



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



CICATA-IPN

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA DEL INSTITUTE
POLITECNICO NACIONAL

POSGRADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

**“PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE
 GaN_xAs_{1-x} ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA

PRESENTA:

José Saúl Arias Cerón

Director de Tesis: Dr. Julio Gregorio Mendoza Álvarez

Codirector de Tesis: Dr. José Luis Herrera Pérez

MEXICO, D.F. JULIO 2006



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de MEXICO, D.F. siendo las 11:00 horas del día 21 del mes de JUNIO del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:

“PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE GaN_xAs_{1-x}”

Presentada por el alumno:

Arias

Apellido paterno

Cerón

materno

José

nombre(s)

Saúl

Con registro:

A	0	5	0	1	7	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

DIRECTOR DE TESIS

DR. JULIO GREGORIO MENDOZA ALVAREZ

CODIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS HERRERA PÉREZ

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

DR. JOSÉ LUIS JIMÉNEZ PÉREZ

DR. JOSE FRANCISCO SANCHEZ RAMIREZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN

DR. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 28 del mes de Junio del año 2007, el que suscribe **José Saúl Arias Cerón** alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro **A050176**, adscrito a **CICATA-IPN Unidad Legaria**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Julio Gregorio Mendoza Álvarez** y del **Dr. José Luis Herrera Pérez** y cede los derechos del trabajo intitulado **“PROPIEDADES FOTOLUMISCENTES DE GaN_xAs_{1-x} ”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **acjsaul@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

José Saúl Arias Cerón

Nombre y firma

A Dios.

A mis Padres y Hermanos.

A Yaz.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo.

Mi profundo agradecimiento al Dr. Julio Gregorio Mendoza Álvarez y al Dr. José Luis Herrera Pérez, por la dirección de este trabajo, por el apoyo constante y sobre todo por la amistad que me han brindado.

A los doctores Miguel Ángel Aguilar Frutis, José Luis Jiménez Pérez y Francisco Sánchez Ramírez por formar parte de mi Comisión Revisora de Tesis y por sus participaciones y aportaciones que enriquecieron más esta investigación.

Al Dr. Jairo Armando Bedoya Delgado por su intensa participación en la realización de este trabajo.

A la M en T.A. Patricia Rodríguez Fragoso por su invaluable apoyo en la caracterización de esta investigación.

A la M Sc. Ana Bertha Soto por su ayuda con la caracterización de EDS. Al Ing. Jesús Ricardo Pérez Sánchez por su apoyo técnico el área de computación.

Al CINVESTAV-IPN por permitirme el uso de sus recursos e instalaciones para el desarrollo de esta tesis.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada CICATA-IPN, por todo el apoyo brindado durante la realización de mis estudios de postgrado. Especialmente al Dr. José Antonio Calderón Arenas, coordinador de Programa de Postgrado en Tecnología Avanzada y a Leticia Cardona, Laura Vega y Pablo Méndez sus eficientes colaboradores.

Al CONACYT- México y a la CGPI-IPN por el apoyo en Beca PIFI y a proyectos de investigación que permitieron el desarrollo de esta tesis.

RESUMEN

En la búsqueda de materiales semiconductores los III-nitruros se han convertido en los sistemas más prometedores para las aplicaciones de dispositivos emisores de luz en la región verde-violeta del espectro, con semiconductores tales como el GaN, GaInN y GaNAs.

En esta investigación se han desarrollado estudios sobre la caracterización de películas delgadas ternarias de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ logrando la incorporación de altas concentraciones de nitrógeno en las películas por medio de la técnica de deposición por erosión catódica, donde se vario la potencia de r.f. La caracterización óptica se realizo con las técnicas de espectroscopia de absorción óptica y fotoluminiscencia a bajas temperaturas. Los estudios estructurales se realizaron con difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Se ha demostrado que con la técnica de erosión catódica por r.f. se puede variar la incorporación de nitrógeno en el rango del 80%-97% para obtener semiconductores con banda prohibida variable. Y además se reportan aleaciones ternarias de GaNAs en las cuales se puede variar la energía de banda prohibida en el rango de 740nm a 480nm (rojo al azul).

ABSTRACT

In the search of semiconductors materials the III-nitrides have become the most promising systems for the development of light emitting devices into the green-violet spectral region, with semiconductors such as GaN, GaInN and GaNAs.

In this research we have developed studies on the characterization of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ternary thin films, reaching a large amount of nitrogen incorporation in the films using the r.f. sputtering deposition technique, it's where the r.f. power was the key parameter to change. Optical characterization was accomplished using the optical absorption and low temperature photoluminescence techniques. Structural studies were done by X-ray diffraction and energy dispersive spectroscopy (EDS).

We have demonstrated that using r.f. sputtering deposition technique it is possible to obtain film nitrogen incorporation in the range between 80-97% to get semiconductors with variable band-gap energy; we have reported GANAs ternary semiconductor alloys in which it is possible to change the band-gap energy in the range from 740nm to 480nm (red to blue).

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCION	11
1.1 ANTECEDENTES.....	12
1.2 OBJETIVO.....	15
2. SEMICONDUCTORES GaAs Y GaN: Principios básicos	16
2.1 TEORIA DE BANDAS.....	17
2.2 METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES	18
2.3 PROPIEDADES ANOMALAS DEL GaNAs.....	23
2.4 Aleación de GaN _x As _{1-x} CON ALTO CONTENIDO DE NITROGENO	25
3. TECNICAS EXPERIMENTALES	27
3.1 SPUTTERING	28
3.1.1 SPUTTERING D.C. con Diodos	30
3.1.2 SPUTTERING POR RADIO FRECUENCIA (R.F.)	31
3.1.3 SPUTTERING DE MAGNETRON.....	33
3.2 ABSORCION.....	35
3.3 DIFRACCION DE RAYOS X	38
3.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO Y LA ESPECTROGRAFIA DE ENERGIA DISPERSIVA	40
3.5 UV-Vis	42
3.6 PERFILOMETRIA	43
3.7 EL FENOMENO LUMINISCENTE.....	44
3.7.1 FOTOLUMINISCENCIA.....	45
4. DETALLES EXPERIMENTALES	50
4.1 CRECIMIENTO DE PELICULAS DE GaN _x As _{1-x} POR LA TECNICA DE SPUTTERING POR RADIO FRECUENCIA.	51
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA.....	52

4.3. DIFRACCION DE RAYOS X	52
4.4. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	53
4.5 CARACTERIZACION MEDIANTE PERFILOMETRIA	54
4.6 FOTOLUMINISCENCIA.....	54
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	55
5.1. CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE GaN _x As _{1-x} CRECIDAS POR SPUTTERING POR R.F.	56
5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA.....	57
5.1.2 COMPOSICION QUIMICA	59
5.1.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)	63
5.1.4 Difracción de Rayos X	63
6. CONCLUSIONES	65
7. TRABAJOS FUTUROS.....	67
INDICE DE FIGURAS	74
INDICE DE TABLAS	76
REFERENCIAS	69

1. INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES

Sin lugar a duda, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores representan una de las revoluciones científico - tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad, ya que es común verlos en aplicaciones como dispositivos de señalización, paneles informativos, pantallas de cristal líquido, teléfonos móviles, calculadoras, agendas electrónicas, así como en el uso de lámparas de LED's, por lo que es muy previsible que se siga incrementado, ya que presenta indudables ventajas, particularmente su larga vida útil, su menor fragilidad y la menor disipación de energía.

El desarrollo de la luz laser azul, tiene aplicaciones muy ventajosas en el campo del almacenamiento y transmisión de datos, gracias a esta tecnología, el volumen de información almacenado en un CD o un DVD podrá incrementarse cinco veces en comparación con las técnicas actuales.

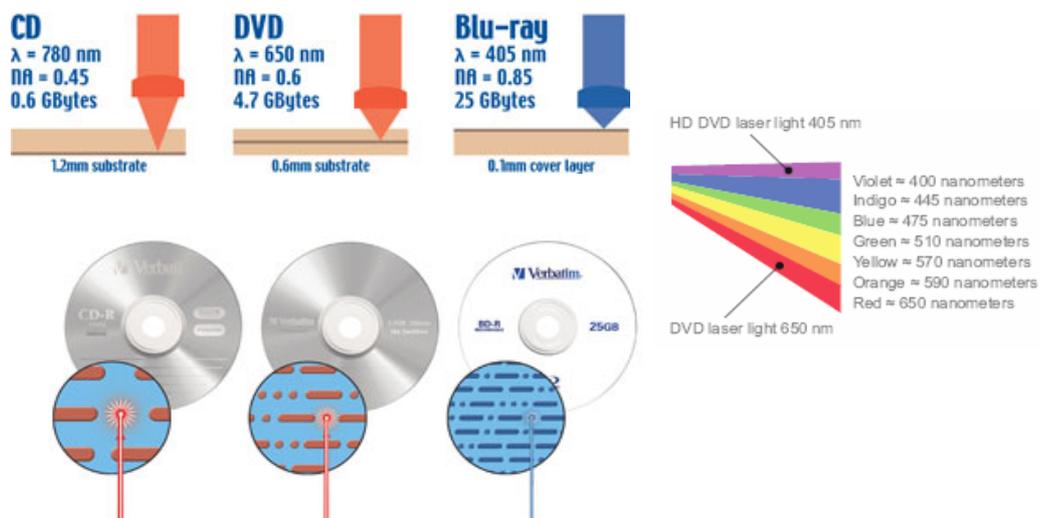


Figura 1.1. La figura nos muestra las longitudes de onda más cortas sufren menos difracción por lo que permite un estrecho enfoque en la superficie de lectura-escritura. Por lo que la tecnología de Laser Azul permite grabar y almacenar más datos en un disco del mismo diámetro de un DVD.

Los semiconductores de Nitruro de Galio (GaN) y sus aleaciones (AlGaN, InGaN) han surgido en la última década como los materiales mas prometedores en el campo de los dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango del azul al ultravioleta. En 1995 el profesor Nakamura fabrico los primeros emisores de luz (light-emitting diodes: LEDs) basados en Nitruros en las industrias químicas de Nichia en Japón, y hasta la fecha estos dispositivos han proporcionado los resultados mas gratificantes y coloristas.



Figura 1.2. LEDs de InGaN de Nichia.

Toda la sofisticada tecnología que está surgiendo en torno a las redes de banda ancha inalámbrica (wireless), o sistemas compactos podría experimentar una autentica revolución si se pudiera sustituir la tecnología existente por la basada en GaN.

El Nitruro de galio y otros Nitruros tienen una banda prohibida directa que es conveniente para los dispositivos emisores de luz azul. El valor de la energía de banda prohibida de estos materiales a temperatura ambiente se extiende a partir de 1.9 eV para InN, hasta 3.4 eV para GaN. De modo que la capacidad de producir dispositivos emisores de luz que cubran la región espectral del naranja al ultravioleta, hace que estos materiales sean atractivos.

La aleación ternaria $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ es un candidato potencial para desarrollar semiconductores que emitan en el rango desde el infrarrojo hasta el violeta del espectro electromagnético, simplemente cambiando la concentración de nitrógeno en el compuesto en la región de altas concentraciones de nitrógeno. Para concentraciones bajas de nitrógeno (1 o 2 %) en el ternario GaNAs se ha mostrado que hay una disminución de energía de banda prohibida (ver figura 1.3); este hecho ha estimulado el desarrollo de las heteroestructuras de GaInNAs/GaAs para los láseres semiconductores

que funcionan en dicho rango de la longitud de onda. Este material ha sido aplicado al desarrollo de celdas solares de alta eficiencia. Para concentraciones altas de nitrógeno ($\geq 75\%$) hay evidencia teórica de que la aleación ternaria $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tiene un parámetro de curvatura muy grande (alrededor de 20 eV); en base a esto se espera que para aleaciones con contenido de nitrógeno entre el 75% y 100% la aleación ternaria $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ puede tener una energía de banda prohibida que cubra la región espectral del rojo al ultravioleta (380nm – 650nm).

En la actualidad no ha sido posible crecer estos materiales con un contenido de nitrógeno menor del 99% con técnicas tan sofisticadas como el MBE y el MOCVD, debido a que se presenta separación de fases de los componentes binarios GaN y GaAs; una manera de incorporar el nitrógeno sin que haya separación de fase es mediante técnicas de crecimiento fuera de equilibrio como el Sputtering por Radiofrecuencia (R.F.). En esta tesis se demuestra que con la técnica de Sputtering por R.F. es posible variar la incorporación del nitrógeno en el rango 70%-90% para obtener semiconductores con banda prohibida variable; y por primera vez se han reportado aleaciones semiconductoras cuaternarias, GaInNAs y ternarias GaNAs, en las cuales se puede variar la energía de banda prohibida en el rango de 740nm a 480nm (rojo al azul).

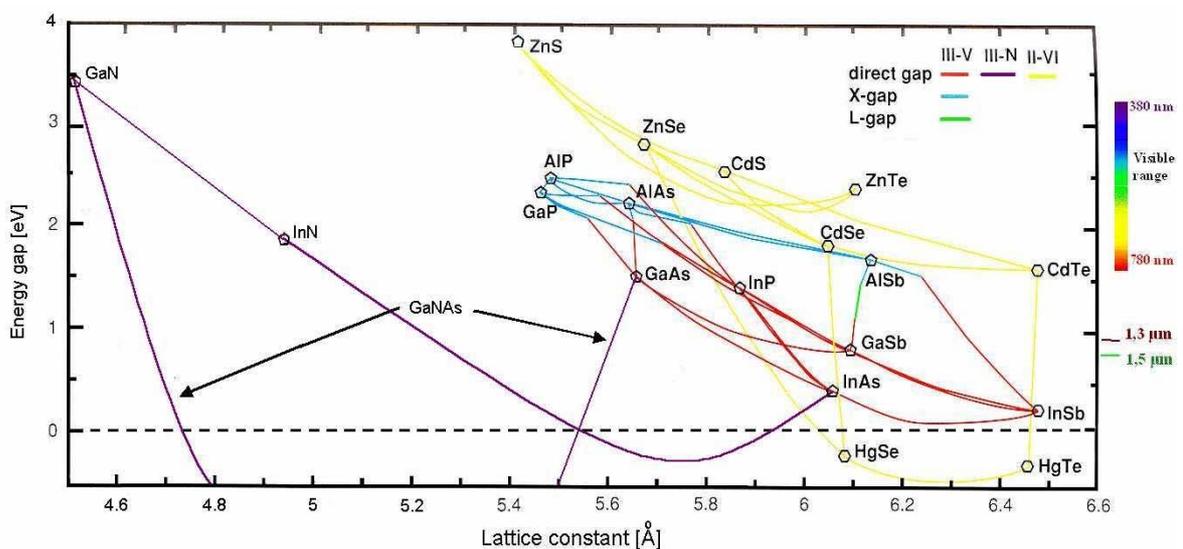


Figura 1.3. Energía de banda prohibida de semiconductores como una función de la constante de red.

1.2 OBJETIVO

El objetivo principal de esta tesis es encontrar las condiciones óptimas de crecimiento para poder controlar la estequiometría de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por la técnica de erosión catódica R.F. (sputtering R.F.), esto en la región de altas concentraciones de Nitrógeno. Para obtener lo antes mencionado se recurrirá a realizar la caracterización estructural y óptica de las películas por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectrofotometría y Fotoluminiscencia.

