



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis de pozos cuánticos de GaN/InGaN/GaN en estructura cúbica
para emisión sintonizada de luz**

Tesis que presenta

Ignacio Everardo Orozco Hinostraza

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

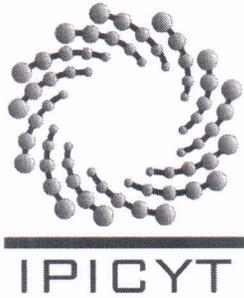
Nanociencias y Nanotecnología

Directores de la Tesis:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla

Dr. Miguel Ávalos Borja

San Luis Potosí, S.L.P., Febrero de 2016



Constancia de aprobación de la tesis

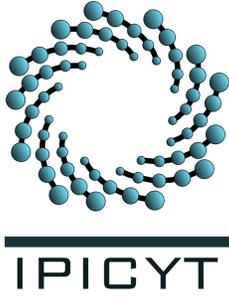
La tesis ***“Síntesis de pozos cuánticos de GaN/InGaN/GaN en estructura cúbica para emisión sintonizada de luz”*** presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Ignacio Everardo Orozco Hinostroza** y aprobada el **quince de febrero del dos mil dieciséis** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Biología Molecular del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Miguel Avalos Borja
Codirector de la tesis

Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla
Codirector de la tesis

Dr. Edgar López Luna
Miembro del Comité Tutoral

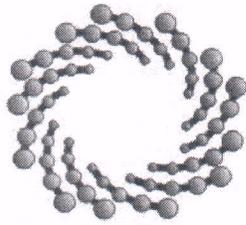
Dr. Braulio Gutiérrez Medina
Miembro del Comité Tutoral



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la co-dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja y el Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 250286) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 045 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 15 días del mes de febrero del año 2016, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Braulio Gutiérrez Medina	Presidente	IPICYT
Dr. Edgar López Luna	Secretario	UASLP
Dr. Miguel Avalos Borja	Sinodal	IPICYT
Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla	Sinodal externo	UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

Ignacio Everardo Orozco Hinostroza

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de pozos cuánticos de GaN/InGaN/GaN en estructura cúbica para emisión sintonizada de luz

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja
Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla (UASLP)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 15 días del mes de febrero de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



A mis seres queridos.

Agradecimientos

Quisiera agradecer al CONACyT por la beca número 308883 que me fue otorgada durante mi posgrado.

Agradezco a mis padres por su infinito apoyo, no solo durante mis estudios sino en todo aspecto.

Quisiera agradecer a mis asesores por sus recomendaciones y correcciones durante la realización de toda la tesis, tanto la parte experimental como la redacción de la misma.

Deseo agradecer a mis compañeros con quienes conviví durante mi doctorado, con su convivencia ésta etapa de mis estudios fue muy agradable.

También agradezco al proyecto CEMIE-Sol número 22 y al proyecto CONACyT 152155 por el financiamiento otorgado.

Finalmente agradezco al LINAN y a sus técnicos por el apoyo en la caracterización de diferentes muestras.

Resumen

En años recientes la utilización de dispositivos de iluminación de luz blanca de estado sólido ha ido aumentando de forma significativa. El ahorro en energía y por tanto económico a largo plazo que dispositivos como LED's pueden traer a nivel mundial son considerables. Por ello, la búsqueda de una mayor eficiencia en dichos dispositivos ha sido un tema constante de investigación en las empresas fabricantes de diodos emisores de luz que existen en el mercado. Los diodos emisores de luz blanca que existen actualmente contienen la fase hexagonal de la aleación ternaria InGaN. Teóricamente se sabe que la fase cúbica podría ser más eficiente que la hexagonal. Con la ayuda de técnicas de caracterización como difracción de rayos X, difracción de electrones de altas energías, microscopía de barrido, microscopía de fuerza atómica y fotoluminiscencia, en esta tesis se analizaron las condiciones óptimas de crecimiento de GaN, InN y InGaN en fase cúbica crecidas mediante epitaxia por haces moleculares. Una vez que se encontraron las condiciones óptimas, se sintetizaron pozos cuánticos individuales de InGaN con barreras de GaN. Luego, una heterestructura de pozos de InGaN en fase cúbica se construyó, logrando distintas emisiones dentro del espectro visible.

Abstract

In recent years, the use of solid-state white light emitting devices has increased significantly. There are considerable long-term energy and economic savings that devices such as LED's can provide worldwide. Therefore, the search for greater efficiencies in these devices has been a constant theme of research for manufacturers of light emitting diodes. The white light emitting diodes currently on the market contain the hexagonal phase of the ternary InGa_N alloy. Theoretically, it is known that the InGa_N cubic phase might be more efficient than the hexagonal phase. With the help of characterization techniques such as X-ray diffraction, reflection high energy electron diffraction, electronic scanning microscopy, atomic force microscopy and photoluminescence, in this thesis the optimal conditions for growing cubic Ga_N, In_N and InGa_N by molecular beam epitaxy were found. Once the optimum conditions were found, InGa_N single quantum wells with Ga_N barriers were synthesized. Then, a heterostructure with cubic phase InGa_N quantum wells was constructed, achieving different emission within the visible spectrum.

Índice general

Constancia de aprobación de tesis	II
Créditos institucionales	III
Carta de examen	V
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
Resumen	VII
Abstract	VIII
Índice	I
Lista de figuras	III

Lista de tablas	VIII
1. Introducción y Objetivo	1
2. Epitaxia por haces moleculares	7
2.1. Celdas de efusión	10
2.2. Difracción de electrones de alta energía (RHEED)	12
3. Técnicas de caracterización	19
3.1. Fotoluminiscencia	19
3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	22
3.3. Microscopía de Fuerza Atómica	23
3.4. Difracción de Rayos x de Alta Resolución	25
4. Crecimiento y caracterización de películas	29
4.1. Películas de α -InN	29
4.2. Películas de β -GaN	36
4.3. Películas InGaN/GaN	41
4.4. Pozos de InGaN	48
4.4.1. Pozos múltiples	49
5. Discusión y Análisis de Resultados	55
5.1. Películas de α -GaN	55
5.2. Películas de β -GaN	56
5.3. Películas de InGAN/GaN	57

5.4. Pozos de InGaN	58
6. Conclusiones	59
Bibliografía	61
A. Artículos publicados	65

Índice de figuras

2.1. Diagrama de un equipo MBE	8
2.2. Esquema de una celda de efusión	11
2.3. Flujo proveniente de la celda hacia el sustrato durante el crecimiento. La línea rayada representa el eje de la celda y la punteada el eje del sustrato. . .	12
2.4. Geometría de experimento RHEED.	13
2.5. Ilustración de la diferencia de trayectorias de haces dispersados por dos puntos separados una distancia d	15
2.6. Construcción de la esfera de Ewald.	16
2.7. Patrón de líneas observado en superficies planas.	18
3.1. Arreglo experimental para caracterización por fotoluminiscencia (no se en- cuentra a escala)	20
3.2. Representación esquemática de los procesos de recombinación radiativa más comunes	21
3.3. Proceso de emisión de rayos X para caracterización por EDS	23

3.4. Diagrama del funcionamiento del AFM	24
3.5. Gráfica de fuerza contra separación entre la punta y la muestra en AFM. Se muestran las regiones de medición de modo contacto, no contacto y tapping	25
3.6. Difractómetro básico de HRXRD	26
4.1. Patrones RHEED de muestra MInN1. En a) el patrón del sustrato de MgO. En b) el patrón luego de 3 minutos de crecimiento, c) luego de 60 minutos y d) luego de 120 minutos.	31
4.2. Patrones RHEED de muestra MInN2. En a) el patrón del sustrato de MgO. En b) el patrón luego de 5 minutos de crecimiento, c) luego de 60 minutos y d) luego de 120 minutos.	33
4.3. Patrones RHEED de muestras al final del crecimiento (120 minutos) En a) se muestra la figura MInN4, en b) MInN1, en c) MInN2 y en d) MInN3.	33
4.4. Patrón RHEED en la dirección $[01\bar{1}0]$ de muestra MInN2 al final de crecimiento (a) y perfil de intensidades (b)	34
4.5. Imagen AFM de muestra MInN2. Se observan cristales hexagonales orientados en dos direcciones preferenciales.	35
4.6. Difractograma de muestra MInN2. Se observa la difracción del plano (0002) de α -InN	35
4.7. Patrones RHEED de muestras a los 30 min del crecimiento En a) se muestra la figura DGaN8, en b) DGaN10, en c) DGaN9 y en d) DGaN11.	37
4.8. Difractograma de GaN cúbico.	38
4.9. Imagen AFM de superficie de GaN cúbico.	39

4.10. Micrografía electrónica de barrido mostrando sección transversal de GaN cúbico.	39
4.11. Patrones RHEED de GaN cúbico dirección [110]. En a) se tiene un bajo flujo de Ga, en b) un flujo adecuado y en c) un flujo excesivo.	40
4.12. Micrografía SEM de la sección transversal de una película InGaN/GaN/MgO.	42
4.13. Difractogramas de muestras InGaN.	44
4.14. Variación de $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía $h\nu$ con la cantidad de indio en las aleaciones	45
4.15. Ley de Vegard para constante de red.	46
4.16. Ley de Vegard para ancho de banda prohibida.	47
4.17. Fotoluminiscencia de muestras a 10K.	48
4.18. Esquema de crecimiento de muestra 15s3q.	51
4.19. Estimación de las constantes de red a partir del patrón RHEED.	51
4.20. Fotoluminiscencia de muestra 15s3q con 4 pozos de InGaN.	52
4.21. Energía vs. concentración de indio	53

Índice de tablas

1.1. Tabla	3
4.1. Películas de InN hexagonal crecidas sobre MgO	30
4.2. Primera serie de películas de GaN cúbico crecidas sobre MgO usando un crisol de 2.7 cm	36
4.3. Parámetros de crecimiento de la película de $In_xGa_{1-x}N$ en pozos individuales	49
4.4. Parámetros de crecimiento de muestra 15s3q	52

Capítulo 1

Introducción y Objetivo

En los últimos años la investigación sobre nitruros semiconductores ha atraído gran interés para su utilización en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Además de la fabricación de celdas solares de tercera generación, una de las aplicaciones más importantes es la iluminación de estado sólido. Debido al ancho de banda prohibida de $\alpha\text{-GaN}$ (3.4eV) y $\alpha\text{-InN}$ (0.7eV), la aleación ternaria InGaN puede ser usada para cubrir el espectro electromagnético del ultravioleta al infrarrojo cercano. Parámetros importantes de los compuestos InN y GaN en fases hexagonal y cúbica pueden ser encontrados en la tabla 1.1¹

Gracias al uso de las técnicas de crecimiento como MOCVD y MBE, un gran avance en el estudio de crecimiento de GaN fue posible. En 1986 Amano y colaboradores [2] reportaron un método de crecimiento dividido en dos pasos con el objetivo de aumentar la calidad cristalina de sus películas. Lo anterior consistía en crecer una capa a baja tem-

¹El ancho de banda prohibida del InN cúbico aún no tiene un valor único asignado, diferentes autores lo ubican entre 0.48 y 1.2eV [1]

peratura de AlN antes de la capa de GaN. Luego Nakamura [3] encontró que una capa de baja temperatura de GaN funcionaba aún mejor. En 1993 Nakamura reporta un diodo emisor de luz usando por primera vez InGaN/GaN [4]. En 2000 Nakamura reporta un diodo laser con longitud de onda de 450nm (azul) usando pozos cuánticos múltiples de InGaN/GaN. Hasta ahora muchos grupos y compañías han reportado la fabricación de dispositivos basados en InGaN, usando en su mayoría zafiro como sustrato. Por ello la mayor parte de crecimientos de InGaN y GaN se encuentran en su fase hexagonal(wurtzita) por ser la más estable. No obstante, el GaN también cristaliza en una fase metaestable cúbica (zinc blenda). La fase cúbica es conocida por presentar ciertas ventajas sobre la hexagonal como lo es

1. Ausencia de polarización al aplicar un campo eléctrico [5]
2. Mayor movilidad de portadores de carga[6]
3. Una masa efectiva menor [7]
4. Mayor facilidad para ser impurificado tipo P y menor masa de huecos [8]
5. Se crecen en sustratos como MgO, 3C-SiC, GaAs y pueden ser clivados con mayor facilidad que en zafiro.
6. El ancho de banda prohibida de β -GaN es menor que el de α -GaN, así que se requiere menor cantidad de indio en la aleación InGaN para lograr emisión en longitudes de onda grandes.

Dadas estas ventajas de nitruros cúbicos, investigaciones para la mejora en la calidad cristalina han sido realizadas [9, 26]. Sin embargo existen algunas dificultades presentadas para el crecimiento en fase cúbica. Una de las principales desventajas es la carencia de sustratos apropiados, es decir, no existe alguno que tenga la misma constante de red. Se

han usado sustratos de GaAs [27, 28], aunque el desacople de red es muy grande (20%). El desacople de red del MgO es mucho menor (7.3%), un menor desacople produce menor densidad de dislocaciones en el crecimiento. Otro problema es la metaestabilidad de la fase zinc blenda en aleaciones, lo cual dificulta la obtención de buena calidad cristalina.

Parámetro	β -GaN	α -GaN	β -InN	α -InN
Ancho de banda prohibida	3.23eV 300K 3.299eV 0K	3.39eV 300K 3.47eV 0K	0.7eV	0.7eV
Constante de red (300K)	4.52Å	a=3.189Å b=5.186Å	4.98Å	a=3.54Å b=5.70Å
Masa efectiva del electrón	0.13 m_0 300K	0.2 m_0	0.13 m_0	0.12 m_0
Masa efectiva de huecos pesados	0.84 m_0	1.4 m_0	1.18 m_0	1.63 m_0

Tabla 1.1: Tabla

El crecimiento de β -GaN requiere una temperatura de crecimiento menor que α -GaN, sin embargo una temperatura menor dificulta la difusión de los átomos en la superficie durante el crecimiento. Investigaciones han demostrado que el crecimiento de GaN cúbico de buena calidad, debe ser realizado en condiciones ricas en galio [9], ya que crecimientos ricos en nitrógeno propician el crecimiento en fase hexagonal (Actualmente se está redactando un artículo referente al proceso de cambio de fase en la síntesis de GaN).

En aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos la aleación InGaN es usada en la región activa para la emisión de luz visible. Debido al desacople de red entre el GaN y el InN (11%) y la diferencia de energía de enlace entre el GaN y el InN, se presentan fenómenos en InGaN que vuelven difícil el crecimiento de buena calidad. Aleaciones con mas de 30% de indio da lugar a efecto stark confinado que reduce la eficiencia de recombinación radiativa, dificultando la emisión de luz de longitudes de onda mayores a 500 nm.

Reportes recientes han estudiado la optimización de emisión en la región verde-amarilla en dispositivos basados en α -InGaN [10, 11, 12]. Transiciones en el rojo en pozos cuánticos de β -InGaN aún no han sido reportadas. Así para producir luz blanca en diodos emisores de luz, un LED azul o UV es recubierto con un fósforo, que absorbe la luz y la reemite en longitudes de onda grandes. El uso de fósforos como el $Ce^{3+} : Y_3Al_5O_{12}$ (uno de los más usados) reduce la vida útil de los dispositivos [13]. Se ha tratado de evitar este problema de diferentes maneras. Una de ellas es usar pozos cuánticos múltiples variando la concentración de In en la capa activa para lograr emisiones a longitudes de onda grandes sin usar fósforos [14, 15]. Otra manera de conseguir luz blanca es empleando estructuras como puntos cuánticos [16], puntos en hilos cuánticos [17], nanobarras [18], nanopirámides [19] y otras nanoestructuras [20]. Estos compuestos de nitruros normalmente cristalizan en la fase hexagonal, por ello, la mayor parte del trabajo reportado sobre InGaN, está basado en la fase wurtzita.

A pesar de ser más complicado sintetizar películas de nitruros en fase cúbica, se han reportado trabajos en dicha estructura. Taniyasu *et al.* [21] depositaron pozos cuánticos de β -InGaN sobre GaAs mediante MOVPE, los cuales emiten en la región violeta-azul. Chichibu *et al.* [22] obtuvieron emisiones en violeta, azul y verde con pozos cuánticos crecidos sobre 3C-SiC mediante MBE. Li *et al.* [23] mostraron emisiones en el verde realizando crecimientos también en sustratos de 3C-SiC mediante MBE. Stark *et al.* [24] crecieron por MOVPE pozos cuánticos de InGaN sobre silicio con surcos en forma de V y obtuvieron emisiones en el verde. Distintas emisiones han sido estudiadas en heteroestructuras con fase cúbica pero emisiones del azul al rojo aún no han sido reportadas.

En el presente trabajo de tesis se reporta el crecimiento y caracterización de películas

de InN, GaN y InGaN, sintetizadas mediante la técnica de epitaxia por haces moleculares. El objetivo principal es construir una heteroestructura formada por varios pozos cuánticos de InGaN y barreras de GaN en estructura cúbica, cuya emisión pueda sintonizarse en diferentes longitudes de onda del espectro visible, buscando una futura aplicación en diodos emisores de luz blanca.

El capítulo II comienza con la descripción de la técnica de crecimiento utilizada, luego en el capítulo III se detallarán las técnicas de caracterización empleadas. En el capítulo IV se describirá los resultados obtenidos y se discutirán en el capítulo V. Finalmente las condiciones del trabajo serán presentadas en el capítulo VI.

Capítulo 2

Epitaxia por haces moleculares

Las técnicas de crecimiento de materiales cristalinos han sido parte fundamental para el avance tecnológico en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Dentro de las técnicas más importantes se encuentra la epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés). Mediante esta técnica es posible crecer capas delgadas de materiales utilizando una cámara que se encuentra a ultra alto vacío. El material que será depositado es colocado dentro de un crisol, que a su vez, se encuentra dentro de una celda de efusión o celda Knudsen, dicha celda es calentada con el uso de una resistencia, así el material se funde y después es evaporado y depositado sobre un sustrato. El ultra alto vacío es esencial para que el camino libre medio de los átomos sea lo suficientemente grande y así puedan llegar eficientemente hasta el sustrato. También al tener mayor nivel de vacío se reduce la presencia de elementos como carbono y oxígeno que pudieran actuar como impurezas no deseadas. Un diagrama de un equipo de crecimiento de nitruros se encuentra en la figura 2.1. Se pueden utilizar técnicas in-situ para monitorear el creci-

miento, tal es el caso de reflectividad, microscopía de efecto túnel (STM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS) y difracción de electrones de alta energía (RHEED por sus siglas en inglés), la cual se describirá más adelante.

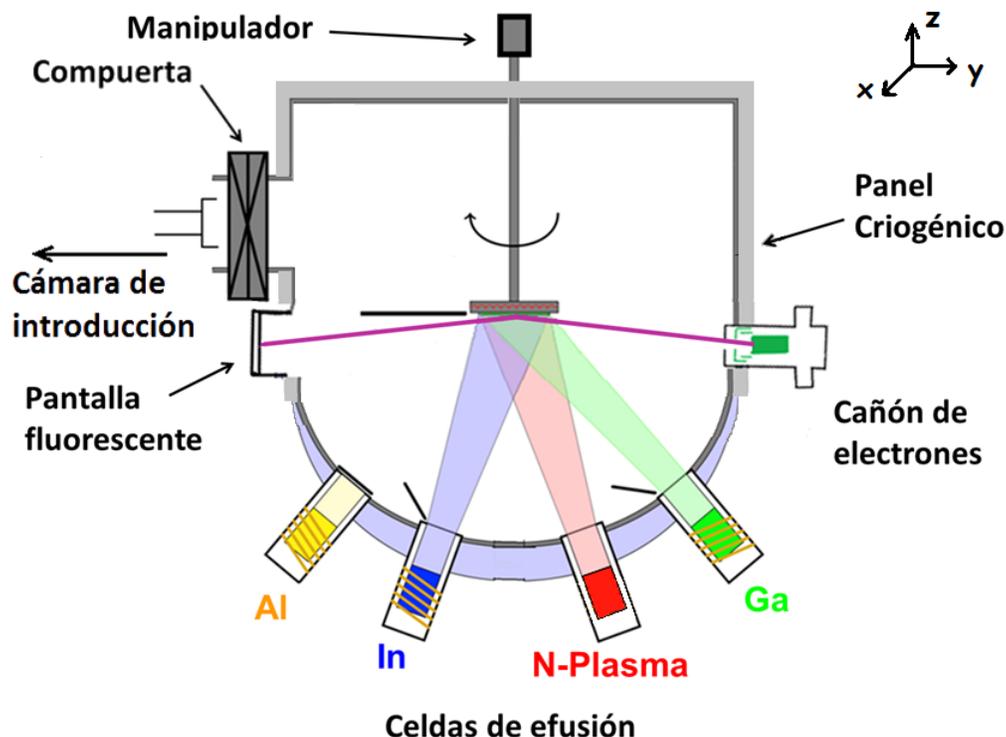


Figura 2.1: Diagrama de un equipo MBE

La síntesis de materiales en este trabajo de tesis fueron realizados en un equipo no comercial, el proceso de crecimiento aquí detallado corresponde al empleado en dicho equipo. Para la medición de flujo no se cuenta con un medidor que realice dicha tarea, así pues, se utilizan los parámetros de temperatura y potencia de las celdas para tener un control sobre el flujo.

Antes de transferir el sustrato sobre el cual se realizará el crecimiento a la cámara

principal, éste se coloca en una cámara de introducción para evitar que la cámara de crecimiento esté en contacto directo con el ambiente y pierda el vacío base(10^{-9} torr). Por medio de una bomba mecánica y una turbomolecular de 80 l/s, la cámara de introducción alcanza una presión de 10^{-7} torr, una vez que esta cámara alcanza dicha presión, una compuerta es abierta y el sustrato se transfiere a la cámara principal donde será calentado posteriormente para su desorción. La cámara de crecimiento además de contar con una bomba mecánica y una turbomolecular de 400 l/s para disminuir la presión, tiene a su vez un panel que recubre su exterior y es enfriado con agua, así, con la condensación de material al interior, las paredes actúan como una trampa fría y la presión se reduce aún más. Un manipulador al interior de la cámara principal ayuda a mover la muestra en dirección x,y y z , así como también posibilita su rotación sobre el eje z . Además, el manipulador contiene un calefactor que se localiza encima de la muestra y transfiere calor a ésta durante la realización de los crecimientos. Con el uso de un termopar se mide la temperatura del calefactor que puede llegar hasta 1000°C .

Para el crecimiento de nitruros, no se emplea una celda de efusión para el nitrógeno como en los otros elementos, como su fase estable es gaseosa, se requiere de una fuente de radiofrecuencia por la que se hace fluir este gas, disociando en el proceso la molécula N_2 para tener así átomos de nitrógeno. En este proceso se forma un plasma que contiene nitrógeno atómico e iones de nitrógeno, por esta razón este tipo de crecimientos se conoce como epitaxia por haces moleculares asistido por plasma (PA-MBE, por sus siglas en inglés) o también epitaxia por haces moleculares de fuente gaseosa (GS-MBE, por sus siglas en inglés).

2.1. Celdas de efusión

Como se mencionó anteriormente las celdas de efusión Knudsen son parte fundamental en el crecimiento por MBE, la figura 2.2 muestra un esquema de una celda. El crisol construido de nitruro de boro pirolítico (PBN) contiene el elemento que será evaporado, en nuestro sistema puede ser indio, galio o aluminio. Una filamento de tántalo rodea el crisol y debido a la resistencia que ejerce al aplicar una corriente eléctrica sobre él, calienta el crisol, un termopar censa la temperatura de la celda y mediante un controlador se puede ajustar a la temperatura deseada. El obturador cierra o abre la salida del material del interior del crisol hacia el sustrato, en el sistema usado es controlado manualmente. De acuerdo con [25] el flujo Φ_e evaporado en una celda con un orificio de área A_e esta dado por

$$\Phi_e = A_e p(T) \left(\frac{N_A}{2\pi M k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

donde N_A es el número de Avogadro, k_B es la constante de Boltzmann, M es el peso molecular del elemento en la celda, T la temperatura y $p(T)$ la presión de equilibrio del material a una temperatura T .

El flujo Φ_P que llega a un punto P en el sustrato situado a una distancia r_P del orificio de la celda y siguiendo un trayecto a un ángulo $\theta + \phi$ con respecto al eje del sustrato (ϕ es el ángulo entre la celda y el eje del sustrato y θ el ángulo entre el eje de la celda y el flujo (figura 2.3), esta dado por

$$\Phi_P = \frac{\Phi_e}{\pi} \frac{1}{r_P^2} \cos\theta \cos(\theta + \phi) \quad (2.2)$$

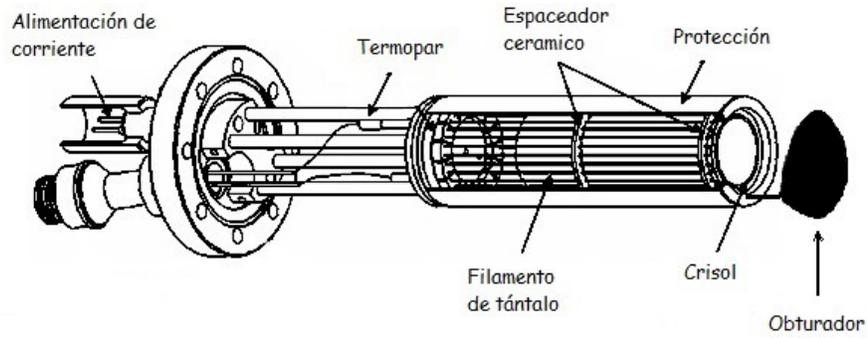


Figura 2.2: Esquema de una celda de efusión

Existen medidores de presión que pueden ser utilizados para controlar la proporcionalidad de flujos de los elementos y controlar la concentración de los mismos durante el crecimiento de un cristal.

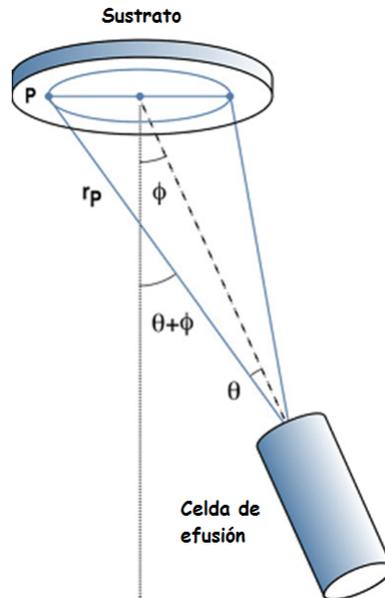


Figura 2.3: Flujo proveniente de la celda hacia el sustrato durante el crecimiento. La línea rayada representa el eje de la celda y la punteada el eje del sustrato.

