

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

“ESTUDIOS ESTRUCTURALES Y ÓPTICOS-DE PELÍCULAS DE $Ga_{1-x}In_xN$ PROCESADAS MEDIANTE SUBLIMACIÓN”

Tesis

Que para cumplir con grado de doctor
presenta:

Luis Alberto Hernández Hernández

Directores de Tesis:

Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández

Dr. Gerardo Silverio Contreras Puente



Dedicatoria.

“A mi madre y a mi hermano, gracias por su amor, apoyo, consejo y guía.
Todo lo que he hecho y conseguido, así como quien soy es debido a ustedes.

A Sofía, solo con tu presencia, tu mirada y sonrisa,
me motivas a ser mejor cada día”

Agradecimientos

A la ESFM-IPN y a los Dres. Jorge R. Aguilar Hernández y Gerardo S. Contreras Puente, por permitirme hacer uso de las instalaciones, equipos y laboratorios para realizar este trabajo de tesis. Además agradezco a los Dres. Aguilar y Contreras por su apoyo y guía en la elaboración de este trabajo, así como su amistad.

Así mismo agradezco al CONACyT-SENER [contrato 151076], al CeMIE-Sol [proyecto número P37] y al I.P.N. [proyectos SIP número 20160436 y 20161872] por su apoyo para la realización de este trabajo.

Al Departamento de Física del CINVESTAV-IPN y al Dr. Miguel A. Meléndez Lira por permitirnos hacer uso de las instalaciones y laboratorios para el desarrollo complementario de este trabajo. Además agradezco al Dr. Meléndez su amistad y apoyo.

Agradezco a la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez de la ESIQIE-IPN por su colaboración con las mediciones de XRD.

A los técnicos del departamento de física del CINVESTAV-IPN encargados de realizar las caracterizaciones de XRD, SEM y EDS de las muestras Marcela Guerrero C. y Ángel Guillén Cervantes.

A los miembros de la comisión revisora de tesis, Dres. Fray de Landa Castillo Alvarado, Concepción Mejía García y Francisco de Moure Flores por su apoyo en la revisión de este trabajo de tesis, por sus comentarios y amistad.

Resumen.

Este trabajo se centra en la síntesis de aleaciones de compuestos basados en nitruros semiconductores tipo $Ga_{1-x}In_xN$ mediante la técnica de sublimación, empleando como precursores polvos de nitruro de indio (InN 99.9% pureza) y nitruro de galio (GaN 99.99% pureza) así como de hidróxido de amonio (NH_4OH) como fuente de compensación de nitrógeno. Además, se realiza un estudio resultante de la caracterización por medio de las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersada (EDS) y fotoluminiscencia (PL).

Los compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$ son sumamente atractivos para un amplio rango de aplicaciones tecnológicas, en particular en lo relacionado a aplicaciones optoelectrónicas ya que sus propiedades cristalinas, ópticas y eléctricas los hacen excelentes candidatos para la fabricación de múltiples dispositivos, en particular fotovoltaicos, debido a que estas características conjuntas permiten mejorar las propiedades de los mismos.

La familia de los nitruros semiconductores ha sido ampliamente estudiada debido a las potenciales aplicaciones que ofrecen, sin embargo, la inmensa mayoría de la literatura disponible se encuentra fundamentada en técnicas de crecimiento de tipo epitaxial, las cuales implican elevados costos de operación y mantenimiento por lo que desde el punto de vista económico no las hacen viables para un escalamiento a nivel industrial. En este trabajo se pretende sintetizar los compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$ mediante técnicas de bajo costo, a fin de obtener películas de la mejor calidad posible para su aplicación en celdas solares tipo tándem con estructura $p - GaN/Ga_{1-x}In_xN/n - GaN$.

Abstract.

This work is focused in the synthesis of $Ga_{1-x}In_xN$ through the sublimation process, employing indium nitride (InN 99.9% purity) and gallium nitride (GaN 99.99% purity), as well as ammonium hydroxide (NH_3OH) as nitrogen compensation source. Also, we did a study on the characterizations carried out by X-Ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and photoluminescence (PL).

Compounds type $Ga_{1-x}In_xN$ are very attractive due to its potential application in a wide range of technologies, in particular related to optoelectronic applications because of its crystalline, optical and electronic properties, all this makes these compounds an excellent choice for the manufacture of many devices, including photovoltaic, being that this set of features allow us to improve the quality of them .

Nitride semiconductors had been widely studied due to its potential applications, but nevertheless, the vast majority of the literature is based on epitaxial growth techniques, these techniques implies high cost of operation and maintenance that make them non-viable from an economic aspect in order to achieve an industrial scaling. In this work we proposed the synthesis of $Ga_{1-x}In_xN$ through low cost techniques, in order to process films of the best quality for its application in photovoltaic solar cells type $p - GaN/Ga_{1-x}In_xN/n - GaN$.