2. SEMICONDUCTORES

GaAs Y GaN: Principios básicos

2.1 TEORIA DE BANDAS

La conductividad σ varía enormemente entre aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre los mejores conductores (como el cobre a bajas temperaturas) y los mejores aisladores $\sigma_{\text{Cu}} / \sigma_{\text{aislador}} \approx 10^{32}$, representa el rango de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. La enormidad de este rango constituye un fuerte indicio de que las propiedades de transporte de carga no son susceptibles de una explicación basada en un modelo clásico. Como veremos a continuación, una adecuada explicación para este fenómeno solo puede ser proporcionada por la mecánica cuántica.

La teoría cuántica nos enseña que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente. Realicemos un experimento imaginario en el que un conjunto de N átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados entre sí para formar una red cristalina. Observaremos los siguientes cambios en la estructura electrónica:

- Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónica se empiezan a traslapar y la interacción entre ellas ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.
- En un sólido macroscópico N es del orden de 10^{23} cm^{-3} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados una banda. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.
- Las bandas de energía también llamadas bandas permitidas se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y del tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras s, p, d etc.; de acuerdo al momentum angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2 \cdot (2l+1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l+1$ de las orientaciones del momentum angular orbital. Agreguemos finalmente que, de no ser por el principio de exclusión de Pauli, los electrones se agolparían en su estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas.

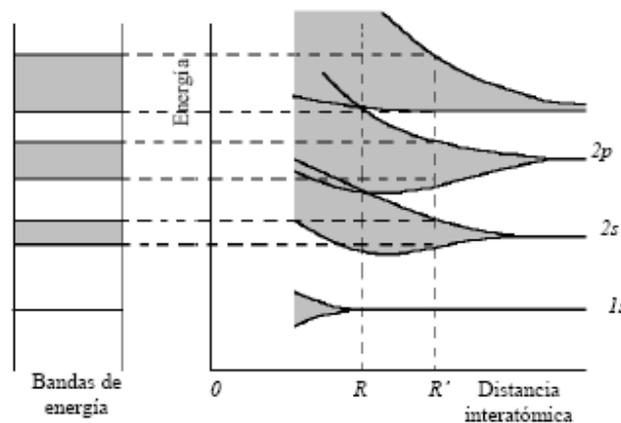


Figura 2.1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.

2.2 METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES

Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen las cuotas exactas de electrones que les permite el principio de exclusión de Pauli. En estas bandas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. Sin embargo, la banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia es la más interesante en lo que se refiere a las propiedades de los sólidos. Si la banda externa no está completamente llena, se denomina banda de conducción. Pero si esta está llena, se llama banda de valencia y la banda vacía que queda inmediatamente encima de esta última recibe el nombre de banda de conducción.

Estamos ahora en condiciones de definir los distintos tipos de materiales de acuerdo a sus propiedades de transporte de corriente eléctrica:

- Conductor: es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena.
- Aislante: es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, de la energía del último estado ocupado.
- Semiconductor: es un material aislante a temperatura de 0 K, en el que el ancho de banda prohibida es menor a unos 4 eV.

A fin de precisar nuestra definición de semiconductor recordemos que a temperatura ambiente ($T \approx 300^\circ \text{K}$) la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de $k_B T \approx 0.025 \text{ eV}$. Un cálculo estadístico que omitiremos muestra que esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda “saltar” a la banda desocupada. Sin embargo, a temperatura del cero absoluto ningún electrón podrá ocupar la banda superior. Por lo tanto los semiconductores a $T=0^\circ\text{K}$ son aislantes. Esto nos permite definir a los semiconductores como aislantes de banda prohibida angosta.

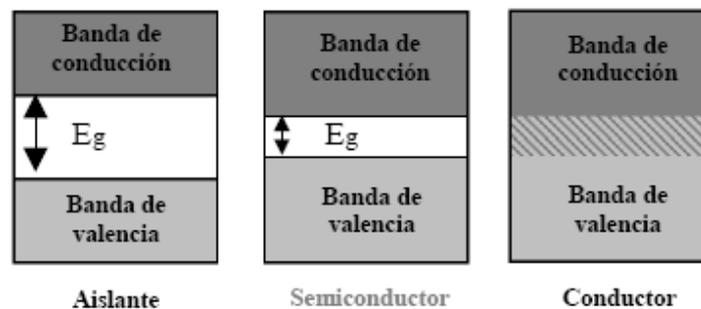


Figura 2.2. Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas.

Con esto podemos decir que un semiconductor puede cambiar sus propiedades entre las del metal y las del aislante. Esta variación puede ser causada mediante la adición controlada de impurezas al material o cambiando su temperatura. Ambos efectos son una manifestación directa del aspecto más característico e importante de un semiconductor, su energía de banda prohibida (E_g).

Cálculos cuánticos dan una ilustración compleja de la energía de la banda de conducción y de la banda de valencia ϵ como una función del momentum del electrón p , o vector de onda k , definido por la ecuación de De Broglie $p = \hbar k$. La figura 2.3. (a) muestra el diagrama de E contra k para el arseniuro de galio (GaAs), donde se ilustra el carácter direccional de la estructura de bandas electrónica debido al cambio de las propiedades de la red a lo largo de los diferentes ejes cristalinicos. Estos cálculos fueron realizados para las varias direcciones de la zona de Brillouin mostradas en la Figura 2.3. (b). Detalles de la estructura de la banda de valencia han sido establecidas por varias técnicas ópticas en particular por la espectroscopia foto electrónica de Rayos X la figura 2.3. (a) muestra que el GaAs es un semiconductor de banda prohibida directa. El mínimo de la banda de conducción esta situado en el punto Γ en el centro de la zona de Brillouin. El calculo de la estructura de bandas para el Nitruro de Galio (GaN) se muestra en la figura 2.4. (a), en la que se ve el GaN es un semiconductor de banda prohibida directa. Estos cálculos fueron realizados para las varias direcciones de la zona de Brillouin mostradas en la figura 2.4. (b). [1]

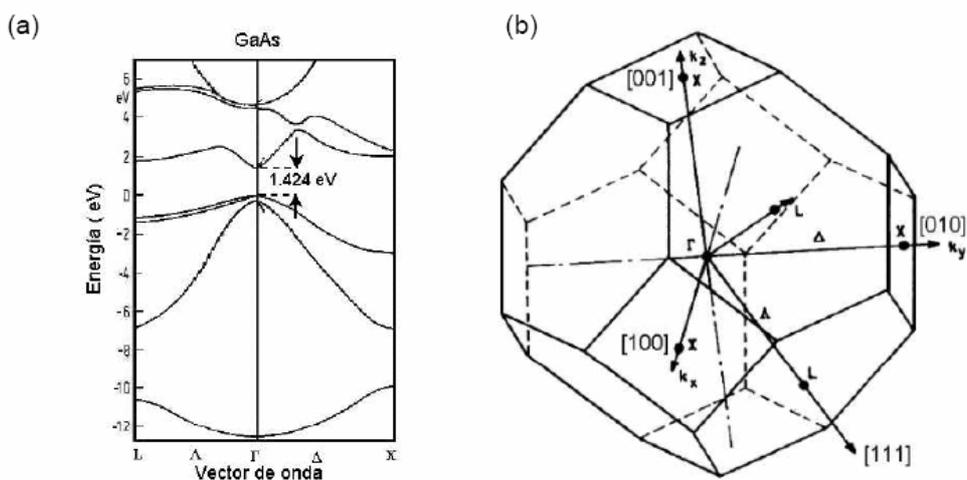


Figura 2.3. (a) Estructura de bandas del GaAs. **(b)** Zona reducida de Brillouin del GaAs.

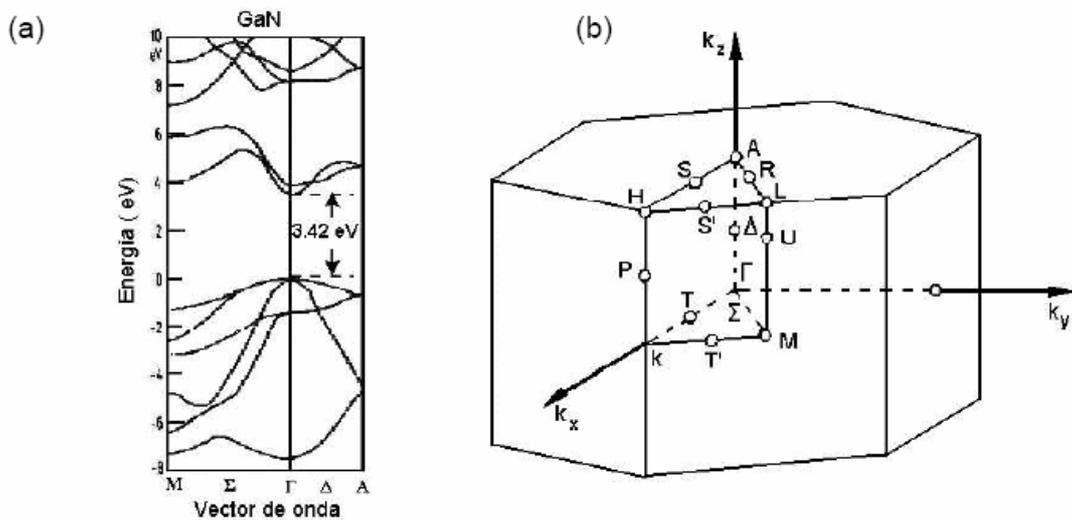


Figura 2.4. (a) Estructura de Bandas del GaN. (b) Zona reducida de Brillouin del GaN

El GaAs es un semiconductor con estructura cristalina del tipo zinc-blenda (cúbica) y su parámetro de red es alrededor de $= 5.6535 \text{ \AA}$ a 25° C [1] con una energía de banda prohibida directa de 1.424 eV [1] a temperatura ambiente. En la tabla 2.1 se presentan las propiedades de los semiconductores GaAs y GaN.

El Nitruro de Galio (GaN) es un semiconductor que tiene propiedades ópticas con un potencial de mercado significativo, debido a que el GaN es uno de los pocos semiconductores que emiten en el ultravioleta y puede ser usado como base para la fabricación de diodos y láseres emitiendo en el azul. El primer reporte del crecimiento de GaN fue en el año de 1969 [2]. En el año de 1994 fue fabricado por Nichia el primer diodo emisor de luz comercial, el cual consistía de una doble heteroestructura del tipo InGaN/AlGaIn [3]; en 1999, Nichia anuncia la comercialización del primer laser azul comercial basado en GaN [4].

El GaN es un semiconductor con una banda prohibida ancha y directa. Generalmente cristaliza en la red Wurzita (también conocida como hexagonal GaN-h).

Sin embargo, bajo ciertas condiciones cristaliza en la red zinc-blenda (algunas veces referida como cúbica GaN-c). A temperatura ambiente las constantes de red del GaN-h son $a_0=3.189\text{\AA}$ y $c_0=5.1864\text{\AA}$ [5], para el GaN-c la constante de red es de

$a_0=4.511\text{\AA}$ (crecido sobre GaAs) [5]. La energía de banda prohibida del GaN-h es de 3.42 eV [6] a temperatura ambiente y la del GaN-c es de 3.2 eV [6] (ver tabla 1.1).

Tabla 2.1. Parámetros de banda prohibida del Ga As y GaN.

Parámetros	GaAs[1]	GaN-h	GaN-c
Banda Prohibida (eV) Directa	1.424	3.42 [6]	3.20 [6]
Constante de red (Å)	$a_0=5.6536$	$a_0=3.189$ [5] $c_0= 5.186$ [5]	$a_0=4.511$ [5]
Masa Efectiva de electrones (m_0)	0.063	0.20[6]	0.13[6]
Masa Efectiva de huecos pesados (m_0)	0.51	1.4[6]	1.3[6]

Mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) se han obtenido difractogramas los cuales muestran un crecimiento preferencial en la dirección (002) para la fase GaN-h. En la tabla 2.2. se resumen los picos de difracción reportados del GaN, en ella se muestra el tipo de sustrato que se usó en el crecimiento, así como la técnica de crecimiento.

Tabla 2.2. Picos de difracción de rayos X del GaN-h y GaN-c.

Picos de difracción	Fase	Tipo de crecimiento	Sustrato	Referencia
002 (34.604°) 010 011	Hexagonal	Sputtering	Quartzo	[7]
002 (34.6°)	Hexagonal	MBE	GaP	[8]
002(39.6°)	Cúbico			
002 (34.6°)	Hexagonal	Sputtering	Si	[9]
100 (32.5°) 101 (36.9°) 110 (57.9°)	Hexagonal	Spuuttering	Quartzo	[10]
002 (34.65°)	Hexagonal	PLD	Safira (001)	[11]
111 (34.52°)	Cúbico			
002 (34.6°)	Hexagonal	MBE	GaAs	[12]
002(40.4°)	Cúbico			

2.3 PROPIEDADES ANOMALAS DEL GaNAs

En un semiconductor ternario típico AB_xC_{1-x} las propiedades cambian gradualmente de las propiedades del material AB a las propiedades del material AC cuando la composición x del semiconductor se incrementa de 0 a 1. La mayoría de estos ternarios cambian sus propiedades linealmente con la composición. Dos importantes parámetros de los semiconductores, la energía de banda prohibida E_g y la constante de red a_0 , son mostradas en la figura 1.4. la constante de red se comporta linealmente con la composición x . este comportamiento es conocido como la ley de Vegard. La energía de banda prohibida generalmente presenta un comportamiento no lineal, y el cambio de la energía en función de la composición viene dado por:

$$E_{g(ABC)} = x \cdot E_{g(AB)} + (1-x) \cdot E_{g(AC)} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (2.1)$$

Donde b es el parámetro de curvatura (bowing parameter). El valor de b generalmente es menor que 1 eV y es independiente de la composición, lo que corresponde a un curvamiento suave.

El ternario GaN_xAs_{1-x} no se comporta como una aleación semiconductor típica. En 1992 Weyers y colaboradores presentaron el primer reporte de la aleación GaN_xAs_{1-x} con una composición en el rango: $0 < x < 0.015$ [7]. Ellos observaron un cambio sistemático hacia el rojo de la banda de luminiscencia con el incremento de contenido de Nitrógeno. Haciendo una aproximación lineal, uno esperaría un incremento de la energía de banda prohibida del GaAs (1.42 eV) hacia la del GaN-c (3.2 eV) con el incremento del contenido de nitrógeno; la disminución de la energía de banda prohibida con el incremento de la composición de nitrógeno da lugar a un valor muy grande del parámetro de curvatura.

Las características anómalas del GaN_xAs_{1-x} se presentan por la gran diferencia de tamaño de los átomos de As y N. El radio covalente del N es de 0.75Å comparado con el del As que es de 1.20Å. El GaN y el GaAs manifiestan diferencias relativas en sus propiedades físicas: sus constantes de red muestran una diferencia aproximada del

20%. La electronegatividad (valores dados en la escala de Pauling) del nitrógeno (3.04) es grande comparada con la del galio (1.81) y con la del arsénico (2.18) haciendo que el enlace Ga-N sea mas polar que el enlace Ga-As; en otras palabras, ya que los átomos son distintos, los electrones compartidos no serán atraídos por igual, de modo que estos tenderán a aproximarse hacia el átomo mas electronegativo (N), lo que favorecería que los electrones se localicen alrededor del átomo de N.