2.2. Difracción de electrones de alta energía (RHEED)

Una de las herramientas más importantes de análisis de superficie durante un crecimiento por MBE es la técnica RHEED. Un cañón de electrones con energías del orden de 10 KeV, es usado para incidir a un ángulo pequeño ($1^\circ - 3^\circ$) un haz colimado hacia la muestra, los electrones se difractan y chocan contra una pantalla fluorescente donde se observa un patrón característico (figura 2.4). Debido al ángulo incidente, la profundidad de penetración del haz es de solo algunas capas atómicas. Para que exista interferencia constructiva en la difracción, la diferencia entre los vectores de onda del haz incidente (k_i)

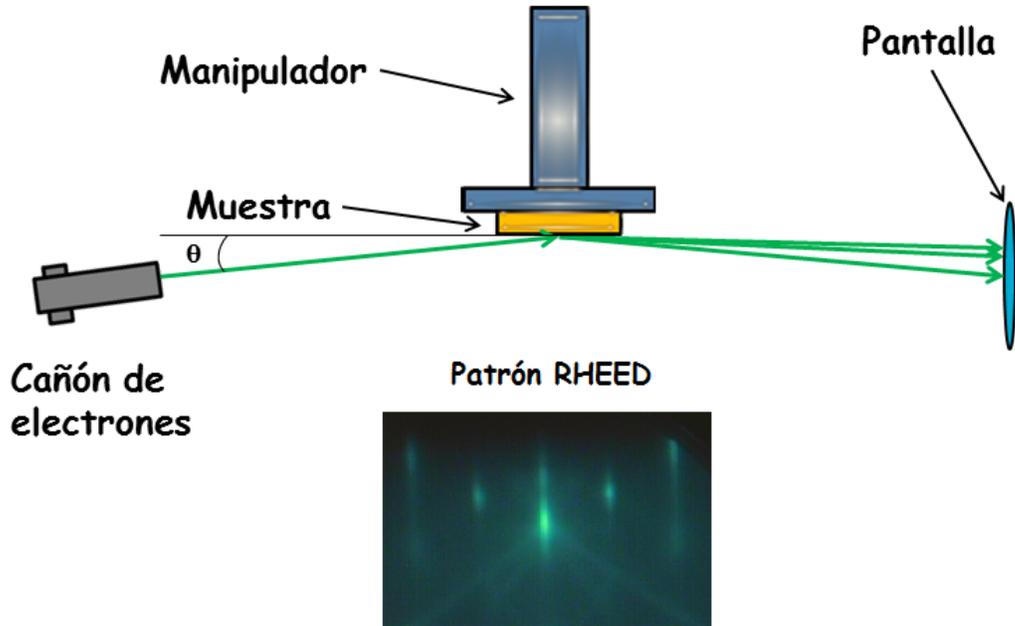


Figura 2.4: Geometría de experimento RHEED.

y difractado (k_f) de ser igual a un vector de onda recíproco (G_m).

$$k_f - k_i = G_m \quad (2.3)$$

Por conservación de energía la magnitud del vector de onda difractado k_f debe ser igual a la del incidente k_i , el lugar geométrico de todos los vectores de onda difractados es una esfera conocida como esfera de Ewald. La intersección de la esfera de Ewald con los puntos de la red recíproca determina las condiciones de difracción permitidas.

Si consideramos una muestra cristalina sobre la cual incidirá el haz de electrones con

vectores base \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , entonces podemos construir su red recíproca por medio de los vectores base

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi\vec{a}_2 \times \vec{n}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n})} \quad (2.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi\vec{n} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{n} \times \vec{a}_1)} \quad (2.5)$$

donde \vec{n} es un vector normal a la superficie. La magnitud y dirección del haz de electrones esta dado por

$$k_i = \frac{p}{\hbar} \quad (2.6)$$

Donde p es el momento de los electrones, \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π y debido a la relación de Louis de Broglie $p = h/\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los electrones, la magnitud de k_i sera

$$|k_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

La intensidad máxima del haz difractado ocurre en las direcciones determinadas por las relaciones de Laue. Para encontrar dicha condición, se consideran dos puntos de dispersión separados por d como se muestra en la figura 2.5. Si incide un haz en la dirección \hat{n} con longitud de onda λ y vector de onda $k = 2\pi\hat{n}/\lambda$. Se observará un haz dispersado en la dirección \hat{n}' con longitud de onda λ y vector de onda $k' = 2\pi\hat{n}'/\lambda$, de forma que la diferencia de trayectorias entre los haces dispersados por cada uno de los dos puntos será un numero entero de longitudes de onda. Podemos ver de la figura que la diferencia será

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = d \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \quad (2.8)$$

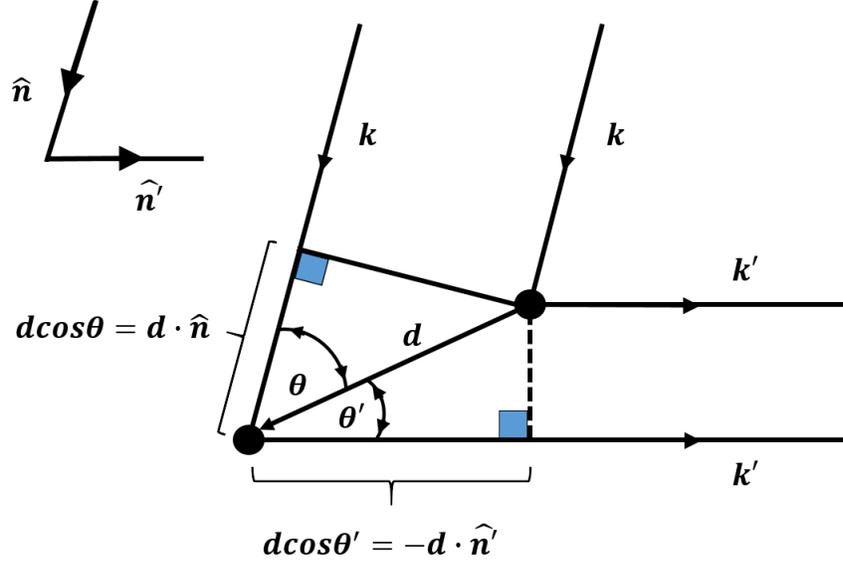


Figura 2.5: Ilustración de la diferencia de trayectorias de haces dispersados por dos puntos separados una distancia d .

La condición para interferencia constructiva es entonces

$$d \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad (2.9)$$

Para m entero. Multiplicando ambos lados de (1.9) por $2\pi/\lambda$ nos da una condición para los haces incidentes y dispersos:

$$d \cdot (\hat{k} - \hat{k}') = 2\pi m \quad (2.10)$$

Si ahora consideramos no solo dos puntos de dispersión sino un arreglo de puntos en una red de Bravais, tendremos que puesto que los sitios están separados unos de otros

por los vectores de Bravais R , la condición para que los haces dispersados interfieran constructivamente es que la expresión (1.10) se mantenga para todos los valores de d que son vectores de red de Bravais:

$$R \cdot (\hat{k} - \hat{k}') = 2\pi m \quad (2.11)$$

Con estos resultados y tomando en cuenta la esfera de Ewald (figura 2.6), la estructura cristalina de la muestra se puede determinar. La distancia entre puntos de la red recíproca

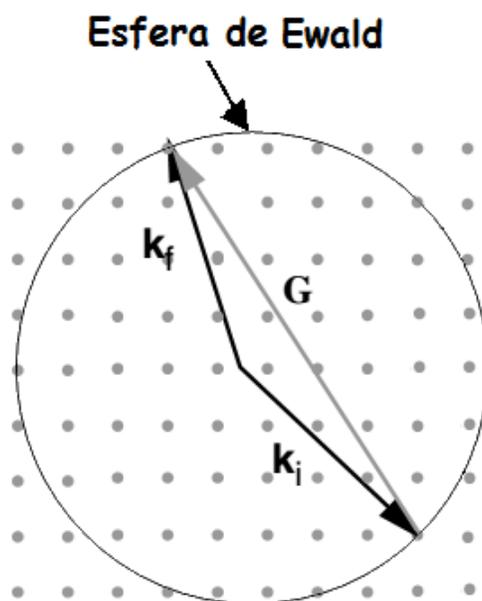


Figura 2.6: Construcción de la esfera de Ewald.

es inversamente proporcional a la distancia entre puntos de la red real, por lo tanto si una red real se extiende a lo largo de un eje, entonces los puntos de la red recíproca se acercarán con respecto a ese eje. En el caso extremo si tenemos un plano de átomos, la red

recíproca será un arreglo de barras infinitas a lo largo de la dirección normal al plano. De igual forma la difracción ocurrirá en el punto donde la esfera de Ewald corte las barras de la red recíproca y el patrón observado en la pantalla estará compuesto por líneas (figura 2.7).

Es así como la distancia entre las barras o puntos vistos en el patrón RHEED está relacionada con la distancia entre los átomos del material sobre el cual incide el haz de electrones, de forma que se puede estimar el parámetro de red del material mediante:

$$a_{pelicula} = \frac{(S_{sustrato}) (a_{sustrato})}{S_{pelicula}} \quad (2.12)$$

Donde S es la distancia entre barras medida en la pantalla fosforescente y a es la constante de red.

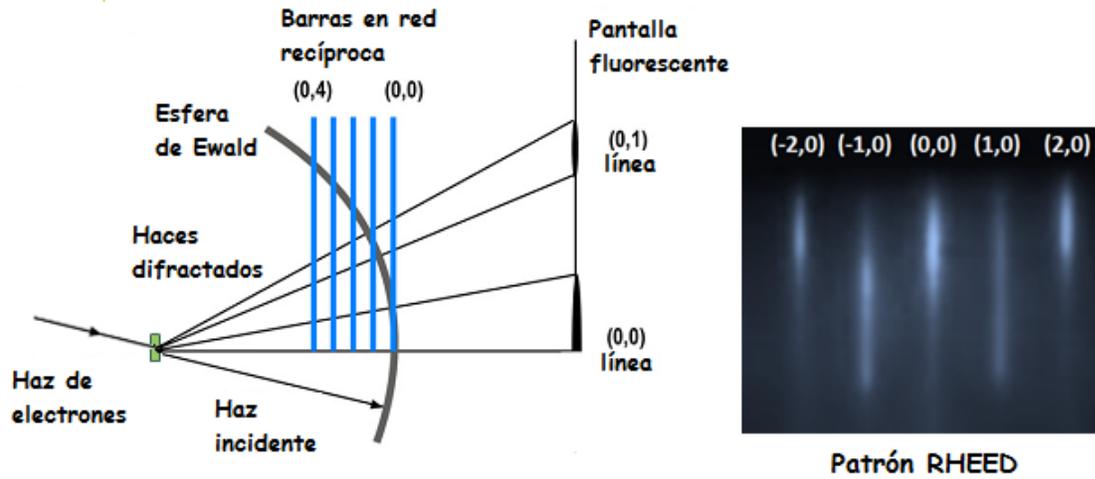


Figura 2.7: Patrón de líneas observado en superficies planas.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

3.1. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés), es la emisión espontánea de luz de un material después de haber sido excitado con una radiación electromagnética (fotones), cuya energía debe ser mayor que la brecha prohibida del material (E_g). Es una técnica no destructiva que puede dar información de un material como el nivel de impurezas, el ancho de banda prohibida y su calidad cristalina. Cuando la luz incide sobre la muestra, los fotones se absorben y se crean excitaciones electrónicas, luego estos estados excitados se relajan, es decir los electrones regresan a su estado base liberando energía en forma de luz, la cual se puede coleccionar y analizar para así conocer las propiedades del material radiado. La figura 3.1 muestra un esquema del arreglo de fotoluminiscencia empleado en el presente trabajo. Un láser de HeCd con longitud de onda de emisión de 326nm incide sobre la muestra, la luz emitida es colimada y focalizada con lentes hacia un monocromador,

quien separa la luz en sus diferentes longitudes de onda. Finalmente se mide la intensidad como función de la longitud de onda mediante un dispositivo de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés) y los datos obtenidos son guardados en una computadora.

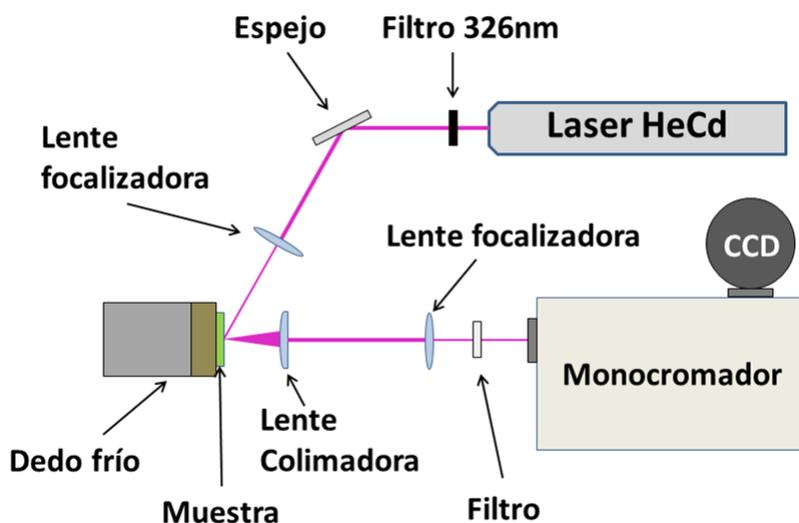


Figura 3.1: Arreglo experimental para caracterización por fotoluminiscencia (no se encuentra a escala)

Si se tiene una energía de luz incidente $h\nu > E_g$, los electrones son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, de manera que dejan huecos en la banda de valencia formando pares electrón-hueco. Si la recombinación de los portadores produce emisión de fotones se llama radiación radiativa, en caso contrario será no radiativa. La forma radiativa suele ser dominante a bajas temperaturas, por dicha razón se realizan mediciones a baja temperatura, típicamente a 10K.

Las recombinaciones radiativas se pueden dividir a su vez en dos tipos, las intrínse-

cas, debidas a propiedades del material libre de defectos, y las extrínsecas, ocasionadas por impurezas o defectos. Cuando el par electrón-hueco permanece ligado por atracción coulombiana se denomina excitón, un excitón puede moverse por el cristal como una cuasipartícula, cediendo su energía de formación al recombinarse. El caso anterior es conocido como excitón libre, sin embargo esta cuasipartícula puede estar ligada a un átomo (donante, aceptor), conocido como excitón ligado.

En la figura 3.2 se muestran algunos procesos radiativos más comunes como electrón-hueco libres (eh), excitón libre (X), electrón-aceptor neutro (eA^0), excitón ligado al aceptor neutro (A^0X) y recombinación donante-aceptor (D^0X^0).

