. Hasbullah, (2021) A review of high ideality factor in gallium nitride-based light-emitting diode. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, Vol. 24 No. 1 83-89.
- [113] Vyacheslav, E., (2019), Notas de clase de físico-química de semiconductores
- [114] Marín-García, C. & Cerón, J. & Sánchez-R, V. (2020) Longitudinal optical Raman mode  $A_1$  to calculate the indium molar fraction of epitaxial InGaN layers grown by LP-MOCVD

on polar and non-polar planes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31  
31:7455–7460

- [115] J.W. Pomeroy, M.J. Uren, B. Lambert, M. Kuball, (2015), Operating channel temperature in GaN HEMTs: DC versus RF accelerated life testing, *Microelectronics Reliability*, Volume 55, Issue 12, Part A, 2505-2510
- [116] Şakir Aydoğan, Ümit İncekara, A.R. Deniz, Abdulmecit Türüt, (2010), Extraction of electronic parameters of Schottky diode based on an organic Orcein, *Microelectronic Engineering*, Volume 87, Issue 12 , 2525-2530
- [117] P. F. Fewster, (1999), *Scattering from Semiconductors*
- [118] Oncins, G., Díaz, (2014), *J. La microscopía de fuerzas atómicas*
- [119] G. Turrell, J. Corset, (1996) *Raman microscopy: developments and applications*, Academic Press