Bellaiche, Wei y Zunger [8-9] han demostrado que la aleación semiconductor ternaria $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, tiene un comportamiento altamente irregular al variar x , el cual puede suceder en el caso en el cual la aleación esta en el limite de las concentraciones extremadamente bajas ($x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$). Sus cálculos los realizaron mediante el método pseudopotencial, el cual es un modelo teórico microscópico usado para calcular las funciones de onda y las bandas de energía de semiconductores. El método fue utilizado para predecir el parámetro de curvatura que depende de la composición x , y la localización de los estados del electrón en GaAsN [9]. El método del pseudopotencial utiliza una supercelda periódica repetida para describir la estructura atómica del sistema bajo investigación.

En el 2002 U. Tisch y sus colaboradores [10] hicieron un estudio de la dependencia de la composición de la energía de banda prohibida del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 5\%$) mediante medidas de transmisión óptica. Para bajas concentraciones de N ($x \sim 0.1\%$) encontraron un parámetro de curvatura de alrededor de 40 eV, y este valor disminuye con el incremento del N. Ellos encuentran una expresión empírica del parámetro de curvatura b :

$$b(x) = b_0 + b_1 e^{-x/x_1} + b_2 e^{-x/x_2} \quad (2.2)$$

Donde b_0 , b_1 , b_2 , x_1 y x_2 son los parámetros estimados, $b_0 = (7.5 \pm 2.5)$ eV, $b_1 = (21.1 \pm 1.3)$ eV, $b_2 = (15.9 \pm 1.6)$ eV, $x_1 = (0.26 \pm 0.04)$ %, y $x_2 = (3.3 \pm 1.3)$ %.

Recientemente Kim y colaboradores [11] obtuvieron resultados similares para la aleación GaAsN; ello encuentran un parámetro de curvatura de 25.39 eV para una incorporación muy baja de N ($x = 0.31\%$), y que decrece con el incremento de la composición de N. La dependencia exponencial del parámetro de curvatura es simplemente una expresión empírica para ajustar los valores experimentales obtenidos, y no parece tener algún significado físico.

We Liu y colaboradores [12] encontraron una desviación significativa de la variación de los parámetros de red del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ de la ley de Vegard entre el GaAs y el GaN-c, el cual llevo una sobre-estimación del contenido de Nitrógeno por arriba del 30% para $x \leq 2.5\%$. El origen físico de esta desviación negativa podría deberse a la formación de defectos relacionados con el N en el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Esto tiene consecuencias significativas con el contenido del Nitrógeno y otras características físicas. Este comportamiento anómalo sigue siendo controversial, y hasta la fecha no se tiene una explicación convincente de este hecho.

Como se puede observar lo presentado hasta el momento es sobre la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ para bajo contenido de nitrógeno ($x \leq 12\%$). Varios autores han realizado un análisis cuantitativo de la reducción de banda prohibida para la clarificación de esta controversia mediante las técnicas de absorción óptica [13,14], Fotoluminiscencia [6,15], Fotoconductividad [16] etc. En el lado de altas concentraciones de Nitrógeno ($x \geq 95\%$) hay pocos reportes y en concentraciones intermedias hasta la fecha no hay ningún reporte de crecimiento de este tipo de películas por las técnicas de MBE y MOCVD. En la siguiente sección se describen algunos reportes de crecimiento y caracterización de la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con alto contenido de N ($x \geq 95\%$).

2.4 Aleación de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ CON ALTO CONTENIDO DE NITROGENO

Por el lado de altas concentraciones de Nitrógeno o bajas concentraciones de Arsénico (As), se espera también un parámetro de curvatura muy grande. En 1998 Iwatta y colaboradores [17] reportaron por primera vez el crecimiento de películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con bajo contenido de As. Ellos crecieron capas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ sobre sustratos de zafira por la técnica de MBE. El máximo contenido de As que lograron

incorporar fue de 0.94%, observando una separación de fases para concentraciones mayores. Por la técnica de Fotoluminiscencia observaron una emisión excitónica (3.46 eV, -As~0.0008-; 3.425 eV, -As~0.0026-) a una temperatura de 77 °K, lo cual muestra un gran corrimiento hacia el rojo con el incremento del contenido de As (comparado con el pico del GaN-h). Experimentalmente encontraron un valor del parámetro de curvatura de 19.6 eV. En el mismo año Kuroiwa y colaboradores [18] investigaron las propiedades ópticas de la separación de fases de GaNAs. Ellos reportan una emisión de 3.446 eV para el ternario GaNAs (As~0.0026) y sus muestras presentan separación de fases para un contenido de As de 0.01. Pozina y colaboradores [19] obtienen resultados similares a los anteriores descritos.

Varios grupos de investigación han dopado intencionalmente con As el GaN, reportando una banda ancha de luminiscencia alrededor de 2.6-2.7 eV. Pankove y Hutchby [20] en 1976 reportaron una emisión de 2.58 eV (a 78K) para muestra dopadas con As con un tratamiento térmico. Li y otros [21] reportan en 1999 la incorporación de As en el GaN, y encontraron a temperatura ambiente mediante Fotoluminiscencia una banda ancha alrededor de 2.6 eV. Una explicación de esta emisión la presentan Van de Walle y Neugabauer [22]. Ellos proponen la incorporación de As en sitios de Ga, encontrando que bajo esta configuración el As se comporta como un donador profundo. Los autores Harrison, Novikow y otros [23-24] han estudiado este comportamiento. Ellos crecieron GaN:As por la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE), y la emisión azul que se produce depende de las condiciones de crecimiento. La introducción de un flujo de arsénico durante el crecimiento de películas de GaN por MBE tiene una influencia dramática en las propiedades ópticas de las capas. Con el incremento de la razón de flujo de N a Ga durante el crecimiento, observan una transición de las películas. Para unas muestras observan una emisión azul a 2.6 eV y otras muestras tienen evidencia de la formación de la aleación de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con una energía de banda prohibida reducida.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1 SPUTTERING

Esta técnica llamada también Deposición Física a partir de la Fase de Vapor o PVD (por sus siglas en ingles) o también Erosión Catódica.

El principio físico en el cual se basa esta técnica es transferencia de momentum; esto es, la vaporización de algún material mediante el bombardeo con átomos e iones de alta energía, a gran velocidad sobre un material determinado usado como blanco. El impacto de la partícula con la superficie desprende cinéticamente uno o más átomos del blanco, estos átomos se condensan sobre el substrato, ubicado cerca del blanco.

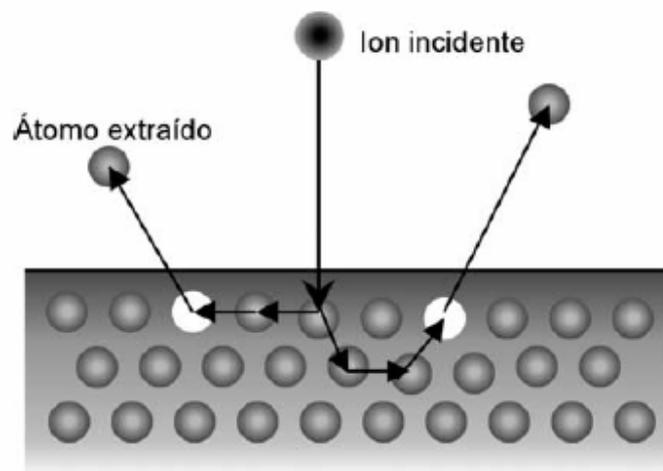


Figura 3.1. Proceso de transferencia durante el bombardeo iónico.

El rendimiento de flujo de Sputtering esta directamente relacionado con el tipo de material del blanco y de la energía de enlace que exhiben sus partículas.

Es por ello que es una de las técnicas de deposición de películas que mas se usa en la actualidad; por lo que es de gran interés para la tecnología moderna de semiconductores y es usada para medios de grabación, industria automotriz, recubrimientos decorativos, fotolitografía de circuitos, etc. [25]. Esto se debe a una serie de ventajas como son la simplicidad de los procesos involucrados, una buena uniformidad de la capa depositada, suavidad de la superficie, depósitos de capas con propiedades similares al material en volumen, buena adherencia y además que se

puede depositar casi cualquier tipo de materiales; una de las principales desventajas del sputtering es que, bajo ciertas configuraciones, el material del blanco se aprovecha poco, con eso se estima que la utilización del blanco va del 25% al 30% del total de este.

La técnica de deposición por Sputtering ocurre en una cámara en alto vacío, en donde se inyecta un gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) cuyos átomos o partículas se harán incidir sobre el blanco.

Una parte importante de la técnica de Sputtering lo constituye el plasma de la descarga luminosa. Un plasma ideal se define como un conjunto de partículas cargadas y neutras en el cual la densidad de las partículas cargadas negativamente (electrones e iones negativos) es igual a la de partículas cargadas positivamente (iones positivos).

De todos los fenómenos que ocurren en un plasma, el más relevante es el de la colisión de electrones con los átomos o moléculas del gas inerte usado en el proceso de crecimiento. Esta colisión entre electrones de alta energía y átomos neutros de gas puede producir disociación, ionización o excitación. Los tipos de plasmas que encontramos en técnicas y sistemas de deposición de capas delgadas están típicamente formados por gases parcialmente ionizados a una presión inferior a la atmosférica.

La diferencia entre los diversos sistemas para deposición por Sputtering (Erosión Catódica) está en la forma de generar el plasma, que puede ser:

1. Sputtering DC con diodos
2. Sputtering por R.F.
3. Sputtering Magnetron

Las propiedades de la película resultante empleando los diferentes sistemas de deposición por sputtering pueden ser controladas ajustando los siguientes parámetros:

- La presión p en la cámara de crecimiento; la cual determina el camino medio libre para el material erosionado, que es proporcional a $1/p$. Considerando la distancia blanco-substrato, la presión controla el número de colisiones que le

ocurren a las partículas en el camino del blanco al sustrato, lo cual influye en la cristalinidad y en la textura de la película [26].

- La temperatura del sustrato, que también influye en la cristalinidad.
- La potencia de radio frecuencia, que determina la máxima energía con la cual las partículas erosionadas pueden escapar del blanco.

Después de mencionar las generalidades del sputtering, procedemos a dar una breve explicación de los diferentes sistemas de deposición que se pueden realizar empleando esta técnica.

3.1.1 SPUTTERING D.C. con Diodos

El sistema para hacer Sputtering D.C. con diodos es el más sencillo de todos, y está constituido por dos electrodos (uno de los electrodos es el ánodo y otro el cátodo) inmersos en un gas (generalmente argón) a cierta presión en los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma un campo eléctrico $E = V/d$.

Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de proceso. En esta configuración el campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevado, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo.

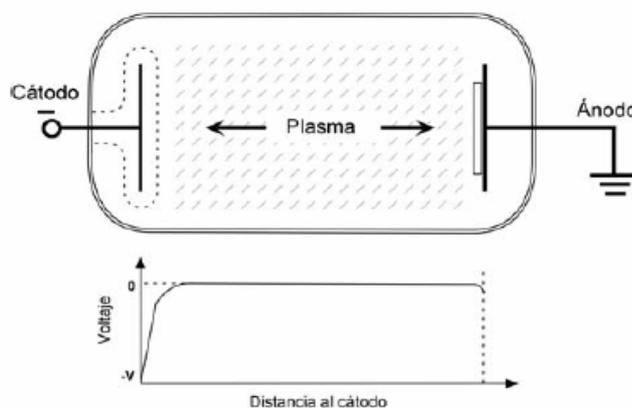


Figura 3.2. Configuración de sputtering en diodo.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, con carga positiva o negativa, el incremento de la temperatura, la emisión de la radiación, la emisión de electrones secundarios, la implantación de iones etc. Parte de los electrones se recombinan con iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por lo tanto provoca que el bombardeo sea mas intenso; este proceso tiene lugar en un cámara de vacío, por una parte para evitar que el gas residual genere una contaminación del recubrimiento depositado, y por otra, para aumentar el recorrido libre medio de las partículas a depositar y alcancen el substrato con la suficiente energía. La densidad del gas no debe ser muy baja ni muy elevada. En el caso de densidad muy baja, el electrón simplemente viajaría del cátodo al ánodo sin colisionar con ningún átomo, y si la densidad es muy elevada el electrón no es capaz de ganar suficiente energía como para ionizar un átomo [25]. El proceso de deposición se mantiene mediante el bombardeo y aporte continuo del gas en proceso.

3.1.2 SPUTTERING POR RADIO FRECUENCIA (R.F.)

Al momento de sustituir el blanco metálico que se utiliza en el Sputtering D.C. por otro que sea aislante, la descarga entre los electrodos no es capaz de auto-sostenerse, debido a la aparición de iones positivos en la superficie del aislante. Es por ello que es necesario sustituir la fuente de potencia D.C. por una fuente que opere a radio frecuencia (R.F.). A este sistema se le conoce como sistema de Sputtering por R.F.

Este proceso es aplicable para materiales dieléctricos, conductores y semiconductores.

La aplicación de un voltaje continuo a un material dieléctrico implicaría la polarización de su superficie pero no permitiría la conducción para la continuidad eléctrica. La aplicación de un voltaje alterno hace que en el semiperiodo negativo los iones positivos viajen hacia el blanco y se acumulen allí, y durante el periodo positivo sean los electrones los que viajen al blanco descargándolo. Si la frecuencia es baja, tanto iones como electrones podrían viajar del ánodo al cátodo, pulverizando ambos, situación que no sería favorable en principio. Al ir aumentando la frecuencia se producen mayor

numero de colisiones ionizantes de los electrones del plasma con átomos neutros, con lo que el proceso se eficientaría. Si la frecuencia es suficientemente alta los iones del gas (generalmente Ar), que son bastante masivos, no podrán seguir al campo eléctrico. Si mediante un sistema de impedancias acoplada a la fuente se consigue anular el flujo de cargas hacia la fuente se producirá una especie de potencial pulsado (solo existe en el semiperiodo negativo) llamado potencial de auto-polarización [27] que será capaz de pulverizar el blanco eficazmente.

Las frecuencias para las que se produce la inmovilización de los iones positivos están en el rango de las radio frecuencias. Por tratarse de una frecuencia en la banda de radio comunicaciones solo esta permitida la utilización de la frecuencia de 13.56 MHz y sus armónicos superiores.

Las ventajas de esta técnica (Sputtering por R.F.) son: la posibilidad de depositar materiales tanto conductores como no conductores, además de la reducción del potencial necesario, puesto que la naturaleza oscilante del campo eléctrico aumenta la movilidad de los electrones secundarios que provocan mayor número de colisiones.

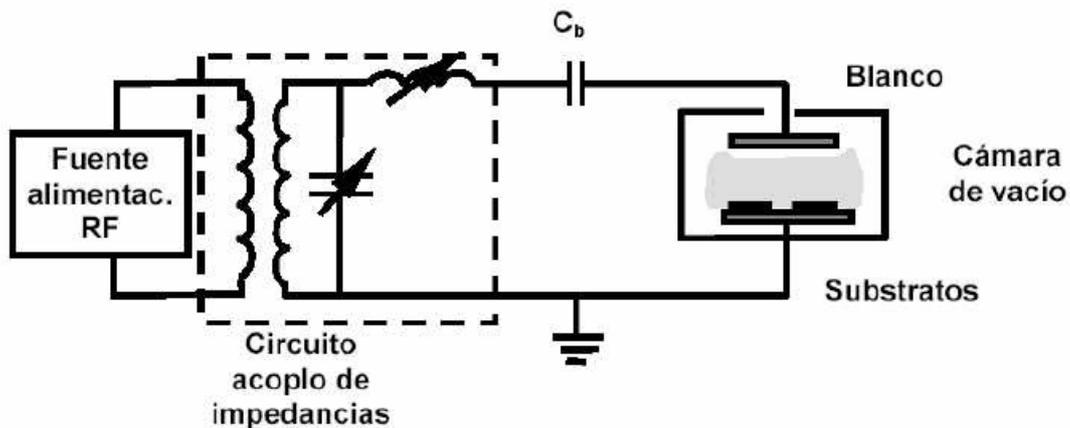


Figura 3.3. Esquema de un sistema de sputtering por r.f.