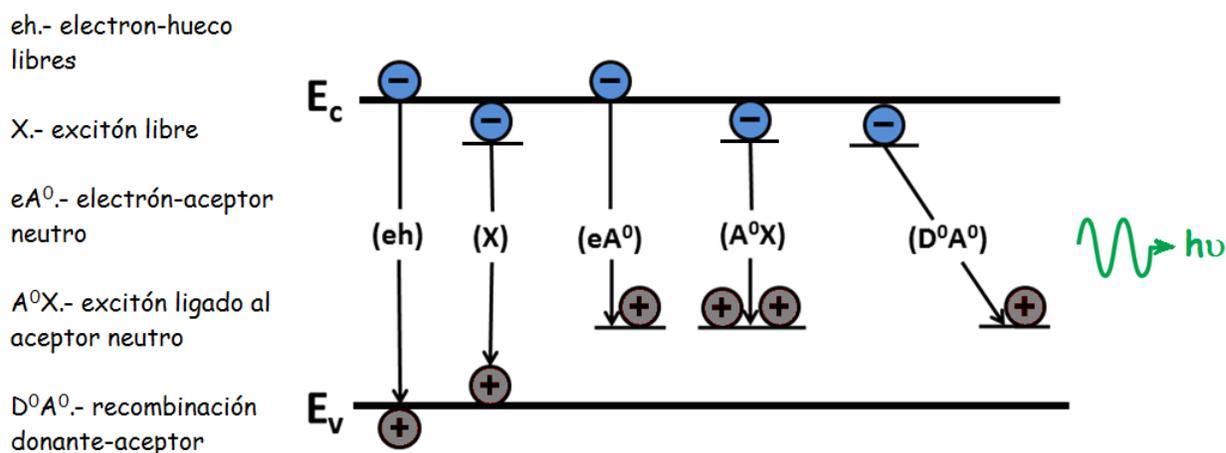


Figura 3.2: Representación esquemática de los procesos de recombinación radiativa más comunes

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy importante para conocer la topografía de una muestra. Se utilizan electrones emitidos de una fuente como tungsteno o hexaboruro de lantano (LaB_6) que luego son acelerados con energías entre 0.1 y 30 keV. Una serie de lentes electromagnéticas enfocan el haz de electrones hacia la muestra donde interacturará hasta una profundidad aproximada de $1 \mu m$ y se realizará un barrido sobre la superficie. Al incidir los electrones en una muestra, muchas señales se generan, entre ellas encontramos rayos X, luz visible, electrones Auger, electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) y electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés). Utilizando detectores para cada una de las señales, se pueden obtener imágenes de la muestra analizada, así como también la composición química. Cuando los electrones inciden sobre el núcleo atómico positivo de un elemento, éstos se dispersan con distintos ángulos, cuando lo hacen elásticamente son llamados BSE, es por ello que entre más grande sea el núcleo atómico, mayor cantidad de BSE habrá, de forma que además de conocer la morfología superficial, al obtener una imagen con retrodispersados, la diferencia de contraste dará una idea cualitativa de la composición química del material analizado. Los electrones incidentes también pueden desprender electrones de la banda de conducción de la muestra observada, conocidos como SE y también ayudan a conocer la morfología superficial del material. Si los electrones de los niveles mas internos de un átomo son desprendidos, electrones de estados de mayor energía ocuparán los niveles vacíos, emitiendo en este proceso radiación de más energía, como rayos X (figura 3.3). La emisión es característica para cada elemento químico, así que se puede identificar

un elemento si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados. Esta técnica se conoce como espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) y se utiliza para conocer la composición química de los materiales analizados. En este trabajo se obtuvieron imágenes tanto de la superficie de las muestras, como la sección transversal, lo cual ayuda a estimar la razón de crecimiento de las películas.

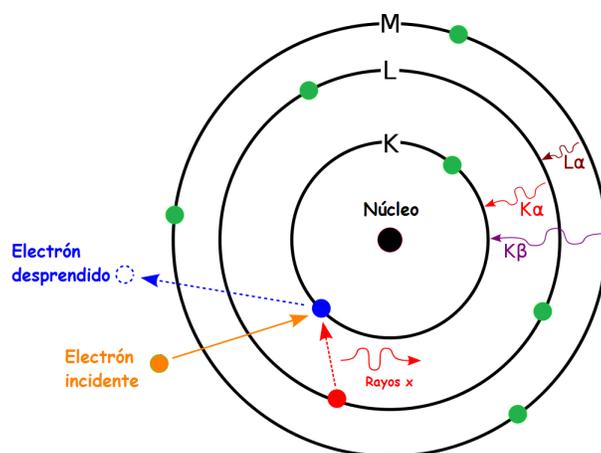


Figura 3.3: Proceso de emisión de rayos X para caracterización por EDS

3.3. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza para conocer la topografía de una muestra en tres dimensiones. Utiliza una punta delgada situada en un cantilever (figura 3.4) que se mueve barriendo la muestra, debido a la fuerza entre la punta y la superficie, el cantilever se dobla acorde a la magnitud de fuerza. Un láser incide sobre el cantilever y a medida que éste se dobla, la luz es reflejada hacia un fotodiodo. Las diferencias en la señal son usadas para saber que tanto

esta doblado el cantilever. Usando la ley de Hooke es posible determinar la fuerza entre la punta y la muestra. Un piezoeléctrico es utilizado para mover la muestra o la punta y obtener así una imagen de resoluciones de hasta unos cuantos nanómetros en direcciones x , y y z .

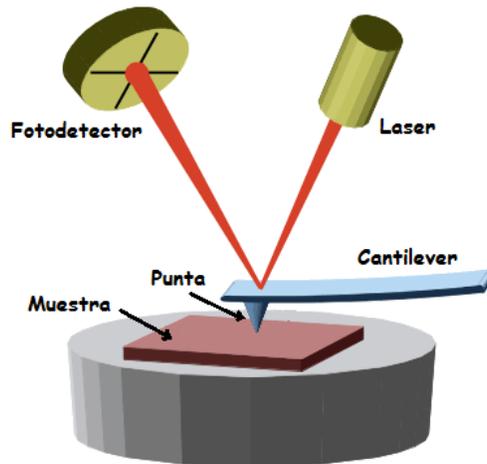


Figura 3.4: Diagrama del funcionamiento del AFM

El AFM puede operarse en dos modos globales; a) Con fuerza constante entre la punta y la muestra. En este modo la superficie se barre y el piezoeléctrico responde moviendo la distancia para restablecer la fuerza inicial si es que ésta cambia. b) A una distancia constante entre la punta y la muestra y es usado en superficies planas para obtener alta resolución. Se pueden realizar ajustes para obtener una mejor imagen dependiendo de la muestra usada como el material y las dimensiones de las puntas utilizadas.

Las mediciones en AFM pueden realizarse en modo contacto, no contacto y contacto intermitente (tapping). En modo contacto la fuerza entre punta y muestra es gobernada

por el régimen de repulsión (figura 3.5) y como su nombre lo indica el barrido se realiza manteniendo interacción entre la punta y la superficie. El modo no contacto la frecuencia de resonancia se mantiene constante y se utiliza para estudiar superficies duras. En modo tapping la punta oscila a su frecuencia de resonancia y puede ser usada para superficies suaves como muestras biológicas y en soluciones acuosas.



Figura 3.5: Gráfica de fuerza contra separación entre la punta y la muestra en AFM. Se muestran las regiones de medición de modo contacto, no contacto y tapping

3.4. Difracción de Rayos x de Alta Resolución

La difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva importante para la caracterización estructural de materiales cristalinos, puede utilizarse para conocer propiedades como la constante de red, orientación cristalográfica, esfuerzos y espesor. Un arreglo básico de HRXRD se encuentra en la figura

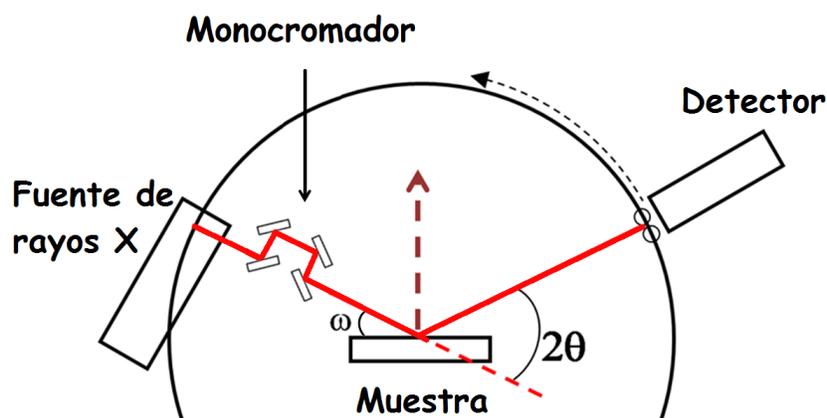


Figura 3.6: Difractómetro básico de HRXRD

3.6. Una fuente produce un haz de rayos X divergente de un espectro amplio. El haz pasa a través de un monocromador compuesto por cuatro cristales de Ge (022) que sirven para disminuir la divergencia del haz y eliminar las líneas de emisión $k - \alpha_2$ y $k - \beta$ y obtener únicamente la línea $k - \alpha_1$. Después, el haz incide en la muestra y luego de difractarse se analiza con un detector. Debido a que la longitud de onda de los rayos X es del orden de la separación atómica del material, se produce el fenómeno de difracción, el cual puede ser descrito mediante la ley de Bragg

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Donde d es la separación entre planos cristalográficos, θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero. La separación d para sistemas cúbicos, esta dada

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

Donde a es el parámetro de red y h, k y l son los índices de Miller. La variación del ángulo incidente permite analizar diferentes propiedades. Dentro las mediciones más usuales se encuentran las $\omega - 2\theta$ o $2\theta - \omega$ que pueden servir para determinar las constantes de red y proveer información acerca del desacople de red. Además puede dar información acerca de la tensión en las películas y la composición de materiales en compuestos. Otro modo común es el de ω donde el detector se halla fijo y la muestra se mueve alrededor de la posición que satisface la condición de Bragg. A este tipo de medición se le llama rocking curve, donde de intensidad de la señal es graficada como función del ángulo. La posición, intensidad y ancho de los picos obtenidos se debe interpretar para conocer propiedades como composición, calidad cristalina, dislocaciones entre otras. Otro tipo de medición llamado mapa de espacio recíproco (RSM, por sus siglas en inglés) es una combinación de mediciones $\omega - 2\theta$ variando en cada una el valor de ω . Usando RSM es posible obtener mayor información de dislocaciones, fases cristalinas así como parámetros de red.

Capítulo 4

Crecimiento y caracterización de películas

4.1. Películas de α -InN

La primera serie de películas obtenidas fueron de InN crecidas directamente sobre sustratos de MgO (100). En un principio se planteó que los pozos cuánticos del objetivo principal de la tesis fueran de InN, por ello, se buscó condiciones de crecimiento adecuadas para la síntesis de dichas películas. La tabla 4.1 muestra las películas más representativas y sus parámetros de crecimiento. Como se explicará más adelante las películas obtenidas poseen una estructura hexagonal y no cubica, sin embargo, se encontró un resultado relevante y logró ser publicado [29].

Antes del inicio del crecimiento, al sustrato de MgO se le realiza un desengrasado. Primero es calentado en tricloroetileno por 5 minutos, después se hace un baño ultrasónico en acetona por 8 minutos y finalmente otro baño ultrasónico, esta vez en agua desionizada por 8 minutos. Para esta serie de crecimientos el sustrato se desorbió a 900 °C por 20

minutos dentro de la cámara de crecimiento, luego se expuso a nitrógeno atómico por 2 minutos. Se encontró que el crecer una capa colchón a baja temperatura (300°C por 5 minutos) ayuda a obtener una mejor calidad cristalina en las películas. Después, la temperatura del calefactor es ajustada a 500°C y se mantiene fija por 20 minutos. Una vez que las temperaturas del calefactor y la celda de indio se estabilizan, se procede con el crecimiento de InN por un tiempo total de 120 minutos.

Nombre de muestra	Temperatura Celda de In ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura Calefactor ($^{\circ}\text{C}$)
MInN1	830 (Sin capa colchón)	500
MInN2	830	500
MInN3	860	500
MInN4	800	500

Tabla 4.1: Películas de InN hexagonal crecidas sobre MgO

La muestra MInN1 a diferencia del resto, se creció sin la capa colchón. En la figura 4.1 se observa el patrón de difracción de la muestra MInN1 durante el crecimiento luego de 3, 60 y 120 minutos. En los primeros minutos el patrón pasa a ser punteado puesto que el crecimiento de la muestra es tridimensional. Al terminar el depósito, la superficie continúa siendo en tres dimensiones.

La figura 4.2, presenta el patrón de difracción de la muestra MInN2 a los 5, 60 y 120 minutos de crecimiento. En los primeros minutos el patrón se vuelve puntual, sin embargo luego de una hora el patrón comienza a linealizarse, aunque no es su totalidad ya que cuenta con algunas partes puntuales. A las dos horas de crecimiento el patrón es más lineal por la superficie plana de la muestra.

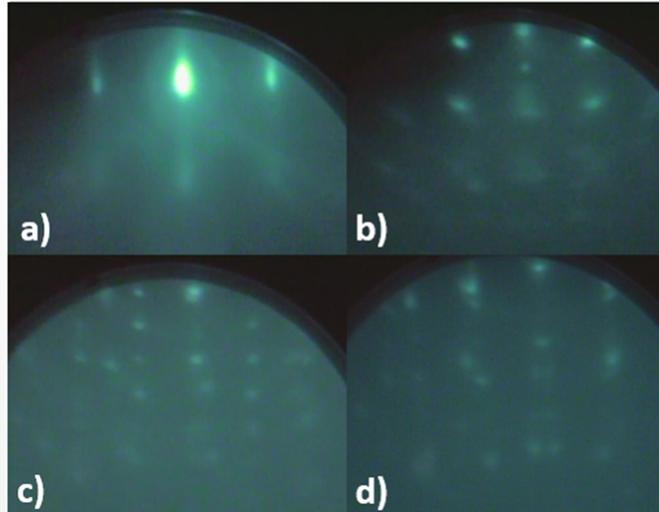


Figura 4.1: Patrones RHEED de muestra MInN1. En a) el patrón del sustrato de MgO. En b) el patrón luego de 3 minutos de crecimiento, c) luego de 60 minutos y d) luego de 120 minutos.

En la figura 4.3, puede apreciarse el patrón RHEED de las cuatro muestras luego de 120 minutos de crecimiento. Se puede notar que la muestra MInN2 (figura (c)) crecida con una temperatura en la celda de indio de 830°C y utilizando capa colchón, es la que presenta un patrón más lineal. Si se compara (b) con (d), se aprecia que a pesar de haberse crecido a la misma temperatura de celda de indio, el patrón de la muestra con capa colchón corresponde al de una superficie plana a diferencia de la otra.

Analizando más detalladamente la figura 4.3 (c), graficando un perfil de intensidades (figura 4.4), se pudo observar que al final del crecimiento existe una difracción de dos redes, rotadas 30° una con respecto de otra (figura 4.5). Una orientada en la dirección $[01\bar{1}0]$ y la otra en $[11\bar{2}0]$.

En la figura 4.6 se muestra el difractograma de la muestra MInN2 donde el pico (0002)

de la fase hexagonal de InN centrado en 31.4° tiene un ancho a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) de 0.24° . También se puede observar el pico (002) del MgO en 43° .

La superficie del crecimiento MInN₂ es mostrada en la figura 4.5. Se logran apreciar distintos cristales hexagonales orientados en dos direcciones preferenciales.

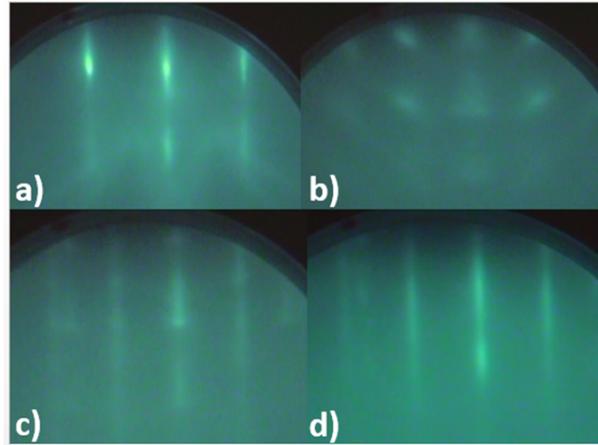


Figura 4.2: Patrones RHEED de muestra $MInN2$. En a) el patrón del sustrato de MgO . En b) el patrón luego de 5 minutos de crecimiento, c) luego de 60 minutos y d) luego de 120 minutos.

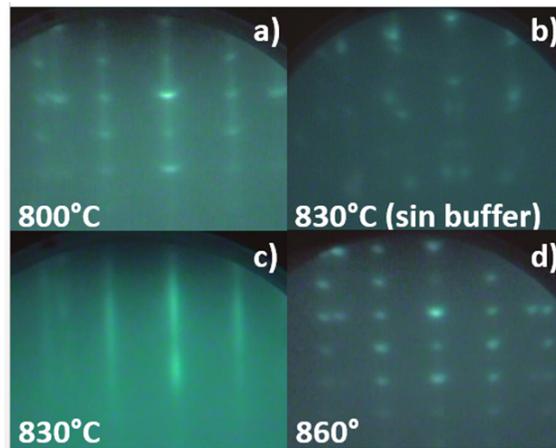


Figura 4.3: Patrones RHEED de muestras al final del crecimiento (120 minutos) En a) se muestra la figura $MInN4$, en b) $MInN1$, en c) $MInN2$ y en d) $MInN3$.

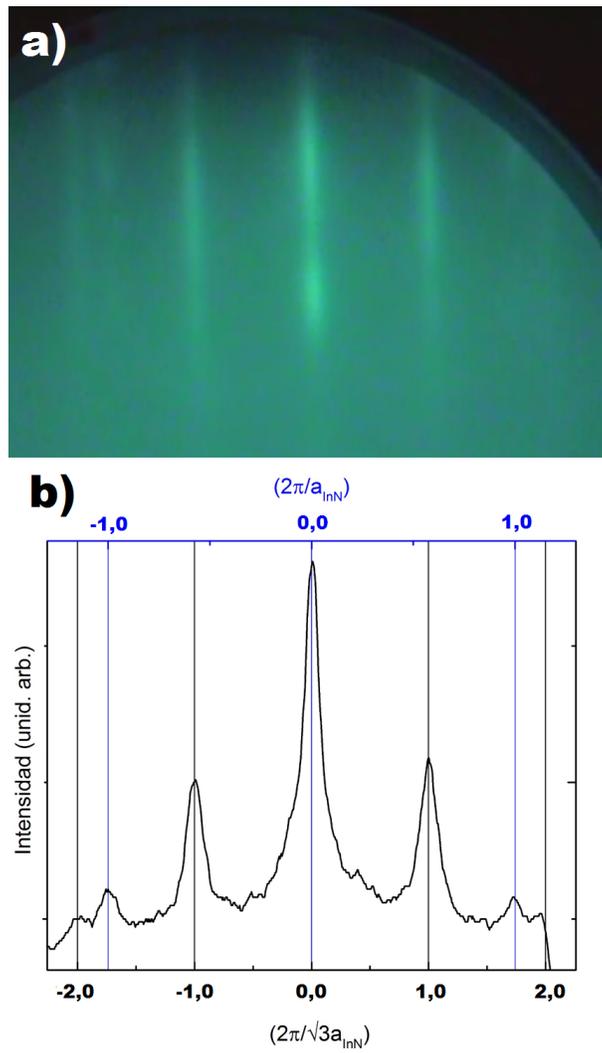


Figura 4.4: Patrón RHEED en la dirección $[01\bar{1}0]$ de muestra MInN2 al final de crecimiento (a) y perfil de intensidades (b)

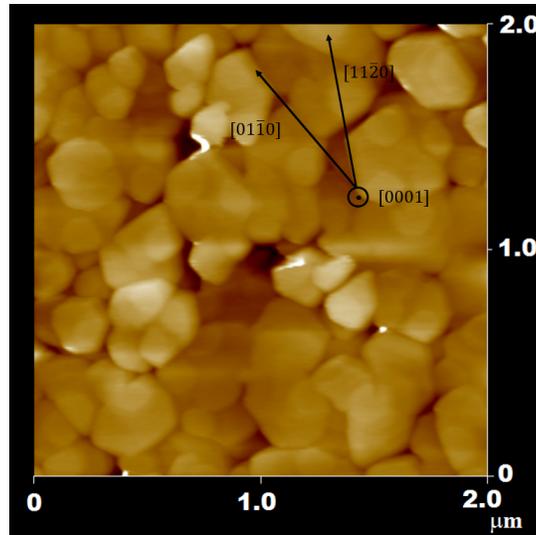


Figura 4.5: Imagen AFM de muestra $MInN_2$. Se observan cristales hexagonales orientados en dos direcciones preferenciales.

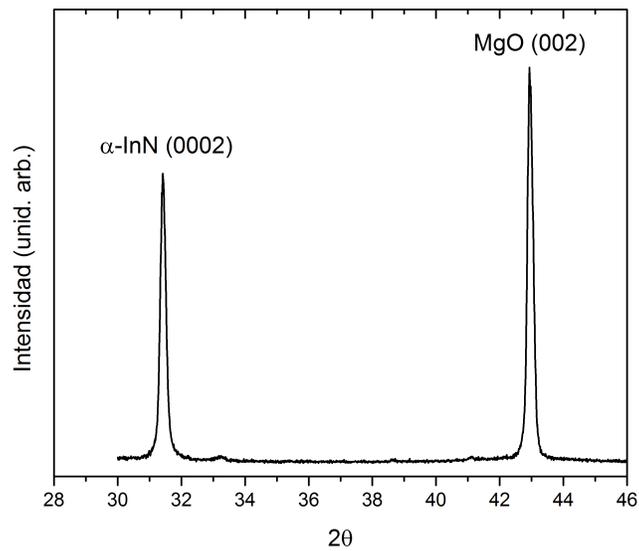


Figura 4.6: Difractograma de muestra $MInN_2$. Se observa la difracción del plano (0002) de α -InN

4.2. Películas de β -GaN

La segunda serie de muestras obtenidas fueron de GaN, cuyo crecimiento se realizó sobre sustratos de MgO (100). Para las películas de GaN se usaron dos celdas de galio, la primera con un crisol de 2.7 cm de diámetro y la segunda con uno de 2.1 cm. Con la primera celda se realizaron algunos crecimientos (tabla 4.2). Al igual que las muestras de InN, al principio se realiza un desengrasado con tricloroetileno, acetona y agua desionizada, en el proceso descrito anteriormente. Para estas muestras los sustratos se desorbieron en la cámara de crecimiento a una temperatura de 850°C por 20 minutos, luego se expusieron a nitrógeno atómico por dos minutos usando una potencia de radiofrecuencia de 230 W y un flujo de nitrógeno de 2.3 SCCM. Finalmente, se realizó el crecimiento de GaN. Como se indica en la tabla, la potencia de la celda de galio se mantuvo fija y se varió la temperatura de calefactor. La muestra DGaN10 (figura 4.7 (b)), a diferencia del resto de las muestras de esta serie, presenta un patrón lineal luego de 30 minutos de crecimiento.

Nombre de muestra	Potencia Celda de Ga (W)	Temperatura Calefactor ($^{\circ}\text{C}$)
DGaN8	198	837
DGaN9	198	827
DGaN10	198	817
DGaN11	198	822

Tabla 4.2: Primera serie de películas de GaN cúbico crecidas sobre MgO usando un crisol de 2.7 cm

Debido a una avería en la celda con crisol de 2.7 cm, se usó la segunda celda con el crisol de menor diámetro, de manera que las condiciones de crecimiento variaron. Por

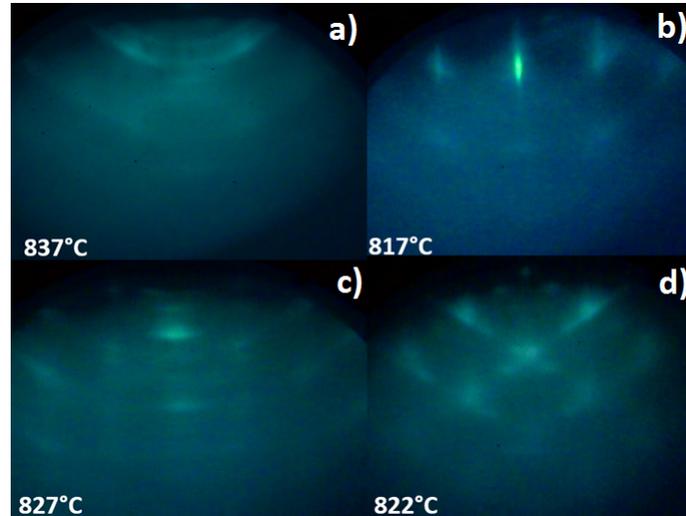


Figura 4.7: Patrones RHEED de muestras a los 30 min del crecimiento. En a) se muestra la figura DGaN8, en b) DGaN10, en c) DGaN9 y en d) DGaN11.

dicho motivo, se buscaron condiciones óptimas de crecimiento de GaN para la nueva celda. Así, la potencia de radiofrecuencia fue ahora 230 W, con un flujo de nitrógeno de 1.3 SCCM. Las temperaturas del calefactor y la celda de galio fueron de 770°C y 960°C respectivamente, con una potencia de 292 W para la celda.

Mediante HRXRD es posible determinar la fase cúbica de las muestras (figura 4.8). También con el uso de AFM la superficie característica en forma de mosaicos cúbicos de películas de GaN cúbico es vista (figura 4.9). Para conocer la razón de crecimiento con esas condiciones, se creció una capa de GaN por 30 minutos, luego se cortó la muestra y se observó su sección transversal con el uso de SEM (figura 4.10). Se encontró entonces una razón de crecimiento de 13.8 ± 2 nm/min.

Gracias al análisis de los patrones RHEED fue posible determinar la cantidad de

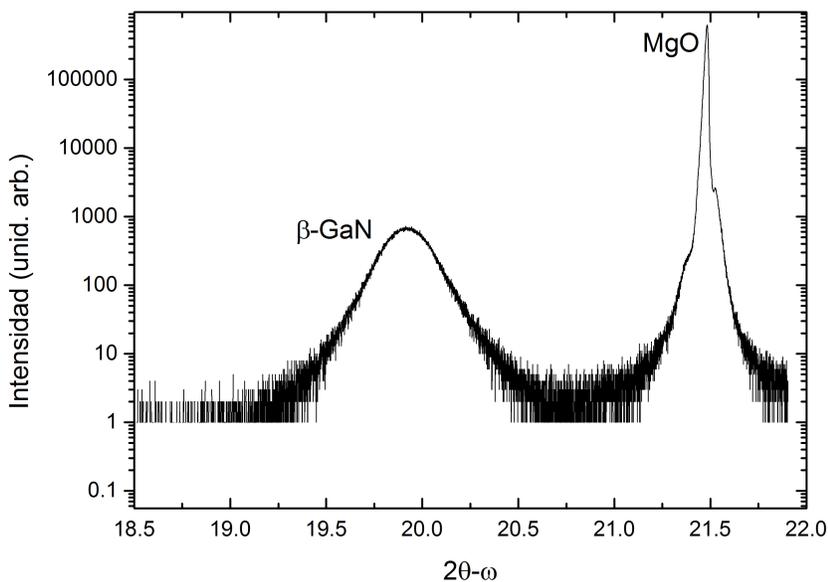


Figura 4.8: Difractograma de GaN cúbico.

galio correcta en tiempo real que se debía de utilizar para los crecimientos de GaN. Se encontró que cuando se tiene una potencia de celda de Ga baja (bajo flujo de galio), se forma una reconstrucción 3×1 en la dirección $[110]$ (figura 4.11 a)). Con un flujo adecuado de galio se presenta un patrón lineal como el de la figura 4.11 b)). De igual forma, el patrón se vuelve difuso (figura 4.11 c)) si se tiene un flujo excesivo de galio.