3.1.3 SPUTTERING DE MAGNETRON

El Sputtering Magnetron consiste en la aplicación de un campo magnético constante, que refuerza el bombardeo de los electrones con los átomos del gas. Este sistema opera a presiones muy bajas (1m Torr) hasta presiones muy altas (entre 25-50 m Torr).

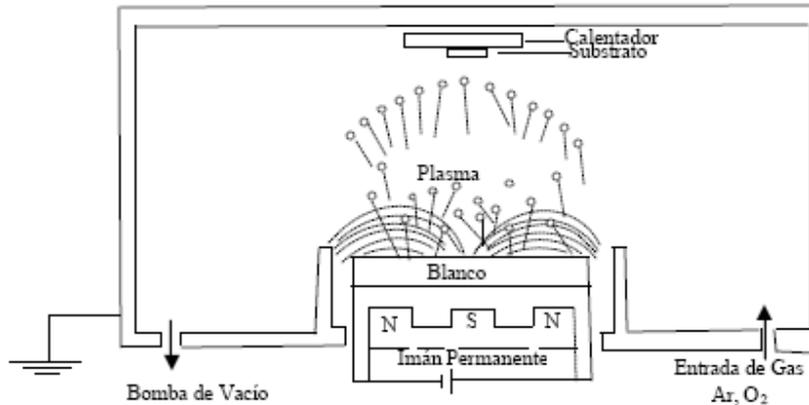


Figura 3.4. Sistema Sputtering Magnetron.

Como lo muestra la figura 3.4 se ubican imanes permanentes por debajo el cátodo de tal forma que el campo magnético sobre la superficie de este electrodo sea de unos pocos de miles de Gauss. La aplicación del campo eléctrico transversal al campo magnético genera fuerzas de Lorentz, que causan que los electrones, en el plasma, viajen en espiral y perpendicularmente a los dos campos E y B. El campo magnético obliga a los electrones a confinarse siguiendo una trayectoria cerrada sobre la superficie del blanco. En cada instante los electrones confinados dentro del plasma logran un alto grado de ionización cerca del blanco. Esto permite una alta tasa de extracción de material del blanco. Debido a la trayectoria seguida por los electrones confinados la erosión del blanco es en altibajos y en forma de anillo.

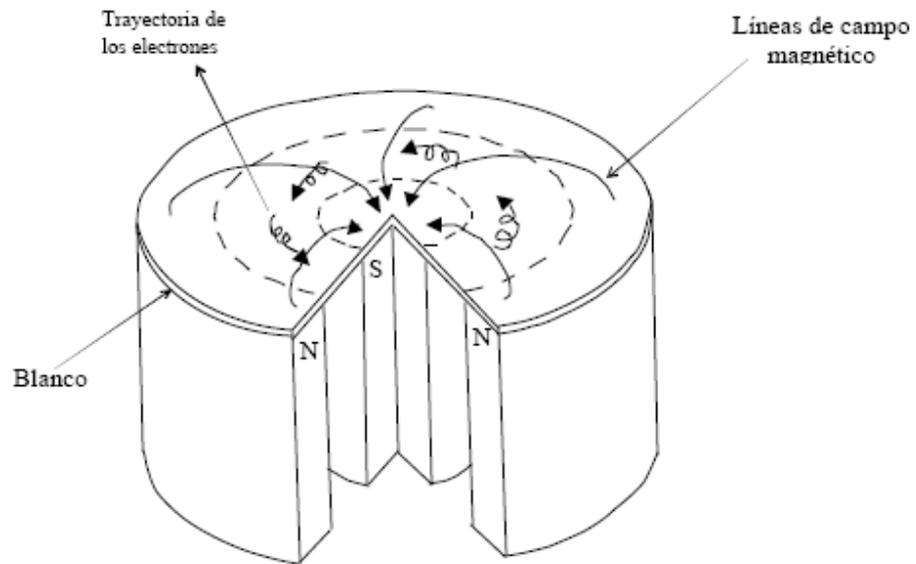


Figura 3.5. Esquema del cátodo de un sistema magnetrón circular planar donde se muestra la trayectoria de confinamiento de los electrones.

Hay varias geometrías del cátodo para generar el efecto Magnetrón. Son más usadas en la práctica el de cátodo en forma circular planar, y el rectangular planar o cilíndrico. Se basan en el mismo efecto de confinamiento de los electrones en una trayectoria cerrada.

Dentro de las ventajas que ofrece con respecto a los otros sistemas de deposición de películas (incluyendo los otros tipos de sputtering), podemos señalar que ofrece alta tasa de deposición debido al confinamiento del plasma; además de que esta es la geometría natural para cubrir sustratos planos de manera uniforme, y también evita la remoción de átomos de sustrato y de las paredes de la cámara. El calentamiento del sustrato durante la deposición es reducido, lo que pudiera ser deseable en algunos casos.

En cuanto a la desventaja más común que se presenta es que el aprovechamiento del material del blanco es reducido, debido a que el confinamiento de los electrones es en una región específica y en forma de anillo.

3.2 ABSORCION

El método más directo y simple para probar la estructura de bandas de semiconductores es medir el espectro de absorción óptica. La absorción fundamental puede ser usada para determinar la energía de banda prohibida de los semiconductores.

La absorción intrínseca de la luz en un semiconductor, con fotones de energía mayor a la de la banda prohibida, causa la transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Esta absorción intrínseca o fundamental crea pares electrón-hueco, y en la transición debe conservarse la energía y el vector de onda. Dado que el vector de onda de los fotones puede suponerse nulo, existen dos posibilidades: (1) Transiciones Directas: el vector de onda k del electrón se conserva; el estado de partida y el de llegada tienen el mismo valor del vector de onda; (2) transiciones Indirectas: no se conserva el vector de onda, por lo que se requiere la participación de una tercera partícula (usualmente un fonón) que aporta la diferencia del vector de onda (ver fig. 3.6.)

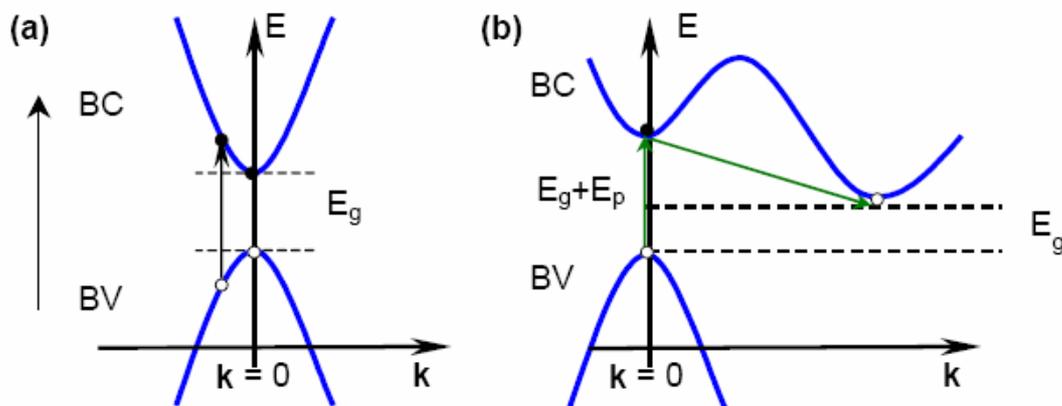


Figura 3.6. Representación esquemática de (a) Transiciones directas entre dos bandas parabólicas. (b) Transiciones indirectas. Incluyendo la absorción o emisión de un fonón; (BV: banda de valencia, BC: banda de conducción).

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$, el cual se define como la razón relativa de la disminución en la intensidad de la onda luminosa $I(x)$ a lo largo del camino de propagación [28].

$$\alpha(\hbar\omega) = -\frac{1}{I(x)} \frac{dI(x)}{dx} \quad (3.1)$$

De la ecuación (3.1) se sigue que:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

Con lo que se puede concluir que la intensidad de la onda luminosa, al propagarse en el semiconductor, disminuye al aumentar la profundidad de penetración x .

El coeficiente de absorción α para una energía del fotón es proporcional a la probabilidad de transición P_{if} desde un estado inicial hacia un estado final, a la densidad de electrones en el estado inicial n_i , y también a la densidad de los estados finales disponibles n_f . Estos procesos deben ser sumados para todas las transiciones posibles entre los estados separados por una diferencia de energía $\hbar\omega$. Así:

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \sum P_{if} n_i n_f \quad (3.3)$$

Considerando transiciones de absorción entre dos valles directos (bandas parabólicas), como la que se representa en la figura 3.6. (a), donde las transiciones con conservación del momentum son permitidas (es decir, la probabilidad de transición P_{if} es independiente de la energía del fotón); se tiene que para transiciones directas la variación del coeficiente de absorción α con la energía del fotón viene dada por:

$$\alpha \hbar\omega = A (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde A es una constante que depende de los parámetros del material y de las masas efectivas del hueco y del electrón. La determinación de A debe de hacerse a través de un análisis mecánico-cuántico, en este cálculo está involucrada la probabilidad de transición por unidad de tiempo para una transición del estado inicial al estado final [29].

Si se gráfica $(\alpha \hbar \omega)^2$ en función de la energía del fotón $\hbar \omega$, se produce una línea recta en un intervalo determinado (figura 3.7. (a)) por el punto de intersección de la recta $(\alpha \hbar \omega)^2$ con el eje $\hbar \omega$ se puede hallar la energía de banda prohibida, E_g , para transiciones directas.

El proceso de absorción óptica indirecta es ilustrado en la figura 3.6. (b). Como se dijo anteriormente, este proceso involucra la absorción o emisión de un fonón. La energía del fotón que se necesita para la transición de un electrón a través de la banda prohibida es $\hbar \omega \geq E_g + E_f$ si es emitido un fonón de energía E_f , o $\hbar \omega \geq E_g - E_f$ si el fonón es absorbido. Ya que en el proceso de absorción óptica indirecta están involucradas tres partículas (electrón, fotón y fonón), la probabilidad de transiciones indirectas es mucho menor que para las transiciones directas.

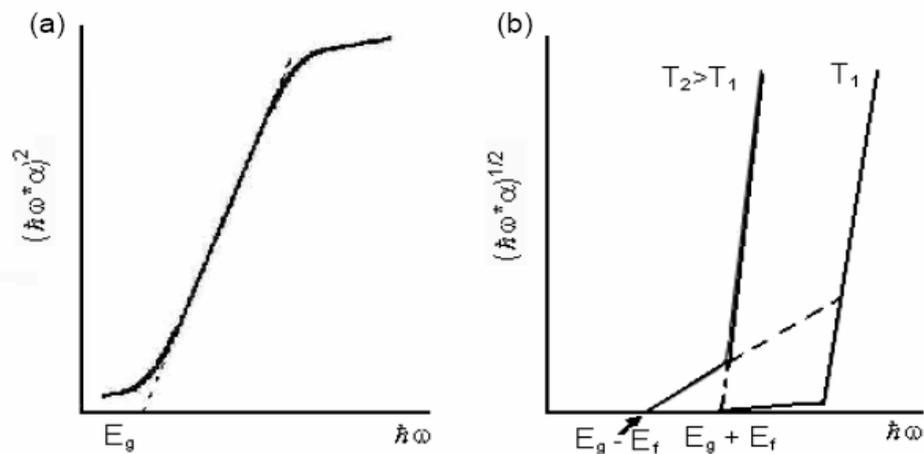


Figura 3.7. Gráfica de (a). $(\alpha \hbar \omega)^2$ contra energía del fotón para transiciones directas y (b). $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ contra energía del fotón para transiciones indirectas.

El calculo del coeficiente de absorción para transiciones indirectas, es similar al de las transiciones directas, en ellas se considera la probabilidad de transición, la cual debe contemplar la interacción fotón-fonón. El coeficiente de absorción para las transiciones indirectas viene dado por la expresión:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(\hbar\omega - E_g + E_f)^2}{\exp\left(\frac{E_f}{KT}\right) - 1} + B \frac{(\hbar\omega - E_g - E_f)^2}{1 - \exp\left(\frac{-E_f}{KT}\right)} \quad (3.5)$$

Fonón Absorbido

Fonón Emitido

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

Donde B es una constante que depende de los parámetros del material [28]. Como se puede notar, el coeficiente de absorción para transiciones indirectas depende fuertemente de la temperatura. A temperatura baja la densidad de fonones es baja, por lo que α_a es pequeña, lo que hace dominante a α_e . Esto se puede apreciar en la figura 3.7. (b), en donde se graficó $(\square \omega \times \alpha)^{1/2}$ en función de la energía del fotón, lo cuál consta de dos rectas. En esta figura la recta 1 corresponde a absorción de fonones; el cual corta al eje en $E_g + E_f$; la recta 2 corresponde a emisión de fonones; el cual corta al eje en $E_g - E_f$.

3.3 DIFRACCION DE RAYOS X

La Difracción de Rayos X es la técnica mas adecuada para identificar la estructura de todo tipo de materiales, pero especialmente cuando hablamos de películas delgadas debido a la posibilidad de utilizar ángulos rasantes en la muestra. Su utilidad es múltiple, no solo permite conocer de forma directa la estructura de un sólido, sino que además permite conocer todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace, ángulos entre átomos y la distribución electrónica en la molécula. Además permite medir el grosor de las películas y determinar el tamaño aproximado de los granos cristalinos.

La Difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en

los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sean más o menos iguales a la distancia entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de Angstrom (Å), de ahí que tengamos que utilizar Rayos X para estudiar los materiales. La longitud de onda de los Rayos X utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 Å. Para producir Rayos X con largo de onda en este orden es necesario un voltaje de unos 35 kV.

La interferencia observada en los patrones de Difracción de Rayos X para un sólido, ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 1.2.3. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es: $2d \cdot \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfirieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero en longitudes de onda, condición conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices de Miller $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de reflexión [30].

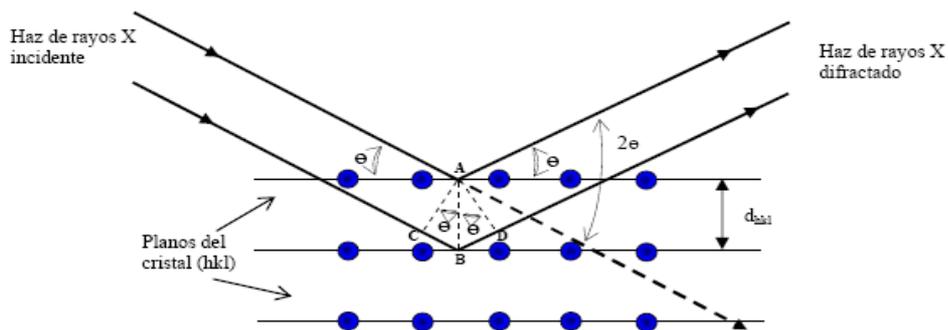


Figura 3.8. Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

En las medidas de Rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad

de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material

Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano (L) a partir de la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (3.6)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, B es el ancho de línea y θ el ángulo de la misma. Además de la geometría habitual θ - 2θ , se pueden hacer barridos en los que se fija el ángulo 2θ y se barre en θ obteniéndose las conocidas como curvas “rocking” que nos permiten observar el espacio recíproco en la dirección paralela a la superficie [31].