Se halló que las condiciones óptimas necesarias para hacer crecer una película de GaN de buena calidad son: temperatura de calefactor de 770°C , temperatura de celda de galio de 900° , flujo de nitrógeno de 1.3 SCCM y una potencia de radiofrecuencia igual a 230W.

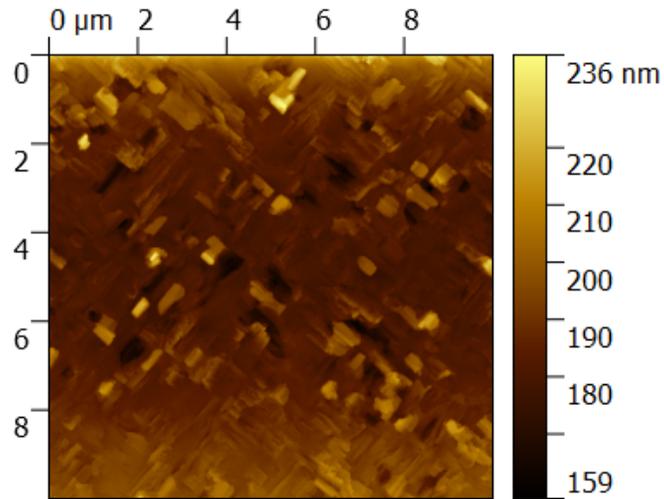


Figura 4.9: Imagen AFM de superficie de GaN cúbico.

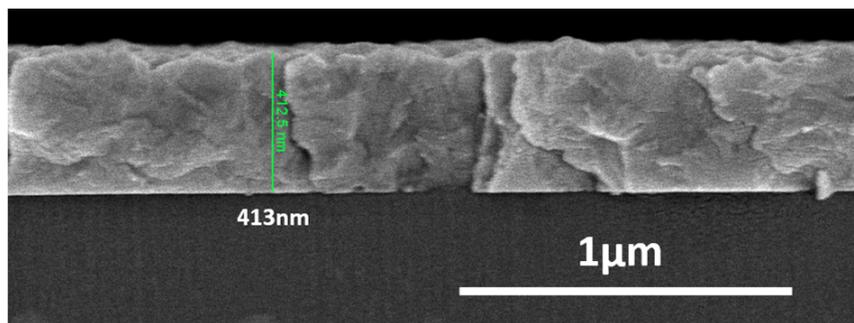


Figura 4.10: Micrografía electrónica de barrido mostrando sección transversal de GaN cúbico.

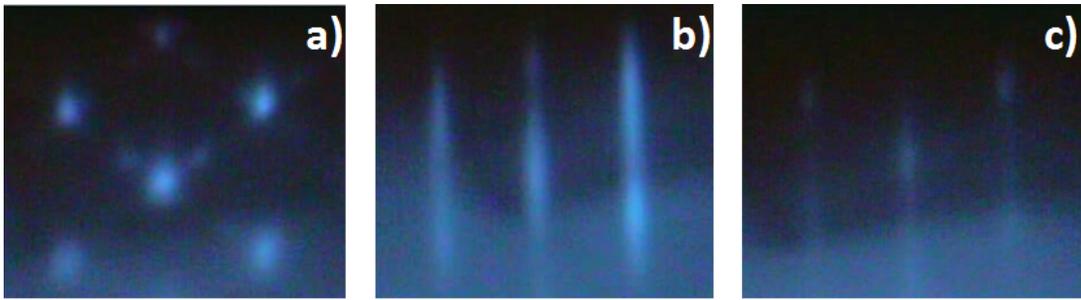


Figura 4.11: Patrones RHEED de GaN cúbico dirección [110]. En a) se tiene un bajo flujo de Ga, en b) un flujo adecuado y en c) un flujo excesivo.

4.3. Películas InGaN/GaN

Todas las películas de InGaN fueron crecidas sobre una capa colchón de GaN a fin de obtener la mejor calidad cristalina. De nueva cuenta, los crecimientos se realizaron sobre sustratos de MgO. Los sustratos fueron desengrasados con el proceso ya descrito, esta vez su desorción dentro de la cámara de crecimiento se realizó a $900^{\circ}C$ por 30 minutos. Para conocer la razón de crecimiento del compuesto ternario, se crece una capa colchón de GaN por 30 minutos con los flujos de galio y nitrógeno determinados anteriormente. Después, se deposita una capa de InGaN por 120 minutos y luego la sección transversal es vista por SEM (figura 4.12). Puesto que la razón de crecimiento del InN es más lenta que la de GaN, la razón estimada para las capas de InGaN siempre es menor que la de GaN.

Una forma de conocer la concentración de indio en las aleaciones de InGaN sintetizadas, es mediante HRXRD. Una vez que se conocen las constantes de red de β -InN (4.58\AA) y β -GaN (4.52\AA), se usa la ley de Vegard para constate de red (figura 4.15)

$$a_{InGaN} = xa_{InN} + (1 - x)a_{GaN} \quad (4.1)$$

Donde x es la concentración de indio y a es la constante de red. Si despejamos x , nos queda

$$x = \frac{a_{InGaN} - a_{GaN}}{a_{InN} - a_{GaN}} \quad (4.2)$$

Luego, para conocer el valor de a_{InGaN} usamos la ecuación para la separación entre planos de sistemas cúbicos

$$\frac{1}{d^2} = (h^2 + l^2 + k^2) \frac{1}{a_{InGaN}^2} \quad (4.3)$$

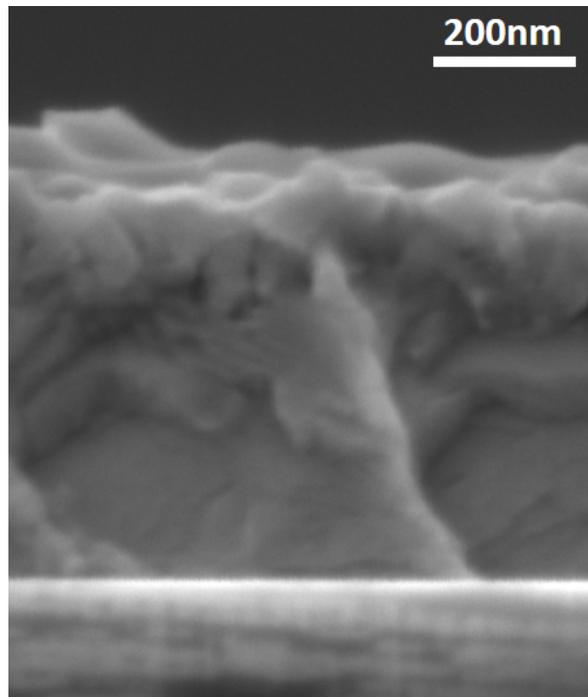


Figura 4.12: Micrografía SEM de la sección transversal de una película InGaN/GaN/MgO.

Donde d es el espacio entre planos que es obtenido del difractograma de rayos X. De la ecuación 3.3, despejamos la constante de red

$$a_{InGaN} = d\sqrt{(h^2 + l^2 + k^2)} \quad (4.4)$$

Y sustituimos en la ecuación 3.2 para estimar la concentración de indio x .

Una serie de muestras de InGaN fue realizada con el objetivo de encontrar las condiciones para obtener diferentes concentraciones de indio. La figura 4.13 muestra los difractogramas de las diferentes muestras. Puede notarse como el pico (002) del compuesto ternario cambia de posición en el eje x a medida que se varia la concentración de indio. Conociendo la posición de la señal debido a la difracción de los planos (002) de la aleación, se estima la cantidad de indio en cada muestra.

Para conocer el gap óptico de las muestras, se realizaron mediciones de transmitancia en el rango de longitud de onda de 250 a 2000 nm. Una vez que se tienen las mediciones, el método de Swanepoel [30] es utilizado para conocer información de la muestra como el índice de refracción, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción y el espesor. Luego se realiza una gráfica de $T\alpha c$, donde se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía $h\nu$ (figura 4.14). Después, la extensión de la curva al eje x nos da el valor del ancho de banda prohibida.

Al tener los valores de concentración de indio y ancho de banda prohibida se puede graficar dichos valores y representar la ley de Vegard

$$E_{g,InGaN} = xE_{g,InN} + (1 - x)E_{g,GaN} - bx(1 - x) \quad (4.5)$$

Donde $E_{g,InGaN}$, $E_{g,InN}$ y $E_{g,GaN}$ son los anchos de banda prohibida de InGaN, InN y

GaN respectivamente, x es la concentración de indio y b es el parámetro de curvatura. Se halló que el valor b es de 1.4 de acuerdo a la gráfica experimental (figura 4.16).

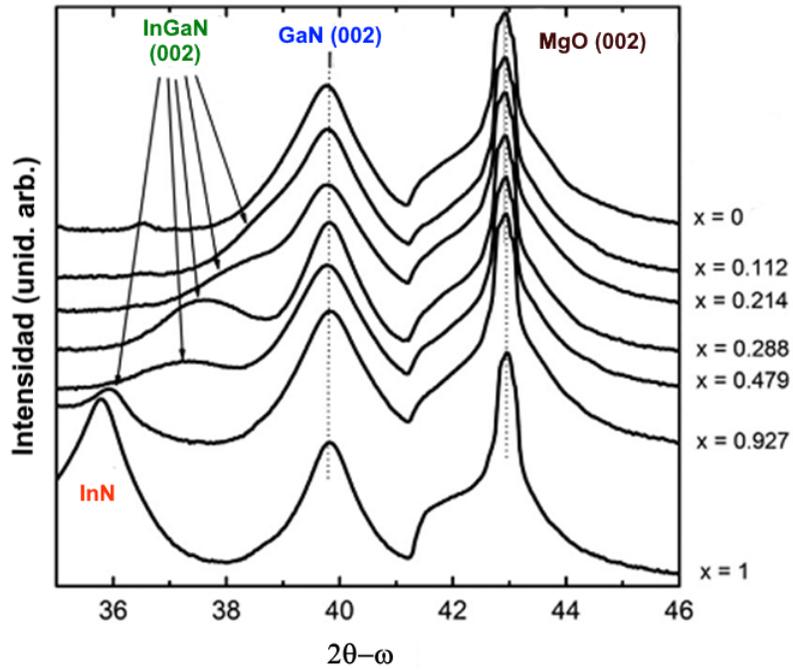


Figura 4.13: Difractogramas de muestras InGaN.

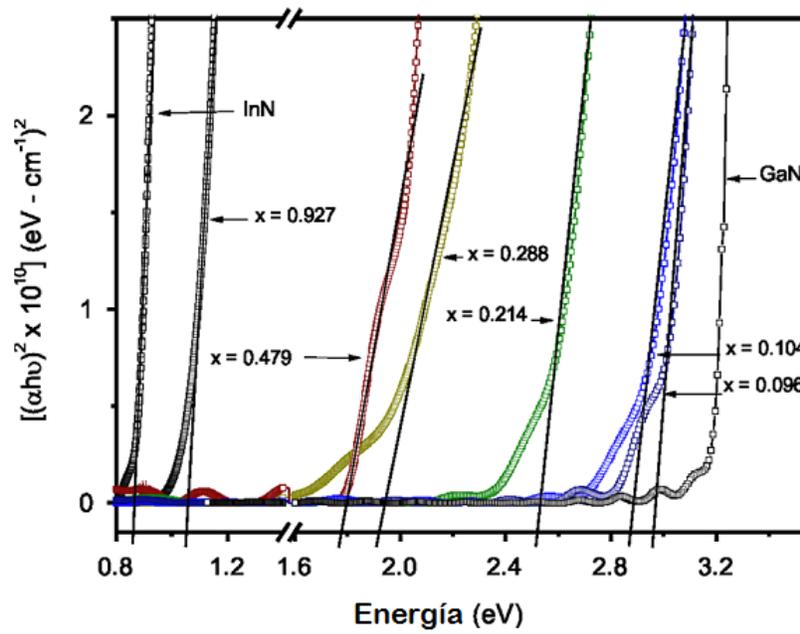


Figura 4.14: Variación de $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía $h\nu$ con la cantidad de indio en las aleaciones

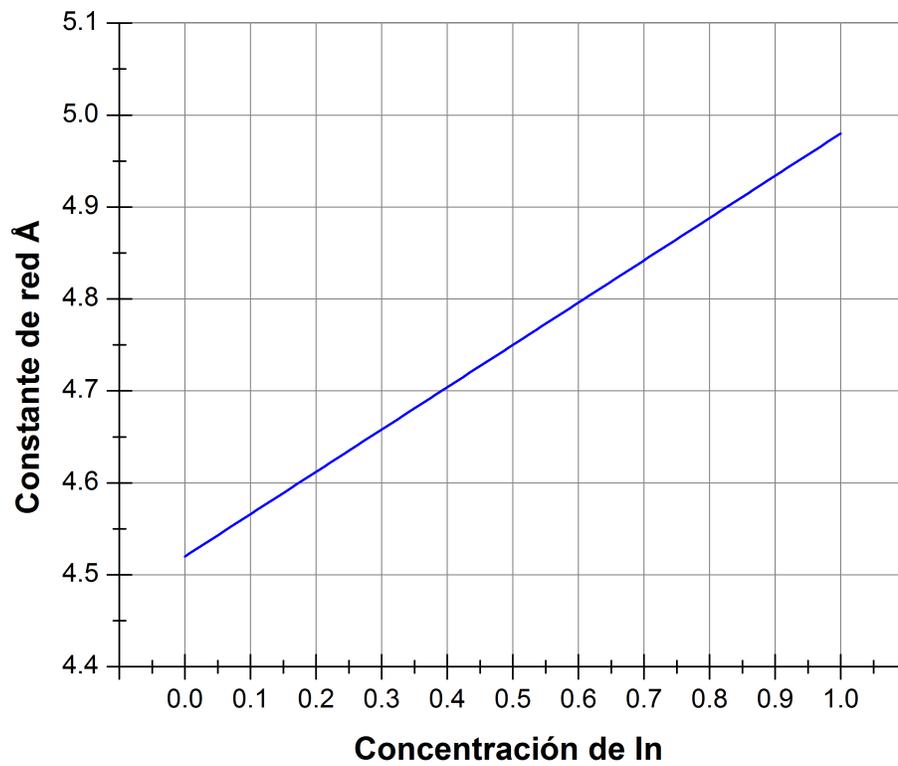


Figura 4.15: Ley de Vegard para constante de red.