3.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO Y LA ESPECTROGRAFIA DE ENERGIA DISPERSIVA

El microscopio electrónico de barrido MEB es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores entre los que se puede mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas; el principio físico de este sistema es, cuando un haz de electrones acelerados incide sobre una muestra se producen distintos procesos de

interacción que dan lugar a una serie de señales (electrones reflejados, electrones secundarios, luz, Rayos X, etc.). Estas señales, son recogidas y analizadas, para proporcionar diversa información sobre la muestra (morfología, composición, estructura electrónica).

En los metales, los electrones secundarios se producen por la interacción entre los electrones del haz (altamente energéticos) y los electrones de la banda de conducción (débilmente ligados). Debido a la diferencia tan grande de energías, solo una pequeña parte de la energía cinética de los electrones del haz se transfiere a los electrones del sólido, por lo que los electrones salen del mismo con poca energía, típicamente del orden de 5 eV [32]. Esto hace que la emisión de electrones secundarios hacia el exterior del sólido se produzca en una región de pocos nanómetros de espesor desde la superficie, lo que permite una resolución del orden de 10-20 nm.

La cantidad de electrones secundarios recogidos en el detector depende de la inclinación de la superficie, del incremento de emisión de áreas con mayor superficie y del efecto de sombra creado por protuberancias y agujeros en el material. Eso hace que la imagen de electrones secundarios refleje la topografía de la superficie [33].

Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. La energía de la radiación emitida es característica del átomo que la emite por lo que, analizando adecuadamente la energía de los fotones emitidos por la muestra es posible conocer la composición de la misma. Se puede analizar la composición promedio de toda el área barrida por el haz de electrones o, sincronizando el barrido con la detección de Rayos X, realizar un mapa de composición.

Los rayos X característicos pueden ser excitados en toda la zona del material en el que la energía de los electrones incidentes es mayor que la energía de ionización de la capa electrónica involucrada en la emisión.

3.5 UV-Vis

Frente a la radiación UV-visible, la materia puede ser transparente, o sea la radiación es capaz de atravesar la muestra sin ser modificada, o la materia interacciona con la radiación, muy frecuente por absorción de una determinada región, correspondiente a una banda de absorción y asociada a alguna transición electrónica de los átomos en el material. La muestra aparece entonces coloreada o aparece opaca a la luz. La luz puede también ser reflejada o dispersada por la superficie del material. Si la luz atraviesa completamente el material la muestra es completamente transparente sin color (ejemplo el vidrio, el cuarzo, algunos materiales plásticos, cristales puros de haluros de metales alcalinos, una determinada cantidad de agua); si la luz atraviesa, pero parte de la región es absorbida, la muestra es coloreada a la luz transmitida (ejemplo un vidrio de colores, el vino rosado, un plástico coloreado); si la luz es reflejada completamente, la muestra tiene un brillo de espejo (ejemplo un metal pulido, un espejo plano) o si es totalmente dispersada la muestra se ve blanca; si la luz es totalmente absorbida, la muestra se ve negra (no hay luz reflejada) ejemplo el carbón tipo grafito, un metal finamente dividido).

Un espectrómetro es empleado para medir el espectro de absorción de un semiconductor. La fuente de radiación debe de seleccionarse cuidadosamente dependiendo del rango espectral a ser estudiado. Para el visible e infrarrojo cercano una lámpara de Tungsteno es usualmente empleada. El rango UV es generado por una lámpara de gas de descarga, tal como una lámpara de Hidrogeno. El espectro de emisión de la lámpara de gas consiste de muchas líneas estrechas a un espectro continuo muy ancho. Para trabajar en el rango del Ultravioleta lejano (por arriba de los 6 eV), todo sistema-fuente, monocromador, muestra y detector- debe de estar encerrado en vacío para evitar la absorción de UV por el aire. El detector debe también de elegirse de manera apropiada para trabajar en un rango espectral apropiado [34].

3.6 PERFILOMETRIA

Este tipo de técnica es una de las más utilizadas para obtener información sobre el espesor de una película y sobre la rugosidad de esta misma.

El principio de operación del perfilometro, básicamente consiste en una fina punta en contacto con la superficie a analizar, realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de altura se convierten en señales eléctricas y se registran o grafican.

Existen algunos factores que limitan la precisión de las medidas como: penetración de la aguja o rasgado de la película (esto sucede cuando las películas son blandas), rugosidad del sustrato (esto introduce ruido en exceso en las medidas, lo cual crea incertidumbre en la posición del escalón) y vibraciones en el equipo (esto requiere que el equipo se encuentre en perfecta posición para minimizar las vibraciones).

En la actualidad existen perfilómetros donde las funciones de nivelación y medida son controladas por una computadora. Las medidas se toman electromecánicamente, una plataforma de alta precisión desplaza la muestra en forma horizontal, sobre la muestra se apoya la aguja con punta de diamante siguiendo el perfil de la superficie, sobre todo del escalón. Un transductor acoplado a la aguja genera señales eléctricas proporcionales al cambio de su posición. Estas señales son amplificadas, digitalizadas y almacenadas para su posterior manipulación y análisis; los datos obtenidos son desplegados en la pantalla en forma gráfica mostrando el perfil de la superficie analizada en un sistema cartesiano. En el eje vertical debidamente escalonado, se puede medir directamente la altura del escalón (espesor de la película) y en el horizontal se mide la distancia recorrida por la aguja.

3.7 EL FENOMENO LUMINISCENTE

La luminiscencia es la emisión de luz que tiene lugar en un material cuando se le somete a un estímulo energético, como puede ser: radiación ultravioleta, rayos X, electrones o iones acelerados, campos eléctricos, altas presiones, etc.

De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser designado como:

- Fotoluminiscencia: cuando se utilizan fotones de baja energía para realizar el proceso de excitación del material (como puede ser luz visible o UV)
- Electroluminiscencia: cuando se utiliza un campo eléctrico como fuente de excitación sobre el material.
- Quimioluminiscencia: cuando la energía de excitación se deriva de un reacción química.
- Bioluminiscencia: si la reacción química se produce en un organismo vivo.
- Sonoluminiscencia: cuando el material se excita por ultra sonido.
- Incandescencia: cuando el material se excita térmicamente.
- Magneto-luminiscencia: cuando la excitación sobre el material es inducida por campos magnéticos.

El fenómeno luminiscente puede también clasificarse de acuerdo con la duración de la emisión después de la excitación. El proceso luminiscente se denomina fluorescencia cuando el tiempo entre la introducción de la energía de excitación y la emisión de luz es muy corto (menor a 10^{-8} segundos); y si este tiempo es largo (mayor a 10^{-8} segundos o hasta horas) el fenómeno luminiscente es llamado fosforescencia.

Las emisiones luminiscentes involucran transiciones radiativas entre los niveles de energía de los electrones del material y la emisión es característica del material. La transición se origina de algún nivel electrónico excitado y después de la emisión de un fotón un nivel electrónico inferior es ocupado. Un aspecto importante del proceso luminiscente es como se excita el material, es decir, como se pueblan los niveles excitados, ya que la intensidad de la luminiscencia depende del número de estados

excitados que son poblados. Como es el caso de la fotoluminiscencia que a continuación se describe.

3.7.1 FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia ocurre cuando una muestra es excitada con una fuente óptica con una energía $\hbar\omega$ mayor que la energía de banda prohibida generando pares electrón-hueco que se recombinan radiativamente; mas específicamente, la excitación causa que los electrones dentro del material se mueven en estados excitados permitidos (se tiene un exceso de electrones en la banda de conducción y un exceso de huecos en la banda de valencia). Cuando estos electrones retornan a su estado base, el exceso de energía es liberado y puede incluir la emisión de un fotón (proceso radiativo) o no (proceso no-radiativo). La energía del fotón emitido (fotoluminiscencia) esta relacionada con la diferencia entre los niveles de energía de los dos estados del electrón involucrados en la transición. La transición desde un estado de alta energía a un estado de baja energía con la emisión de un fotón es llamada un proceso de recombinación radiativa.

Los procesos de recombinación más comunes se ilustran en la figura 3.9.

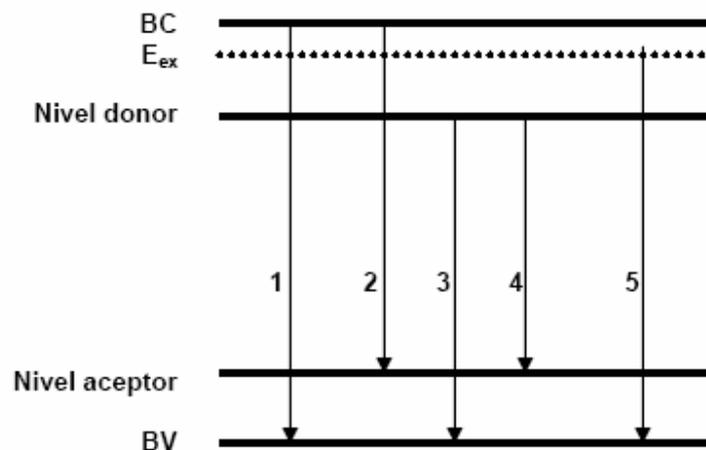


Figura 3.9. Procesos de recombinación que pueden ocurrir en un semiconductor. 1. Transición Banda-Banda. 2. Banda de conducción-Nivel Aceptor. 3. Nivel Donor-Banda de valencia. 4. Nivel Donor-Nivel aceptor. 5. Excitónica.

La transición Banda-banda (BB) es aquella que resulta de la recombinación de un electrón en la banda de conducción (BC) con un hueco en la banda de valencia (BV). Esta transición se observa en materiales de muy baja concentración de impurezas. La forma de línea en la transición BB viene dada por la expresión [35]:

$$I_{BB}(\hbar\omega) \sim \hbar\omega (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp [(\hbar\omega - E_g) / k_B T] \quad (3.7)$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida que depende de la temperatura. La característica experimental observada en la transición BB es el aumento de su ancho medio cuando la temperatura aumenta. La expresión de la energía de emisión de la transición BB esta dada por:

$$\hbar\omega = E_g(T) + k_B T / 2 \quad (3.8)$$

Las transiciones radiativas también toman lugar entre los estados de impurezas y las bandas de valencia y conducción (transiciones banda-impureza). Estas transiciones son muy semejantes a las de banda-banda. Pueden ocurrir transiciones entre un estado en la banda de conducción y un nivel aceptor, o la transición entre un nivel donador y un estado en la banda de valencia; la notación es respectivamente (e, A^0) y (D^0 , h); estas transiciones están representadas en la figura 3.9. (2 y 3). La energía de emisión se puede escribir como:

$$\hbar\omega = E_g - E_i + k_B T / 2 \quad (3.9)$$

En donde E_i representa la energía de enlace (o ionización) del donador o el aceptor. Para las transiciones banda-impureza la forma de línea tiene la siguiente expresión:

$$I(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g - E_i)^{1/2} \exp [-(\hbar\omega - E_g - E_i) / k_B T] \quad (3.10)$$

Si un semiconductor posee impurezas donoras y aceptoras, es posible que se de una recombinación de un electrón en un nivel donador con un hueco en el nivel aceptor (transición 4 en la fig.1.2.12). la energía de emisión estará modificada por la interacción Coulombiana entre los aceptores y donores, siendo esta:

$$\hbar\omega = E_g - E_D - E_A + q^2 / (\epsilon r) \quad (3.11)$$

Donde E_D , E_A son las energías de ionización de los donadores y los aceptores respetivamente, r es la separación entre el donador y el aceptor, q es la carga eléctrica y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor.

Si el semiconductor es puro, durante la absorción de la luz se pueden crear pares electrón-hueco ligados por la atracción Coulombiana, los cuales se denominan excitones. Si uno de esos pares se recombina, se produce la emisión de un fotón. La energía de esta radiación emitida es [36]:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \quad (3.12)$$

Donde E_{ex} es la energía de enlace del excitón que esta dada por:

$$E_{ex} = \mu_r q^2 / (2 \hbar^2 \epsilon^2 n^2) \quad (3.13)$$

Donde μ_r es la masa reducida del par electrón-hueco. Como el excitón puede tener estados excitados, la radiación debida a la recombinación excitónica puede consistir de una serie de picos estrechos correspondientes a las transiciones de los estados excitados [35]:

$$I(\hbar\omega) \propto E^2 [\exp(\hbar\omega / k_B T)] \propto (\hbar\omega) \quad (3.14)$$

En una transición directa, aun cuando la probabilidad de emisión sea menor, puede existir también la emisión de uno o mas fonones ópticos, que son los favorecidos porque el fonón óptico (LO), puede existir en $k = 0$. En el caso que se tenga emisión de fonones, el espectro de emisión de excitones va a tener replicas fononicas, a energías tales que:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} - m E_p \quad (3.15)$$

Donde E_p es la energía del fonón involucrado, siendo m el número de fonones emitidos en la transición; es claro que en cuanto mayor sea m , menor será la probabilidad de transición y por consiguiente mas débil será la replica fononica.

Si la muestra no es muy pura, fuerzas de Coulomb de donores, aceptores o impurezas neutras atraen excitones libres para formar excitones ligados. Estos participan en los procesos de recombinación, cuyas energías de fotones emitidos están dadas por la ecuación:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} - m E_{be} \quad (3.16)$$

Donde E_{be} es la energía de enlace del excitón a la impureza. Los excitones ligados presentan una emisión a energías un poco menores que la del excitón libre. De

aquí que cada tipo de excitón produce un pico de fotoluminiscencia característico [37]. En el excitón ligado se presentan dos situaciones diferentes; una cuando el excitón se combina con un donador neutro y su notación es (D^0, X) , y otra cuando el excitón se combina con un aceptor neutro y su notación es (A^0, X) . También es posible que los excitones sean atraídos por impurezas ionizadas, en este caso la notación para excitones ligados a impurezas donoras o aceptoras es respectivamente (D^+, X) y (A^-, X) . Experimentalmente los excitones se observan a bajas temperaturas, ya que como su energía de ionización es muy pequeña, a mayores temperaturas la probabilidad de disociación del exciton aumenta.

4. DETALLES EXPERIMENTALES

4.1 CRECIMIENTO DE PELICULAS DE GaN_xAs_{1-x} POR LA TECNICA DE SPUTTERING POR RADIO FREUENCIA.

El sistema de deposición que se utilizó para realizar los depósitos es un Sputtering por radio frecuencia (figura 4.1.). La caja de acoplamiento (el cual se obtiene mediante un sistema de condensadores variables) optimiza la potencia usada por el plasma, logrando un acople en la mayoría de los casos del 100% de potencia, es decir un rechazo del 0%; este acoplamiento lo realiza automáticamente el sistema. El vacio se obtiene mediante una bomba mecánica, y otra de difusión a base de circulación de vapor de aceite. Para todos los crecimientos realizados la presión base fue de 2×10^{-6} Torr. Los gases introducidos en la cámara (argón y nitrógeno) son regulados mediante válvulas de aguja y monitoreados por medio de un medidor de vacio. La deposición fue después de que el blanco ha sido pre-erosionado durante 20 minutos, esto se hace con el fin de limpiar su superficie de posibles contaminantes. La distancia entre el cátodo y el substrato fue fijada en 5cm. Los parámetros que se pueden controlar y que son importantes para el crecimiento de películas son: la presión del gas, la potencia de radio frecuencia y la temperatura del substrato. Cada uno de estos factores influye sobre las propiedades físicas de las películas.



Figura 4.1. Sistema de Sputtering por radio Frecuencia.

Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 y Silicio de 1 pulgada cuadrada mediante la técnica de Magnetron Sputtering por R.F. en un plasma controlado de Ar-N₂. El blanco utilizado fue una oblea cristalina de arseniuro de galio (GaAs) de 2 pulgadas de diámetro. Los sustratos fueron limpiados para evitar contaminantes y lograr una buena adherencia de las películas. El procedimiento de la limpieza se describe brevemente: inicialmente los sustratos fueron enjuagados en agua bidestilada con jabón sin sales. Después se continuó con un baño ultrasónico en solventes orgánicos (en este orden: tricloroetileno, acetona y metanol) durante 15 minutos cada uno; seguido por un secado en un flujo de nitrógeno de alta pureza.

Se crecieron seis películas de GaNAs a una temperatura de 600 °C, durante un tiempo de entre 60 y 120 minutos, a una presión que se mantuvo en 5×10^{-6} Torr (N₂ = 10 mTorr; Ar = 0 mTorr). La potencia por R.F. fue variada en el rango de 140 a 240 Watts.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA

Las medidas de absorción fueron realizadas en un espectrofotómetro marca UNICAM 8700 UV/VIS en el modo de absorbancia a temperatura ambiente. El experimento consiste en dirigir un haz de luz hacia la muestra de interés. El haz de luz transmitido es enviado a un detector, el cual determina la cantidad de luz absorbida por la muestra. El sistema cambia la longitud de onda del haz de luz incidente, produciendo un espectro de absorbancia. La velocidad de barrido fue de 11nm/seg en el intervalo de 240-900nm.

4.3. DIFRACCION DE RAYOS X

En la caracterización por difracción de rayos X se empleó un difractómetro marca Siemens D-5000. Los patrones de difracción de Rayos X de las muestras son medidos de una fuente estacionaria de Rayos X, y un detector, el cual explora la intensidad de radiación difractada como una función del ángulo 2θ entre los haces incidentes y difractados. El difractómetro utiliza un blanco de cobre con una línea de radiación de

Cu K_{α} de longitud de onda $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$, y un accesorio de incidencia rasante para trabajar con películas delgadas con geometría $\theta-\theta$ (la muestra permanece horizontal todo el tiempo). El Voltaje aplicado al blanco de Cu fue de 35 kV con una corriente de 25mA. La velocidad de barrido del ángulo 2θ fue de 2 grados/minuto a un paso de 0.2 grados en el intervalo $15^{\circ}-70^{\circ}$. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

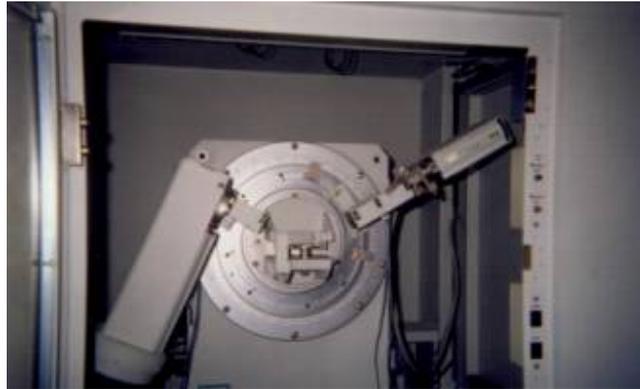


Figura 4.2. Equipo de Rayos X marca Siemens. Modelo D-5000.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para el análisis químico (en otras palabras concentración atómica), de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-63000. Las líneas de los rayos X usadas fueron las K_{α} y el voltaje de incidencia fue de 7 kV.



Figura 4.3. Microscopio Electrónico de Barrido Modelo JSM-63000.

4.5 CARACTERIZACION MEDIANTE PERFILOMETRIA

Utilizando un perfilómetro, es posible medir espesores de capas delgadas. Este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor.

4.6 FOTOLUMINISCENCIA

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos usando un láser de He-Cd (325 nm) como fuente de excitación. La muestra que va a ser medida es colocada dentro del criostato el cual funciona mediante un ciclo cerrado de Helio. La temperatura es medida por un termopar y regulada por un controlador. A la salida del láser se coloca el cortador de haz cuya función es proveer una señal de referencia (83 Hz); luego se coloca un filtro de línea con el fin de eliminar las líneas del plasma del láser. La luz del láser es dirigida hacia la muestra por medio de un arreglo de espejos planos y luego enfocada por un lente cilíndrico. La señal de luminiscencia obtenida por la muestra es analizada a través de un monocromador y percibida por un detector. La señal es amplificada por un lock-in y de ahí es llevada mediante una tarjeta de adquisición de datos a la computadora personal, donde es monitoreada. Un diagrama esquemático del sistema que se utilizó se muestra en la figura 4.4.

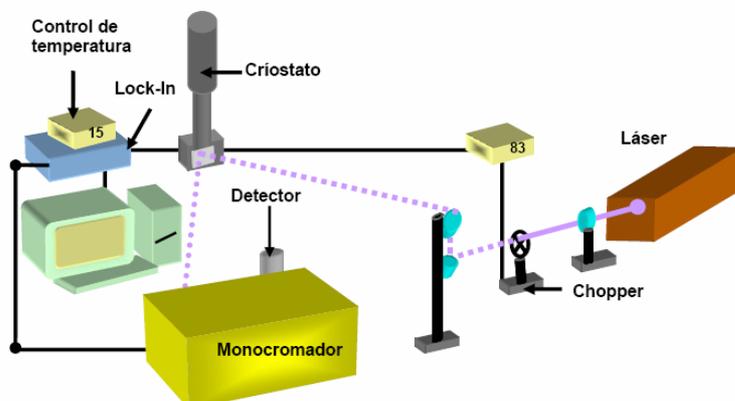


Figura 4.4. Diagrama del montaje experimental de la técnica de espectroscopia por fotoluminiscencia.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE GaN_xAs_{1-x} CRECIDAS POR SPUTTERING POR R.F.

Las películas fueron crecidas por medio de la técnica de Sputtering por radio frecuencia; bajo los siguientes parámetros que nos muestra la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Parámetros de crecimiento para las películas de GaN_xAs_{1-x} crecidas por la técnica de Sputtering por radio frecuencia.

Blanco	GaAs
Distancia Blanco - Substrato	5 cm
Substrato	Vidrio Corning 7059 - Silicio
Potencia de R.F.	140 - 240 Watts
Presión base	5×10^{-6} Torr
Presión entre los gases	$N_2 = 1 \times 10^{-3}$ Torr, Ar = 0 Torr
Temperatura del Substrato	600 °C
Tiempo de Crecimiento	60 a 120 minutos

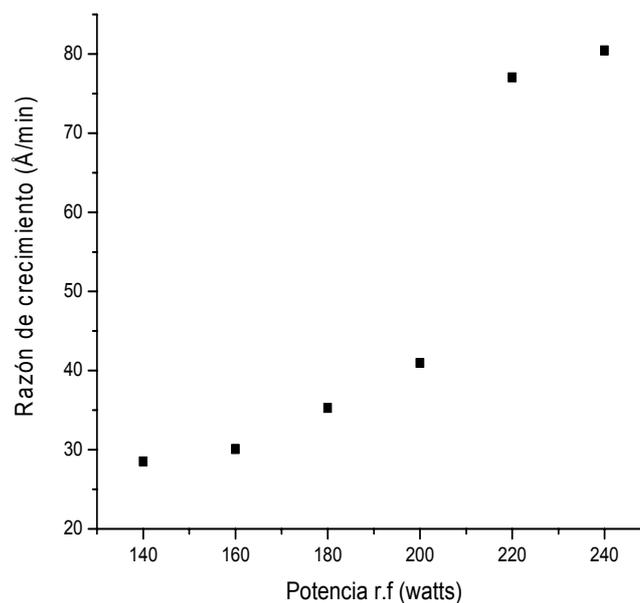


Figura 5.1. Razón de crecimiento contra Potencia de R.F.

Los espesores de las películas medidas con el perfilómetro están en el rango de 3344 Å hasta 4888 Å; estos espesores aumentan cuando la potencia es incrementada en el rango de 140 a 240 W.

5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA

La figura 5.2 muestra tres espectros de absorción óptica medidos en el rango de 1.1 – 4.1 eV para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ depositadas por la técnica de Sputtering por R.F. Estos espectros presentan un corrimiento hacia mayores energías cuando la potencia disminuye, en otras palabras se esta incorporando mas nitrógeno en las películas cuando la potencia de R.F. disminuye. Todos los espectros presentan oscilaciones debido a efectos de interferencia, lo que nos indica que las películas tienen un espesor uniforme.

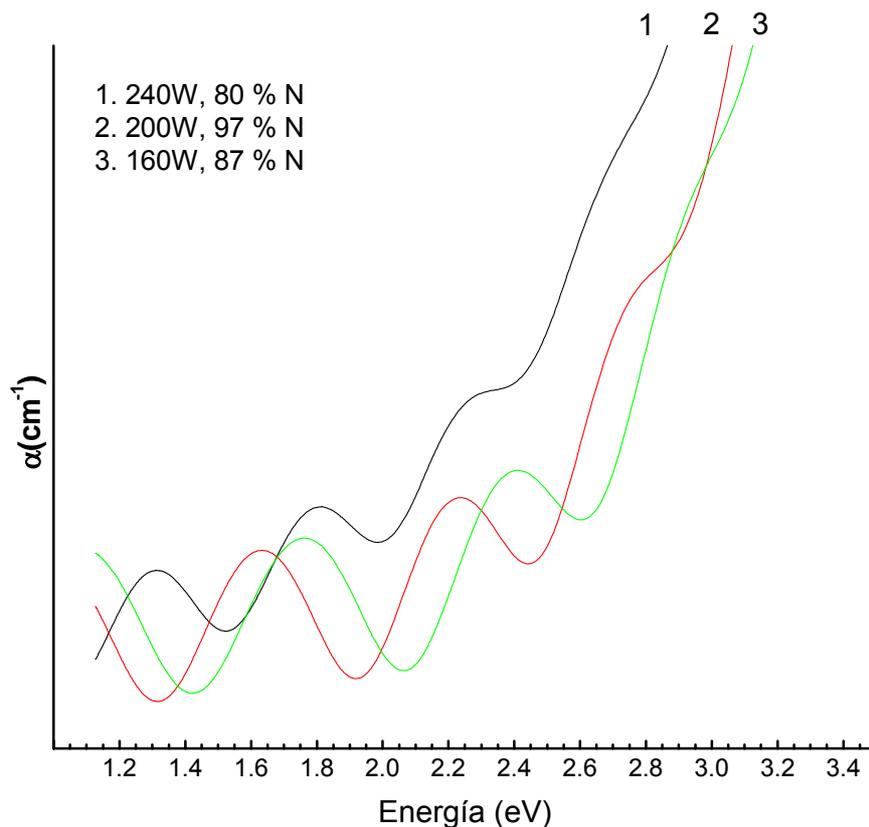


Figura 5.2. Espectros de Absorción Óptica para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

Para determinar la energía de banda prohibida (E_g) de los espectros de absorción, se gráfico $(\alpha \cdot E)^2$ vs E, y se ajustaron los datos a una recta (ver figura 5.3.). Los valores de energía de banda prohibida se obtienen cuando la absorción es cero; sin embargo esta determinación no es muy exacta, debido a la presencia de hombros en los espectros de absorción producida por los efectos cuánticos. Los valores obtenidos por este medio se muestran en la tabla 5.2.

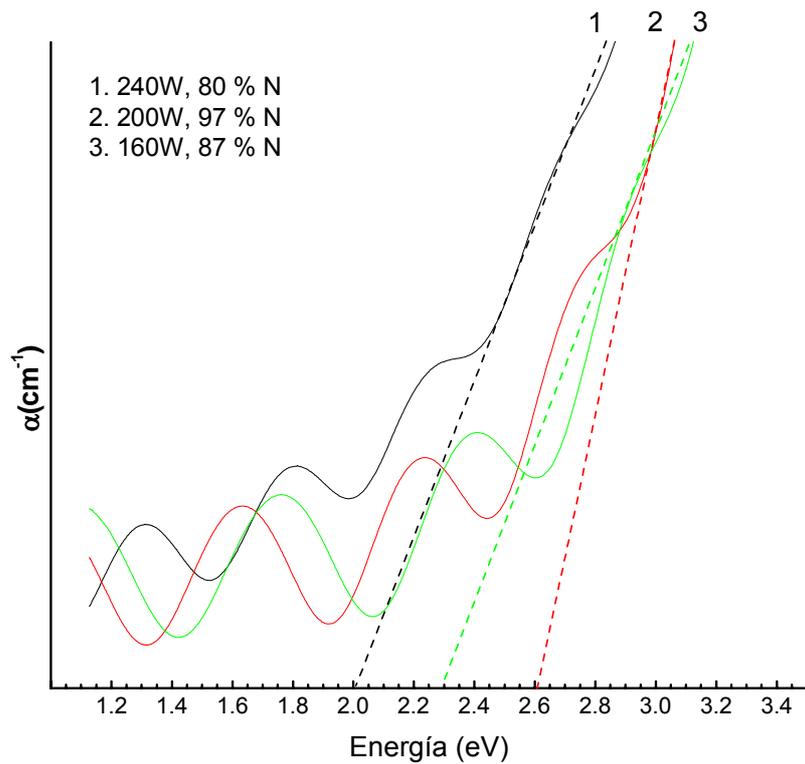


Figura 5.3. Gráfica de $(\alpha \cdot E)^2$ vs E para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

Tabla 5.2. Valores de la Energía de Banda Prohibida (E_g) de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

Contenido de Nitrógeno	97%N	87%N	80%N
Energía de Banda Prohibida (E_g) estimada por espectroscopia de Absorción Óptica.	2.60 eV	2.30 eV	2.00 eV

5.1.2 COMPOSICION QUIMICA

La composición química de la serie de películas de GaN_xAs_{1-x} fue examinada por EDS. Los espectros de EDS muestran que la composición de las películas de GaN_xAs_{1-x} esta formada por Ga, N, As y pequeñas porciones de Oxígeno y Carbono, el promedio de concentración relativa de Ga es de 49.2%, As es de 6.8% y el de N es de 44%; por lo que podemos indicar que se lograron crecer películas de GaN_xAs_{1-x} con alto contenido de Nitrógeno en el rango del 80.3 a 97.6%.

5.1.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

Se realizaron mediciones de fotoluminiscencia de las películas de GaN_xAs_{1-x} depositadas por la técnica de Sputtering R.F. La tabla 5.3. nos muestra los valores de energía para las bandas y los picos del espectro de Fotoluminiscencia de películas de GaN_xAs_{1-x}.

Todos los espectros con diferentes concentraciones de Nitrógeno, muestran tres regiones características:

1. Cuatro bandas de emisiones anchas alrededor de 2.3, 2.5, 2.9 y 3.0 eV que san marcado en las figuras como G, F, E y D respectivamente.
2. Un pico de 3.25 eV marcado como C.
3. Dos picos angostos con energías de 3.33 y 3.38 eV marcados como B y A respectivamente.