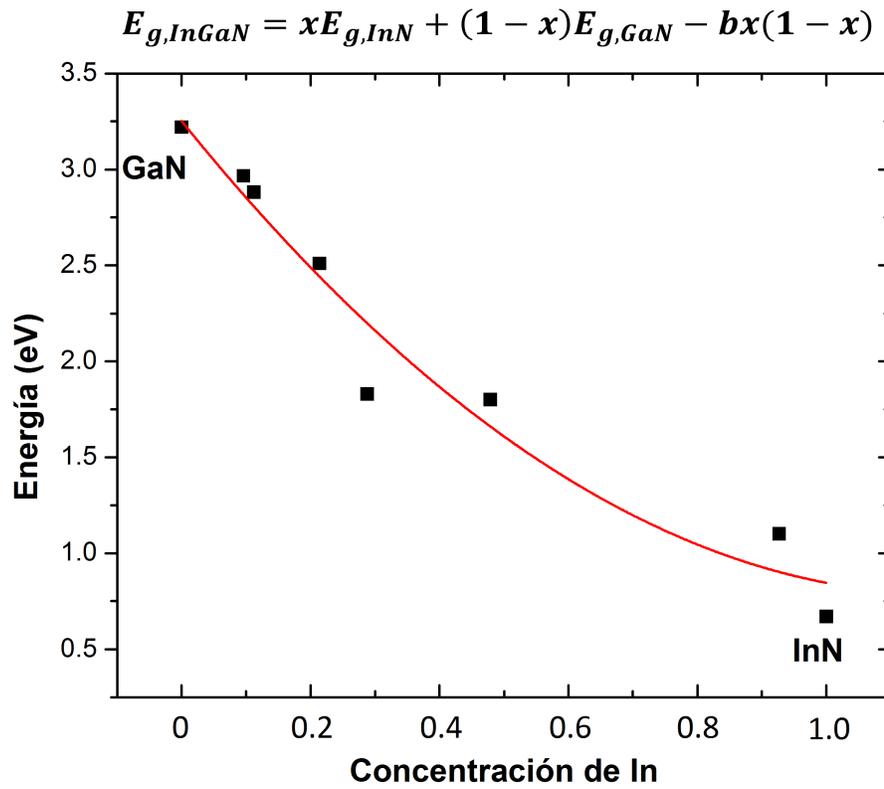


Figura 4.16: Ley de Vegard para ancho de banda prohibida.

4.4. Pozos de InGaN

Para la síntesis de pozos individuales se utilizó una capa colchón de GaN para todas las muestras, la cual fue crecida por treinta minutos. Luego, una capa de InGaN es depositada por un tiempo de entre 3 y 5 minutos. Por último, una barrera de GaN se hace crecer por un tiempo de entre 15 y 30 minutos. La tabla 4.3 muestra los datos de las muestras más representativas de un conjunto de crecimientos. Cada una de ellas cuenta con un pozo de InGaN con diferentes concentraciones en cada muestra. La figura 4.17 muestra

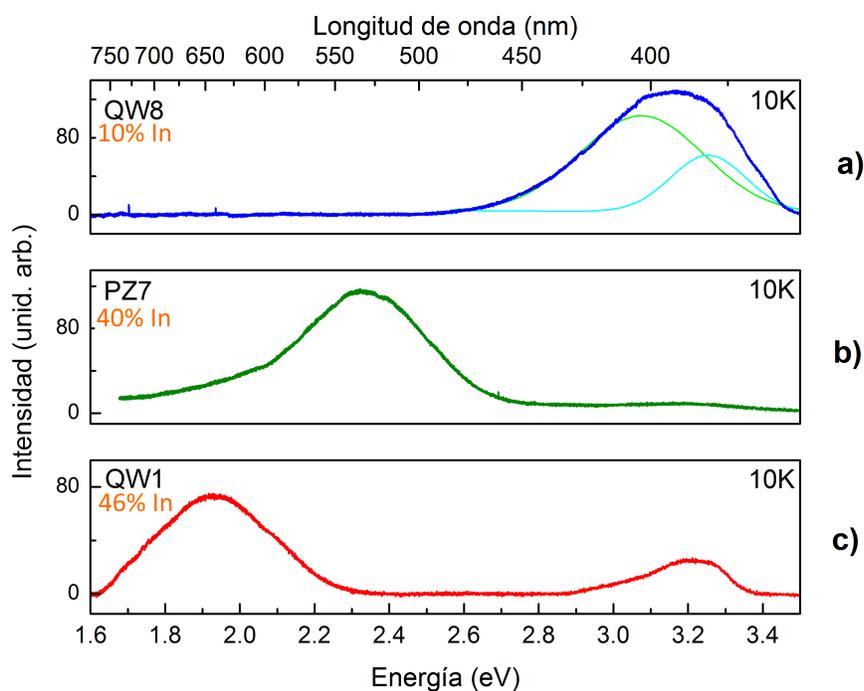


Figura 4.17: Fotoluminiscencia de muestras a 10K.

los espectros de fotoluminiscencia de las tres muestras. La muestra con menor cantidad

de indio (a) presenta una señal ensanchada cercana a 3.08 eV debido al traslape con la señal de nitruro de galio cúbico en 3.24 eV. La muestra en (b) tiene una concentración mayor y la señal obtenida se corre a 2.32 eV. En (c) la muestra con mayor cantidad de indio tiene su emisión en 1.92 eV.

Nombre de muestra	Temperatura Celda de Ga (°C)	Temperatura Celda de In (°C)	Temperatura Calefactor (°C)	Tiempo de crecimiento (min)	x
QW8	770	745	620	3	0.10
PZ8	704	748	620	5	0.40
QW1	749	760	620	4	0.46

Tabla 4.3: Parámetros de crecimiento de la película de $In_xGa_{1-x}N$ en pozos individuales

4.4.1. Pozos múltiples

Dentro de la serie de muestras crecidas con pozos múltiples, una de las más significativas fue la muestra 15s3q que fue realizada con varios pozos de InGaN con diferentes concentraciones de indio y barras de GaN. Primero, al igual que en las anteriores muestras, se creció una capa colchón de GaN por 30 minutos. Luego, los pozos de InGaN con barreras de GaN fueron hechos crecer como lo muestra la figura 4.18. Las temperaturas del calefactor y la celda de galio, para el crecimiento de los pozos, se mantuvo fija en $620^{\circ}C$ y $817^{\circ}C$ respectivamente. La temperatura de la celda de indio se cambió para cada uno de los pozos, fijándola en 711, 720, 725 y 733 grados centígrados, con el propósito de modificar la concentración de indio. La tabla 4.4, muestra los parámetros utilizados para la síntesis de los pozos en la muestra.

En la figura 4.19 se muestra el perfil de intensidades del patrón RHEED durante el

crecimiento de los pozos. El perfil del MgO (línea roja) se observa en la parte superior. Para las capas de InGaN (líneas azules), se logra apreciar como la distancia entre las barras $(\bar{1}0)$ y (10) disminuye, es decir, la constante de red aumenta a medida que la concentración de indio es incrementada en los pozos. Las barras de difracción en las diferentes capas de GaN tienen la misma distancia entre ellas. En la figura se encuentra el perfil para la capa colchón y la barrera final (líneas negras).

La figura 4.20 muestra el espectro de PL obtenido de la muestra. Se tienen cuatro principales emisiones en 1.79, 2.07, 2.71 y 2.92 eV para las películas ternarias, además de otra centrada en 3.26 eV debido al GaN. De acuerdo con la concentración calculada usando la constante de red estimada con RHEED y la ley de Vegard (ecuación 4.5) con un parámetro de curvatura $b = 1.4$, los anchos de banda prohibida en bulto serían 2.79, 2.57, 2.0 y 1.67 eV. Dado que hay confinamiento, los valores obtenidos en PL se encuentran recorridos a mayores energías.

En la figura 4.21 se muestra una aproximación de cálculos de pozo cuántico con barreras infinitas para anchos de pozo de 3, 4 y 10 nm (líneas negra, naranja y magenta punteada respectivamente). Los cuadros azules se graficaron con las energías obtenidas en PL para las muestras de pozos individuales, mientras que los triángulos verdes son de los pozos de la muestra 15s3q.

$$E_{g,InGaN} = xE_{g,InN} + (1 - x)E_{g,GaN} - bx(1 - x) \quad (4.6)$$

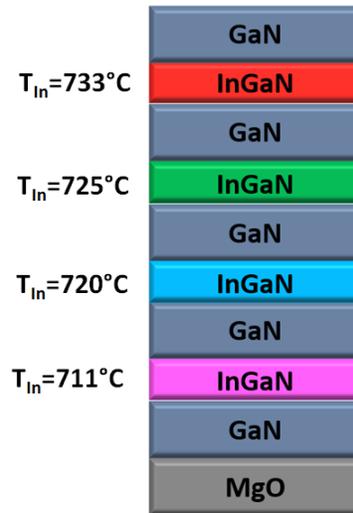


Figura 4.18: Esquema de crecimiento de muestra 15s3q.

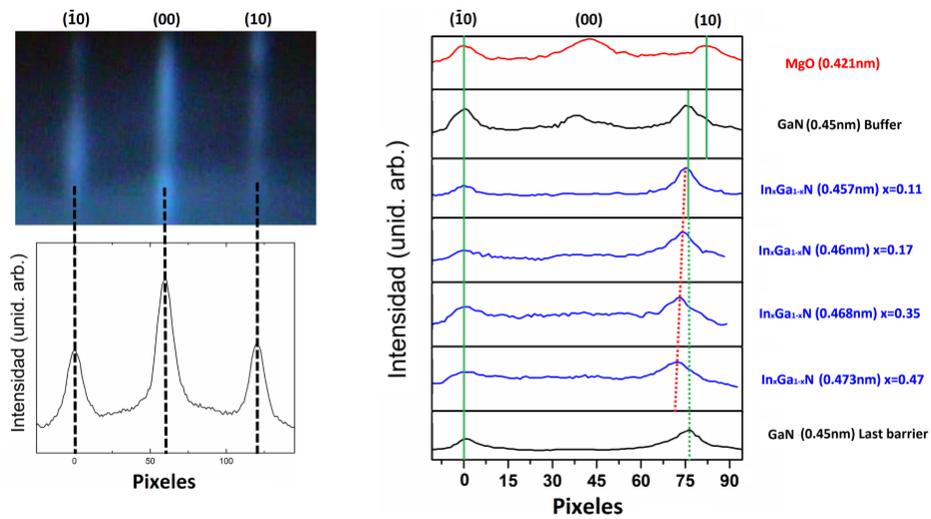


Figura 4.19: Estimación de las constantes de red a partir del patrón RHEED.

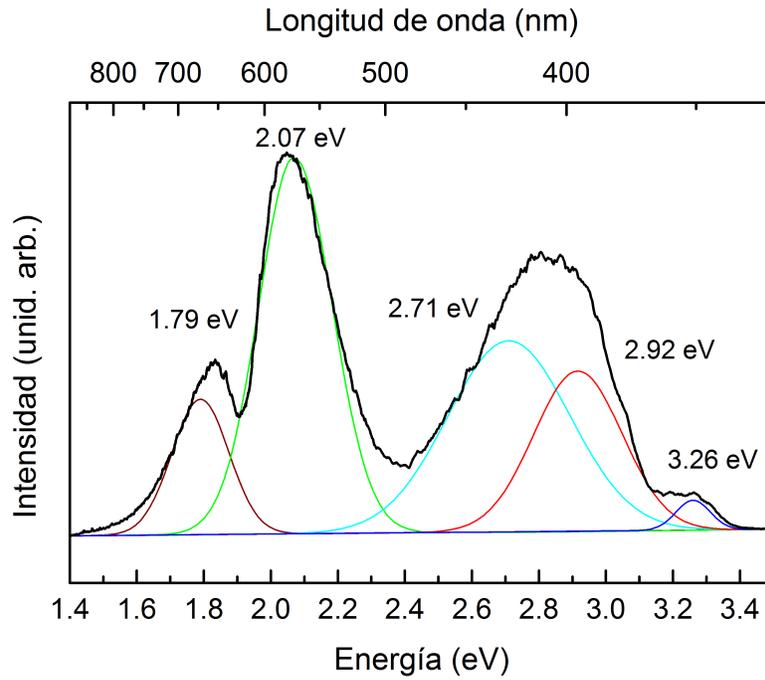


Figura 4.20: Fotoluminiscencia de muestra 15s3q con 4 pozos de InGaN.