%N	G	F	E	D	C	B	A
80.3		2.5072		3.09294	3.25037	3.31894	3.36961
85.6		2.54228	2.92179	3.04333	3.26138	3.32944	3.38272
86.4	2.32694	2.52822	2.81972	3.01061	3.24527	3.3101	3.38257
87.6		2.52241	2.97117	3.01226	3.25247	3.31938	3.36989
90.3	2.31638	2.58374	2.91787	3.05806	3.21737		
97.6	2.32106	2.54228	2.92179	3.04333	3.26138	3.32944	3.38272

Tabla 5.3. Valores de energía para las bandas y los picos del espectro de Fotoluminiscencia de las películas de GaN_xAs_{1-x} con diferente concentración de Nitrógeno.

En la figura 5.4. se encuentran los espectros de fotoluminiscencia para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por la técnica de sputtering R.F.

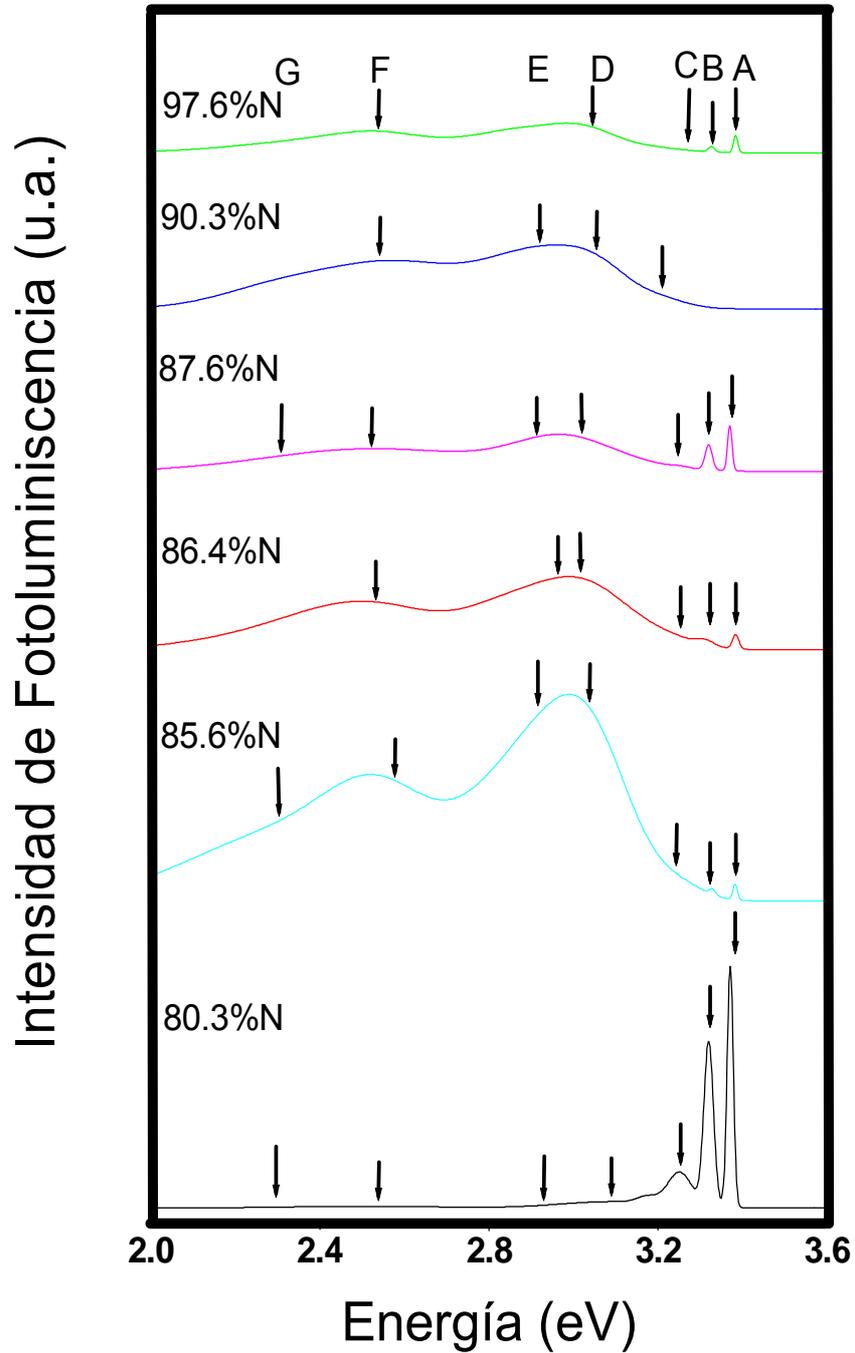


Figura 5.4. Espectros de Fotoluminiscencia de películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por la técnica Sputtering R.F.

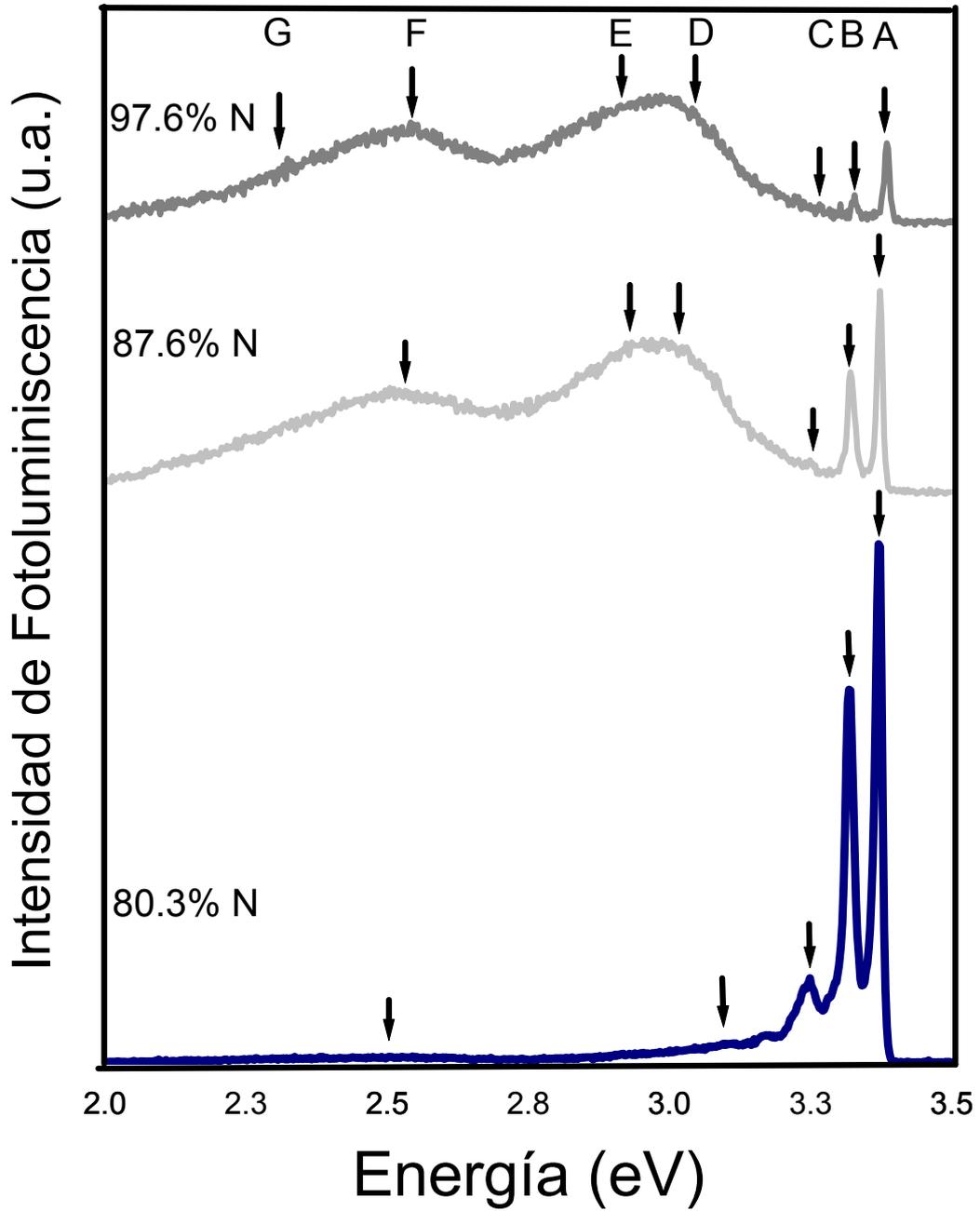


Figura 5.5. Espectros de Fotoluminiscencia de películas de GaN_xAs_{1-x} con diferente concentración de Nitrógeno.

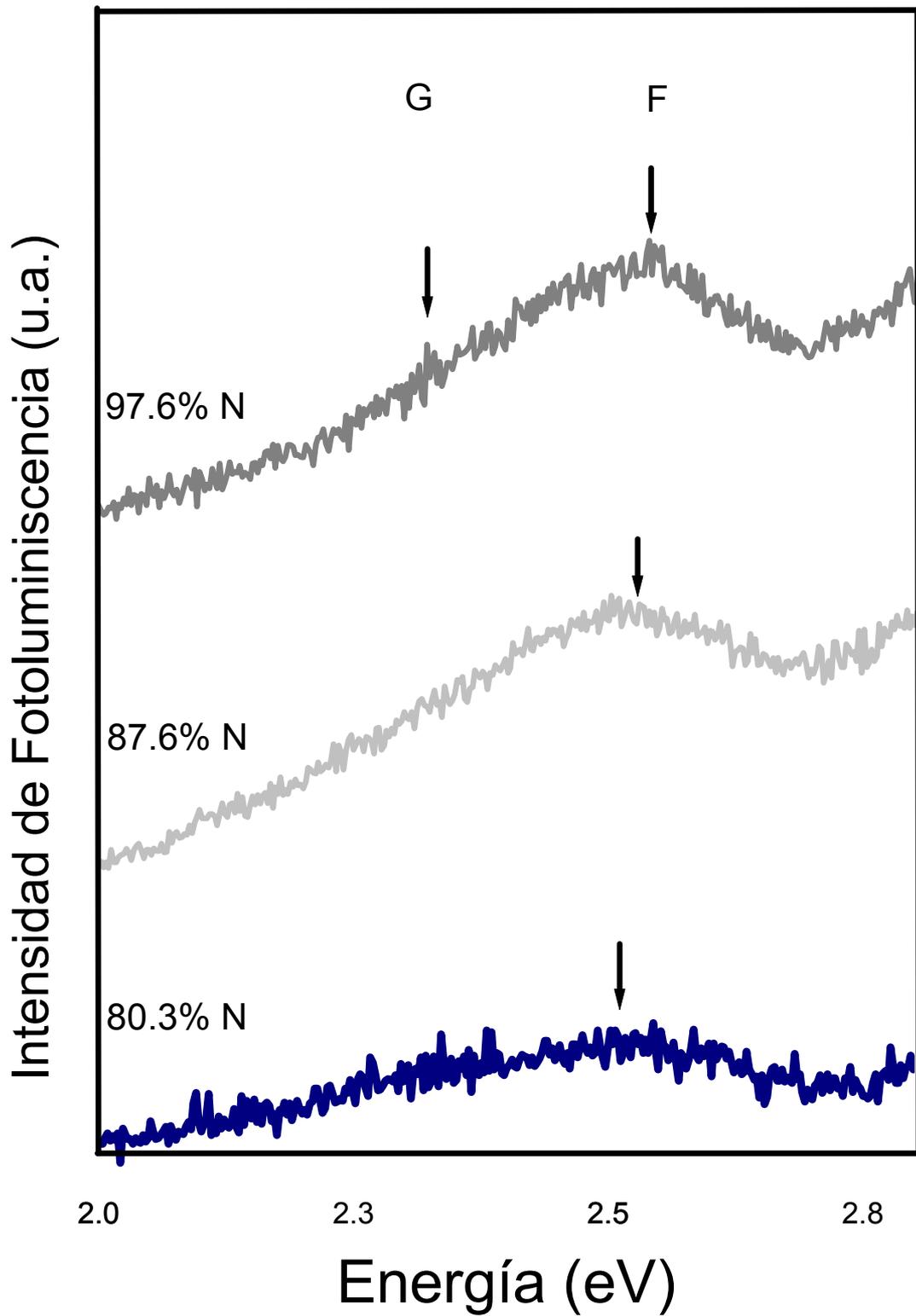


Figura 5.6. Detalle Espectros de Fotoluminiscencia de películas de GaN_xAs_{1-x} mostrando los picos F y G.

5.1.4 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X para la serie de películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ son mostrados en la figura 5.7. donde se han marcado las posiciones de las líneas de difracción correspondientes al GaN cúbico (111) y al GaN-h. Estos difractogramas muestran una banda ancha alrededor de 34.2° , cerca de la línea de difracción (002) del GaN-h, lo que nos indica que las películas tienen un alto contenido de Nitrógeno.

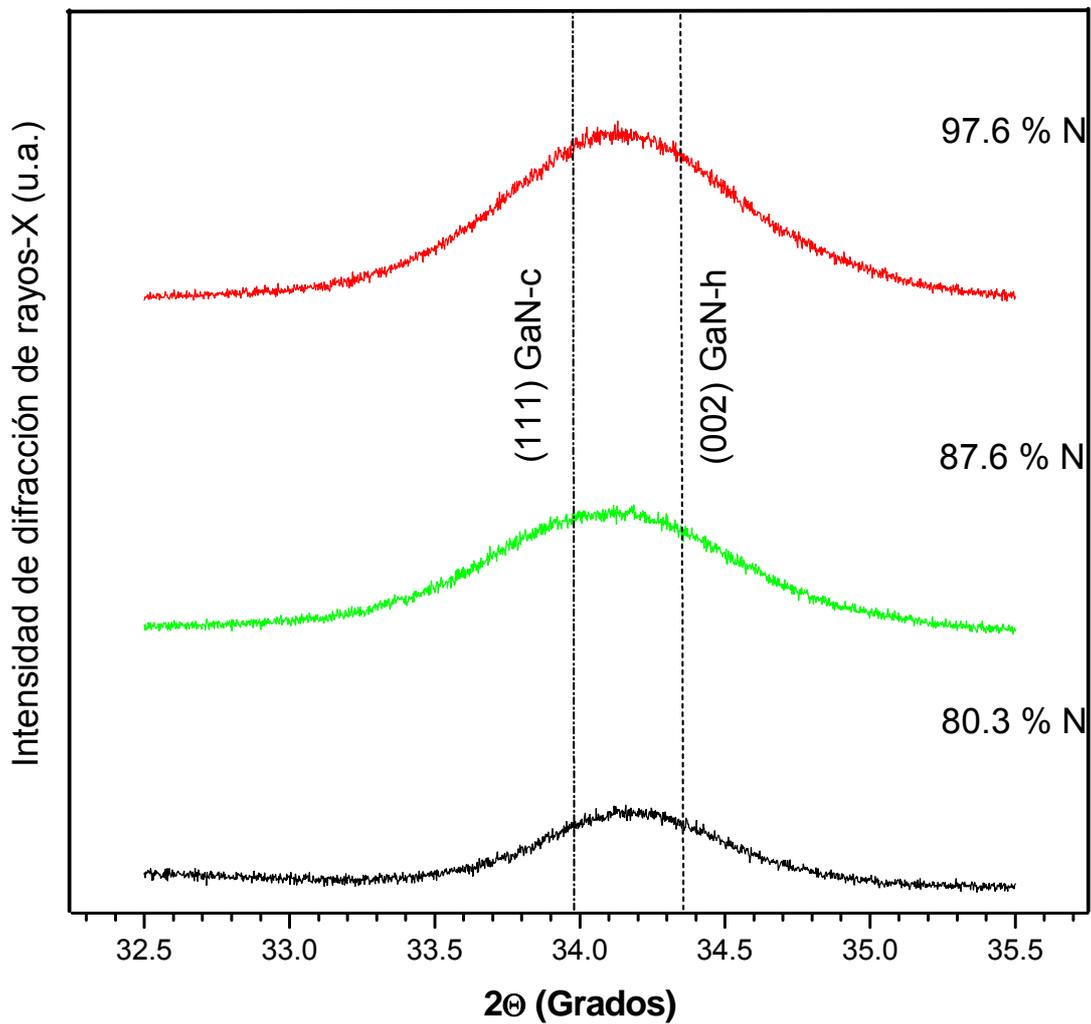


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con diferentes concentraciones de Nitrógeno.