	Temperatura Celda de Ga (°C)	Temperatura Celda de In (°C)	Temperatura Calefactor (°C)	Tiempo de crecimiento (min)	x
Pozo 1	817	711	620	8	0.11
Pozo 2	817	720	620	10	0.17
Pozo 3	817	725	620	10	0.35
Pozo 4	817	733	620	10	0.47

Tabla 4.4: Parámetros de crecimiento de muestra 15s3q

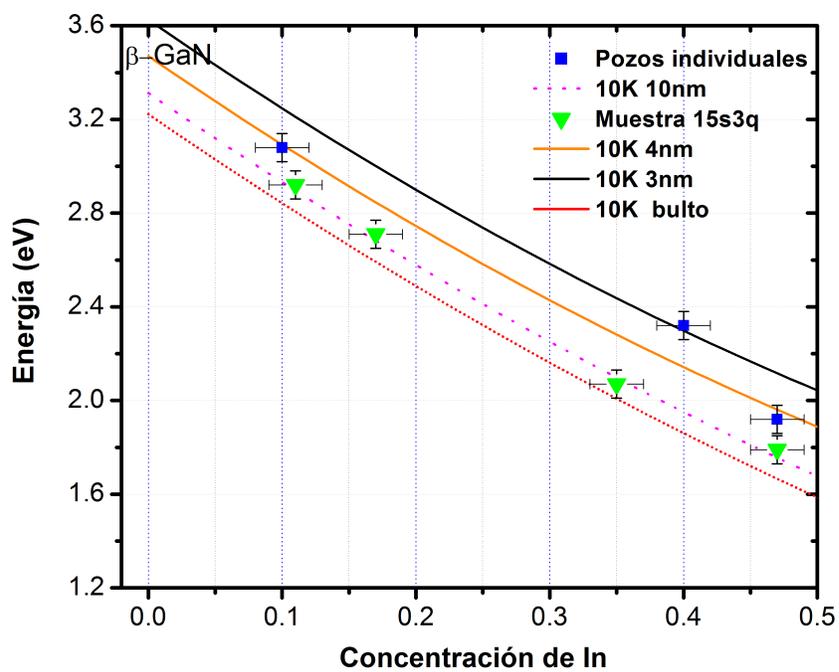


Figura 4.21: Energía vs. concentración de indio

Capítulo 5

Discusión y Análisis de Resultados

5.1. Películas de α -GaN

Las películas de InN crecidas tienen una buena cristalinidad como se observó en la difracción de rayos X. Se encontró un FWHM de 0.24 grados para el pico (0002) de InN, el cual es comparable con el ancho observado en el sustrato de MgO en el mismo difractograma. Las muestras MInN1 y MInN2 se crecieron a las mismas temperaturas tanto de celda de indio como de sustrato. Es evidente al analizar el patrón RHEED que la muestra que se creció usando una capa colchón(MInN2) de baja temperatura ($300^{\circ}C$) tiene mejor calidad que la otra muestra. Al crecer una capa de baja temperatura, se crean varios centros de nucleación, luego al realizar el depósito de una capa de alta temperatura, los centros se fusionan entre sí promoviendo un crecimiento bidimensional, así la cantidad de defectos disminuye y un crecimiento de mayor calidad cristalina es obtenido. A pesar de haber usado un sustrato con estructura cúbica, se obtuvo un crecimiento hexagonal, lo

anterior es debido a que existe una rotación de 30° en la red. Si se crece InN sobre MgO (100) cuya constante de red es de 4.21 \AA , debido a la constante de red del InN (3.54 \AA) se tiene un desacople de red de 16% . Sin embargo, si la red de InN se rota 30° el desacople disminuye solamente a 3% . Lo anterior propicia que la calidad cristalina de las muestras crecidas sea mejor y comparable a la que se obtiene utilizando sustratos hexagonales de zafiro, el cual es utilizado regularmente en crecimientos de nitruros hexagonales.

5.2. Películas de β -GaN

Luego de realizar crecimientos variando la temperatura del calefactor durante la síntesis de películas de GaN, se encontró que la temperatura ideal para el calefactor es de $770 \text{ }^\circ\text{C}$. Con una temperatura mayor, los átomos tienen una energía térmica más grande y se desorben de la superficie, con ello, una reconstrucción 3×1 (una red 3 veces más grande que la original) se forma en la superficie y es observada en la dirección $[110]$ del patrón RHEED. Sin embargo, además de la temperatura del calefactor, la temperatura de la celda de galio es de suma importancia de igual manera, ya que si la cantidad de galio no es suficiente, la reconstrucción 3×1 también es observada. Por otro lado, si el flujo de galio sobrepasa la cantidad ideal, la superficie comienza a metalizarse perdiendo cristalinidad, con ello los electrones no sufren el fenómeno de difracción en la muestra y el patrón RHEED se pierde. Lo anterior puede pasar con una temperatura de celda de galio elevada (flujo de galio excesivo) o una temperatura de sustrato por debajo de $770 \text{ }^\circ\text{C}$ (energía térmica insuficiente para que los átomos de galio se sitúen en la superficie). La exposición a nitrógeno antes del inicio de los crecimientos que se realiza sobre el sustrato

de MgO, optimiza el acople de los átomos de galio en la superficie [31] pues se crea una capa de átomos de N sobre el sustrato.

5.3. Películas de InGAN/GaN

Todas las películas de InGaN se crecen sobre capas de GaN, esto se realiza con la finalidad de evitar la mayor cantidad de defectos posibles. La constante de red de GaN es más cercana a la del sustrato, de forma que la capa colchón de GaN tiene un desacople de red menor con la película de InGaN si se compara con el desacople que tendría la aleación InGaN crecida directamente sobre MgO. La variación de la concentración de indio en las muestras fue observada gracias a la caracterización por HRXRD. La difracción debido a los planos (002) de InN, GaN y MgO en fase cúbica, son esperadas en $\theta = 18,02, 19,92$ y $21,45$ respectivamente. Aprovechando esta característica, se puede analizar la difracción de los planos (002) en una aleación ternaria InGaN, esa señal debe encontrarse entre 18.02 y 19.92 . Así que la concentración de indio en las películas fue estimada con este método. La curva de las mediciones de transmitancia de infrarrojo a ultravioleta muestran una oscilación característica debido a interferencias constructivas y destructivas producidos por el cambio de índice de refracción entre las películas y el aire. La posición de los máximos y mínimos de las oscilaciones además de caída de la curva está determinado por las constantes ópticas del material. El método de Swanepol se usó para encontrar los valores de ancho de banda prohibida óptico.

5.4. Pozos de InGaN

Realizando una estimación con la aproximación de pozo infinito con un ancho de 3 nm aproximadamente y utilizando masas efectivas para InN y GaN, se logró encontrar que para obtener emisiones en azul, verde y rojo, se requieren concentraciones de indio aproximadas de 10, 40 y 46 %. Usando las concentraciones anteriores, los anchos de banda prohibida para aleaciones en el bulbo serían 2.84, 1.85 y 1.66 eV respectivamente. Así, se procedió a realizar el crecimiento de pozos individuales con las concentraciones buscadas. El confinamiento cuántico producido por las dimensiones de los pozos propicia que las emisiones obtenidas en PL se encuentren a mayores energías que las que tendría la aleación ternaria en el bulbo.

Pozos múltiples

Con el uso de RHEED se pudo conocer in situ las constantes de red del material de cada capa crecida en esta heteroestructura. Lo que se observa en el patrón RHEED es el espacio recíproco, por lo tanto, la distancia entre las barras de difracción es inversamente proporcional a la constante de red de las películas. La concentración de indio fue de esta forma calculada. Finalmente con el confinamiento de cuatro pozos con diferentes concentraciones de indio entre sí, las emisiones esperadas fueron aproximadamente las esperadas y vistas en PL. Para variar la concentración de indio entre cada pozo únicamente se cambió la temperatura de la celda de indio, encontrando una temperatura ideal de sustrato para las aleaciones.

Capítulo 6

Conclusiones

Luego de la síntesis y caracterización de películas delgadas de nitruros, podemos separar el conjunto de crecimientos en dos partes principales. La primera engloba únicamente los crecimientos de InN con fase hexagonal y la segunda incluye el resto de los crecimientos con estructura cúbica de películas de InGaN y GaN.

Para la primera parte podemos concluir que

1. Luego del reordenamiento de los átomos en la superficie que se corroboró con los patrones RHEED, se logró obtener un desacople de red menor con sustratos de MgO (3%) que el que se tiene usando zafiro, lo cual propicia un crecimiento de mayor cristalinidad como pudo verse en el pico obtenido con la difracción de rayos X, el cual tiene un FWHM comparado al del sustrato de MgO.
2. La capa colchón en los crecimientos es de notable importancia, debido a que con la ausencia de ésta, y usando los mismos parámetros, la tendencia de crecimiento es en forma tridimensional y de menor calidad, tal y como se muestra en los patrones RHEED.

En la segunda parte se concluye que

3. Se encontraron las condiciones optimas de crecimiento, primero de GaN, observando los patrones RHEED y encontrando reconstrucciones causadas por insuficiencia de galio, además la pérdida de la intensidad del patrón se relacionó con exceso de flujo de galio. Así mismo, las condiciones de crecimiento para InGaN fueron encontradas.

4. Además, se analizó la superficie mediante AFM y se encontró un conjunto de mosaicos con estructura cúbica, morfología típica característica de superficies de nitruros cúbicos. De igual forma se encontró la difracción de los planos (002) de GaN en los difractogramas de rayos X.

5. Para las películas de InGaN se conoce que la temperatura de crecimiento de InN es menor a la de GaN, así que en la aleación InGaN debe tenerse una temperatura intermedia. Con el uso de HRXRD se estimó la concentración de cada muestra estudiando el corrimiento del pico (002) al pasar de GaN a InN.

6. Un parámetro de curvatura b de 1.4 se halló experimentalmente, valor reportado anteriormente únicamente por experimentos teóricos.

7. Tres pozos individuales de InGaN y barreras de GaN se sintetizaron, la caracterización por fotoluminiscencia mostró que se contaba con emisiones en los tres colores primarios (azul, verde y rojo), lo que corrobora la estimación teórica realizada con masas efectivas.

8. Finalmente, una estructura con cuatro pozos de InGaN en fase cúbica fue sintetizada, logrando emisiones del violeta al rojo, esto puede ser aplicado en dispositivos de emisión de luz blanca, además de celdas solares, aprovechando en mayor forma la absorción de luz solar en todo el espectro visible.

Bibliografía

- [1] I. E. Orozco Hinostroza, V. D. Compeán García , C. Cuellar Zamora, A. G. Rodríguez, E. López Luna y M. A. Vidal, *J. Crystal Growth* **435**, 110-113 (2016).
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki y Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [3] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, y T. Mukai, *Jpn. J. Appl.Phys.* **32**, L8 (1993).
- [5] S. F. Chichibu, T. Onuma, T. Aoyama, K. Nakajima, P. Ahmet, T. Chikyow, T. Sota, S. P. Denbaars, S. Nakamura, T. Kitamura, Y. Ishida y H. Okumura, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 1856 (2003).
- [6] P. Das y D.K. Ferry, *Sol. State Electron.* **19**, 851 (1976).
- [7] M. Fanciulli, T. Lei, y T.D. Moustakas, *Phys. Rev. B* **48**, 15144 (1993).
- [8] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J.Graham, Y. He y S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).

- [9] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, y F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**(12), R8381 (1996).
- [10] C. Du, Z. Ma, J. Zhou, T. Lu, Y. Jiang, P. Zuo, H. Jia y H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **105** 071108 (2014).
- [11] J. Yang , T. Wei, Q. Hu, Z. Huo, B. Sun, R. Duan y J. Wang, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **29** p. 357 (2015).
- [12] Y. Jiang, Y. Li, Y. Li, Z. Deng, T. Lu, Z. Ma, P. Zuo, L. Dai, L. Wang, H. Jia, W. Wang, J. Zhou, W. Liu y H. Chen, *Scientific reports*, **5** (2015).
- [13] R. Zhang, H. Lin, Y.L. Yu, D.Q. Chen, J. Xu y Y.S. Wang, *Laser Photonics Rev.* **8**, p. 158 (2014).
- [14] Chi-Feng Huang, Chih-Feng Lu, Tsung-Yi Tang, Jeng-Jie Huang, y C. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151122 (2007).
- [15] I. K. Park, J.Y. Kim, M.K. Kwon, C.Y. Cho, J.H. Lim y S.J. Park *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091110 (2008).
- [16] S.J. Chua, C.B. Soh, W. Liu, J.H. Teng, S.S. Ang y S.L. Teo, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5**, 2189 (2008).
- [17] H.F. Trung Nguyen, Q. Wang y Z. Mi *J. Elec. Mat.* **43**, 4 (2014).
- [18] H.-W. Lin, Y.-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee, y S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 073101 (2010).

- [19] K. Wu, T. Wei, H. Zheng, D. Lan, X. Wei, Q. Hu, H. Lu, J. Wuang, Y. Luo y J. Li, *J. Appl. Phys.* **115**, 123101 (2014).
- [20] C. B. Soh, W. Liu, A. M. Yong, S. J. Chua, S. Y. Chow, S. Tripathy, y R. J. N. Tan, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1788 (2010).
- [21] Y. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, y K. Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, 241 (2000).
- [22] S. F. Chichibu, T. Onuma, T. Sota, S.P. DenBaars, S. Nakamura, T. Kitamura, Y. Ishida y H. Okumura, *J. Appl. Phys.* **93**, 2051 (2003).
- [23] S. F. Li, D. J. As, K. Lischka, D. G. Pacheco-Salazar, L. M. R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Cardeira y E.A. Meneses *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **831** p. E8-15 (2004).
- [24] C. J. Stark, T. Detchprohm, S. C. Lee, Y. B. Jiang, S. R. J. Brueck, y C. Wetzel, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 232107 (2013).
- [25] *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*, ed. Mohamed Henini (Elsevier Science, 2012).
- [26] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, y S. Yoshida *J. Crystal Growth* **178**, 113 (1997).
- [27] D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbers, J. Mimkes y K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**(1), 13 (2000).
- [28] H. Yang, L. X. Zheng, J. B. Li, X. J. Wang, D. P. Xu, Y. T. Wang, X. W. Hu y P. D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**(17), 2498 (1999).

- [29] V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostroza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez y M. A. Vidal Appl. Phys. Lett. **104**, 191904 (2014).
- [30] C. Li, X. Bao, J. Xu, Y. Zhang y X. Li, J. Appl. Phys. **108**, 063104 (2010).
- [31] V. K. Lazarov, R. Plass, H-C. Poon, D. K. Saldin, M. Weinert, S. A. Chambers, y M. Gajdardziska-Josifovska, Phys. Rev. B **71**, 115434 (2005).

Artículos publicados

Durante la estancia doctoral se publicaron los siguientes artículos

1. I. E. Orozco Hinostroza, V. D. Compeán García , C. Cuellar Zamora, A. G. Rodríguez, E. López Luna y M. A. Vidal, *J. Crystal Growth* **435**, 110-113 (2016).
2. V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostroza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez y M. A. Vidal, *J. Crystal Growth* **418**, 120-125 (2015).
3. V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinostroza, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez y M. A. Vidal *Appl. Phys. Lett.* **104**, 191904 (2014).