Las películas de GaN generalmente cristalizan en la fase hexagonal con una energía de banda prohibida de 3.507 eV a (0K) [6], pero también es posible obtener la fase cúbica con una energía de banda prohibida de 3.299 a baja temperatura [6]. Por lo que podemos deducir que los difractogramas de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tienen ambas fases del GaN y también la fase ternaria del GaNAs.

El origen de las bandas de emisión en altas energías marcadas como A y B con 3.33 y 3.38 eV respectivamente han sido puntos de discrepancias ya que algunos autores [38] las asocian a transiciones debidas a la presencia de una fase mixta (hexagonal-cúbica) del GaN; otros autores [39] las interpretan como una recombinación de excitones localizados en defectos extendidos del GaN-h. Últimamente Reshchikov y colaboradores [40], atribuyen estas emisiones a la recombinación de excitones ligados a defectos estructurales (identificación tentativa). El pico en C que tiene 3.25 eV corresponde a la recombinación de excitones ligados de la fase cúbica del GaN, lo cual fue reportado por Chichibu y colaboradores [41]. La banda D podría estar relacionada a la recombinación par donador-aceptor en la fase cúbica del GaN, la cual fue observada por Wu y colaboradores [42]. La banda de emisión en E alrededor de 2.9 eV es asignada a la transición de un donador poco profundo a un aceptor profundo localizado en la fase hexagonal del GaN [43]. Finalmente la banda G y F alrededor de 2.3 y 2.5 eV respectivamente está asociada a defectos aislados involucrando vacancias de Ga [44].

La película que presenta mejor calidad cristalina es la que tiene 80.3% de concentración de Nitrógeno (ver figura 5.4), en ella se nota claramente que las emisiones A y B son las dominantes al igual que en la película con una concentración de 87.6% pero en menor proporción.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

- UNO. Se logro obtener películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con alto contenido de Nitrógeno por la técnica de Sputtering R.F.
- DOS. Es posible variar la estequiometria de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en cuanto al contenido de Nitrógeno por medio de la variación de potencia de R.F. aplicada al plasma de crecimiento.
- TRES. Los espectros de absorción óptica mostraron claramente un corrimiento de la energía de banda prohibida hacia mayores energías al disminuir la potencia de R.F. utilizada en el crecimiento de películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$; con lo que podemos decir que a mayor potencia de R.F. se producen películas con menor concentración de Nitrógeno.

7. TRABAJOS FUTUROS

TRABAJOS FUTUROS

Se va a estudiar la impurificación selectiva de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con el fin de obtener materiales tipo p y tipo n para poderlas aplicar en la fabricación de diodos emisores de luz.

También se pretende realizar crecimientos de películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ por la técnica de ablación laser donde se han reportado resultados interesantes, buscando también incrementar la incorporación de nitrógeno en las películas para alcanzar valores de entre 80 y 90%. Donde se realizara un análisis completo de las propiedades ópticas y estructurales.

REFERENCIAS

- [1] M.R. Brozel and G.E. Stilman. Properties of Gallium Arsenide. Short Run Press Ltd. 1996.
- [2] H.P. Maruska and J. J. “Tieten preparation and properties of vapor deposited single-crystalline GaN”. Appl. Phys. Lett 15, 327 (1969).
- [3] F.A. Ponce and D.P. Bour. “Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices”. Nature 386, 351 (1997).
- [4] <http://nsr.mij.mrs.org/news/lasers4sale.html>
- [5] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K Pakula and J. M. Baranowski, C. T. Foxon and T. S. Cheng. “Lattice parameters of gallium nitride”. Appl. Phys. Lett 69, 73 (1996).
- [6] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors”. Appl. Phys. 94 3675 (2003).
- [7] Markus Weyers, Michio Sato and Hiroaki Ando. “Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers”. Jpn. J. Appl. Phys. 31 I853 (1992).
- [8] L. Bellaiche, S.-H. Wei. And Alex Zunger. “Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP”. Phys. Rev. B 54, 17568 (1996).
- [9] L. Bellaiche, S.-H. Wei. and Alex Zunger. „Band gaps of GaPN and GaAsN Alloys”. Appl. Phys. Lett 70 3558 (1997).
- [10] U. Tisch, E. Finkman, and J. Salzman. „The anomalous bandgap bowing in GaAsN”. Appl. Phys. Lett 81 463 (2002).
- [11] T. S. Kim, T. V. Cuong, C. S. Park, J. Y. Park. H. J. Lee, E.-K. Suh and C.-H. Hong. “Composition Dependence of the Band-Gap Energy of GaAsN Alloys”, J. Korean Phys. Soc. 43 273 (2003).

- [12] Wei Li, Markus Pessa and Jari Likonen. "Lattice parameter in GaNAs epilayers on GaAs: Deviation from Vegard-s law". *Appl. Phys. Lett* 78 2864 (2001).
- [13] Katsuhiko Uesugi, Ikuo Suemune, Tatsuo Hasegawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura. "Temperature dependence of band gap energies of GaAsN Alloys". *Appl. Phys. Lett* 76 1285 (2000).
- [14] K. Uesugi, I. Suemune. "Band Gap energy of GaNAs grown on GaAs (001) substrates by metalorganic molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* 188 103 (1998).
- [15] K. Onabe, D. Aoki, J. Wu, H. Yaguchi and Y. Shiraki. "MOVPE Growth and luminescence properties of GaAsN Alloys with Higher Nitrogen Concentrations". *Phys. Stat. Sol. (a)* 176,231 (1999).
- [16] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman. J. M. Olson and S. R. Kurtz. "Effect of nitrogen-Induced Modification of the conduction band structure on electron transport in GaAsN Alloys". *Phys. Stat. Sol. (b)* 216, 135 (1999).
- [17] K Iwata, H. Asahi, K Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda. GaN-rich side of GaNAs grown by gas source Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 1436 (1998).
- [18] R. Kuroiwa, H. Asahi, K. Asami, S. J. Kim, K. Iwata and S. Gonda. "Optical properties of GaN-rich side of GaNP and GaNAs alloys grown by gas source Molecular Beam Epitaxy". *Appl. Phys. Lett* 73 2630 (1998).
- [19] G. Ponzina, I. G. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson and T.G. Andersson. "Optical properties of GaNAs Grown by MBE": *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 29 (1998).
- [20] J. I. Pankove and J. A. Hutchby. "Photoluminescence of ion-implanted GaN". *J. Appl. Phys.* 47 5387 (1976).

- [21] X. Li, S. Kim, E. E. Reuter, S. G. Bishop, J. J. Coleman. The incorporation of arsenic in GaN by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett* 72 1990 (1998).
- [22] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer. Arsenic impurities in GaN. *Appl. Phys. Lett* 76 1009 (2000).
- [23] I. Harrison, S. V. Novikov, T. Li, R. P. Campion, C. R. Staddon, C. S. Davis, Y. Liao, A. J. Winser and C. T. Foxon. On the Origin of Blue Emission from As-Doped GaN. *Phys. Stat. Sol. (b)* 22, 213 (2001).
- [24] C. T. Foxon, S. V. Novikov, T. Li, R.P. Campion, A. J. Winser, I. Harrison, M. J. Kappers, C. J. Humphreys. Arsenic Incorporation in GaN During Growth by Molecular Beam Epitaxy. *J. Cryst. Growth* 251 510 (2003).
- [25] S. Ismat Shah. *Handbook of thin film process technology*, edited by David A. Glocker, S. Ismat Shah. (Bristol, UK ; Philadelphia : institute of Physics Pub., (1995).
- [26] L. I. Maissel, in *Handbook of Thin Films Technology*, edited by L.I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York, 1970), Chap 4.
- [27] C. Sella, 1er Symp. Europeo Sobre Pulverizacion Catodica (Toulouse), editado por la Société Française du Vide (1969).
- [28] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, Inc, New York (1971).
- [29] Anda Salazar, F. J. *Propiedades ópticas de los semiconductores*. Mexico : Cinvestav-IPN, departamento de Ingeniería Eléctrica, (1993).
- [30] O. Castaño. *Síntesis y caracterización de laminas delgadas superconductoras de altas corrientes criticas de YBCO obtenidas por M.O.D.* Tesis M.S., Universidad Autónoma de Barcelona (2004)
- [31] Smitt, W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de Matriales*, 2^{da}. Edición, edit Mc Gra-Hill (1993) pp.

- [32] J. I. Golstein et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (Plenum Press, 1992).
- [33] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy* (Springer-Verlag, 1985)
- [34] Pavesi, L. & Guzzi, M. 1994, "Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys", J. Appl. Phys. 75:4779.
- [35] Williams E W and Barry Bebb H. Semiconductors & Semimetals vol 8, ed R K Willardson and A C Beer (New York : Academic) pp 81-320. 1972.
- [36] P. V. Pávlov y A. F. Jojlov. Física del estado sólido. Editorial Mir Moscú (1987).
- [37] S. Perkowitz. Optical Characterization of Semiconductors. Academic Press (1993).
- [38] Mah KW, Mosnier JP, McGlynn E, Henry MO, O'Mahony D, Lunney JG : Study of photoluminescence at 3.310 and 3.368 eV in GaN/sapphire(0001) and GaN/GaAs(001) grown by liquid-target pulsed-laser deposition. Appl. Phys. Lett. (0 3301 (2002).
- [39] Reshchikov MA, Huang D, Yun F, Visconti P, He L, Morkoc H, Jasinski J, Liliental-Werber Z, Molnar RJ, Park SS, Lee KY. Unusual Luminescence lines in GaN. J. Appl. Phys. 94, 5623 (2003).
- [40] Cazzanelli M, Cole D, Donegan JF, Lunney JG, Middleton PG, O'Donnell KP, Vinegoni C, Pavesi. Photoluminescence of localized excitons in pulsed-laser-deposited GaN. Appl. Phys. Lett 73 3390 (1998).
- [41] S Chichibu, H Okumura, S Nakamura, G Feuillet, T Azuhata, T Sota, S Yoshida. Exciton Spectra of Cubic and Hexagonal GaN Epitaxial Films. Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1976 (1997).

- [42] Wu J, Yaguchi H, Onabe K, Ito R, Shiraki Y. Photoluminescence properties of cubic GaN grown on GaAs(100) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 71 2067 (2000).
- [43] Reshchikov MA, Shahedipour F, Korotkov RY, Wessels BW, Ulmer MP. Photoluminescence band near 2.9 eV in undoped GaN epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* 87, 3351 (2000).
- [44] Reshchikov MA, Morkoc H, Park SS, Lee KY. Transient photoluminescence of defect transitions in freestanding GaN. *Appl. Phys. Lett.* 78 3041 (2001).

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. La figura nos muestra las longitudes de onda más cortas sufren menos difracción por lo que permite un estrecho enfoque en la superficie de lectura-escritura. Por lo que la tecnología de Laser Azul permite grabar y almacenar más datos en un disco del mismo diámetro de un DVD.	11
Figura 1.2. LEDs de InGaN de Nichia.	12
Figura 1.3. Energía de banda prohibida de semiconductores como una función de la constante de red.	13
Figura 2.1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.	17
Figura 2.2. Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas.	18
Figura 2.3. (a) Estructura de bandas del GaAs. (b) Zona reducida de Brillouin del GaAs.	19
Figura 2.4. (a) Estructura de Bandas del GaN. (b) Zona reducida de Brillouin del GaN	20
Figura 3.1. Proceso de transferencia durante el bombardeo iónico.	27
Figura 3.2. Configuración de sputtering en diodo.	29
Figura 3.3. Esquema de un sistema de sputtering por r.f.	31
Figura 3.4. Sistema Sputtering Magnetron	32
Figura 3.5. Esquema del cátodo de un sistema magnetrón circular planar donde se muestra la trayectoria de confinamiento de los electrones.	33
Figura 3.6. Representación esquemática de (a) Transiciones directas entre dos bandas parabólicas. (b) Transiciones indirectas. Incluyendo la absorción o emisión de un fonón; (BV: banda de valencia, BC: banda de conducción).	34
Figura 3.7. Gráfica de (a) . $(\alpha)^2$ contra energía del fotón para transiciones directas y (b) . $(\alpha)^{1/2}$ contra energía del fotón para transiciones indirectas.	36
Figura 3.8. Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.	38
Figura 3.9. Procesos de recombinación que pueden ocurrir en un semiconductor. 1. Transición Banda-Banda. 2. Banda de conducción-Nivel Aceptor. 3. Nivel Donor-Banda de valencia. 4. Nivel Donor-Nivel aceptor. 5. Excitónica.	44
Figura 4.1. Sistema de Sputtering por radio Frecuencia.	50

Figura 4.2. Equipo de Rayos X marca Siemens. Modelo D-5000.	52
Figura 4.3. Microscopio Electrónico de Barrido Modelo JSM-63000.	52
Figura 4.4. Diagrama del montaje experimental de la técnica de espectroscopia por fotoluminiscencia.	53
Figura 5.1. Razón de crecimiento contra Potencia de R.F.	55
Figura 5.2. Espectros de Absorción Óptica para las películas de GaN _x As _{1-x} .	56
Figura 5.3. Gráfica de $(\alpha \cdot E)^2$ vs E para las películas de GaN _x As _{1-x} .	57
Figura 5.4. Espectros de Fotoluminiscencia de películas de GaN _x As _{1-x} crecidas por la técnica Sputtering R.F.	59
Figura 5.5. Espectros de Fotoluminiscencia de películas de GaN _x As _{1-x} con diferente concentración de Nitrógeno.	60
Figura 5.6. Detalle Espectros de Fotoluminiscencia de películas de GaN _x As _{1-x} mostrando los picos F y G.	61
Figura 5.7. Difractogramas de rayos X para las películas de GaN _x As _{1-x} con diferentes concentraciones de Nitrógeno.	62

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1. Parámetros de banda prohibida del Ga As y GaN.	21
Tabla 2.2. Picos de difracción de rayos X del GaN-h y GaN-c.	21
Tabla 5.1. Parámetros de crecimiento para las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por la técnica de Sputtering por radio frecuencia.	55
Tabla 5.2. Valores de la Energía de Banda Prohibida (E_g) de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.	57
Tabla 5.3. Valores de energía para las bandas y los picos del espectro de Fotoluminiscencia de las películas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con diferente concentración de Nitrógeno.	58