Motivación.

Históricamente el desarrollo y evolución de las sociedades ha estado íntimamente ligado al desarrollo tecnológico que sus miembros son capaces de alcanzar. El avance en la comprensión de un material suele ser el precursor del progreso de una tecnología, la capacidad de producir y conformar materiales permite satisfacer las necesidades de los integrantes de una sociedad. Esto se pone de manifiesto en que las primeras civilizaciones son conocidas con el nombre del material que alcanzó mayor grado de desarrollo durante un periodo de tiempo. Al inicio, los materiales se limitaron a aquellos que se encontraban en la naturaleza, pero con el transcurso del tiempo, descubrieron técnicas que permitieron producir materiales con propiedades superiores a las de los naturales. Además descubrieron que las propiedades de los materiales podían modificarse por medio de tratamiento térmico o adición de otras sustancias. Durante los últimos 100 años aproximadamente, se adquirió el conocimiento para modificar o adaptar las características y propiedades de los materiales, debido a la comprensión de las relaciones existentes entre los elementos estructurales y las propiedades de los materiales.

La invención de Fleming del diodo en 1904 marcó el inicio de la electrónica moderna. Desde entonces el constante avance en electrónica, ha transformado de forma radical el entorno cotidiano. Desde la invención del primer transistor semiconductor en 1947 por los laboratorios Bell, la industria de los semiconductores ha crecido a un paso increíble, permitiendo la rápida fabricación y miniaturización de dispositivos más potentes, así como la manufacturación a gran volumen y bajo costo. Actualmente la mayoría de los dispositivos electrónicos modernos emplean componentes semiconductores.

Actualmente la investigación se centra en el crecimiento de muestras de nitruros semiconductores de alta calidad y el correspondiente estudio de sus propiedades, por medio de procesos de bajo costo, debido a que es un material con gran potencial en el desarrollo tecnológico. Por esta razón se empleó la técnica de sublimación. Sugerimos que esta técnica ofrece la posibilidad de procesar muestras de GaN y $Ga_{1-x}In_xN$ de buena calidad a bajo costo, en comparación con las técnicas de crecimiento epitaxiales, tales como MBE (molecular beam epitaxy) o HVPE (hydride vapor phase epitaxy), las cuales son las técnicas mayormente usadas para el procesamiento de estos materiales, siendo su desventaja el elevado costo de operación y síntesis.

Breve Descripción de los Capítulos.

A lo largo del primer capítulo se presenta una breve descripción de los materiales semiconductores, así como las características, propiedades y aplicaciones de los nitruros semiconductores, prestando especial atención al GaN e InN que son los materiales de estudio en éste trabajo.

Los capítulos 2 y 3 son reservados para aquellos que no están familiarizados con la técnica de depósito de sublimación mediante el empleo de un horno tubular, la cual fue utilizada en el desarrollo de este trabajo, así como las técnicas de caracterización usadas en el estudio de las muestras obtenidas. Por lo que en estos capítulos se presentan los detalles fundamentales sobre estos tópicos.

Más adelante abordamos los capítulos más importantes de este trabajo. En el capítulo 4 se presentan los detalles experimentales del crecimiento de las muestras de GaN y $Ga_{1-x}In_xN$. Posteriormente, en el capítulo 5 se llevará a cabo el análisis y discusión de los resultados obtenidos a partir de los resultados de las caracterizaciones y por último cerrando con el capítulo 6 presentando las conclusiones de este trabajo.

Contenido

Dedicatoria

Agradecimientos

Resumen

Abstract

Motivación

Breve Descripción de los Capítulos

Índice

Capítulo	1	Introducción	1
	1.1	Semiconductores	1
	1.2	Nitruros Semiconductores	1
	1.3	Propiedades de los Nitruros Semiconductores	4
	1.4	Síntesis del Nitruro de Galio	6
Capítulo	2	Técnica de Crecimiento Sublimación	15
Capítulo	3	Técnicas de Caracterización	19
	3.1	Difracción de Rayos X (XRD)	19
	3.1.1	Ley de Bragg	19
	3.2	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	21
	3.3	Espectroscopia de Rayos X Dispersados (EDS)	22
	3.4	Fotoluminiscencia (PL)	24
Capítulo	4	Detalles Experimentales	26
	4.1	Equipos de Deposito y Caracterización	26
	4.2	Limpieza de Substratos	27
Capítulo	5	Resultados	28
	5.1	Difracción de Rayos X (XRD)	28
	5.2	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico (EDS)	33
	5.3	Fotoluminiscencia (PL)	42
Capítulo	6	Conclusiones	47
Referencias			48

Lista de Figuras.

Capítulo 1.

1.1	Energía prohibida como función de la constante de red a temperatura ambiente, comparación de la familia de compuestos $III - N$ respecto de otros compuestos $III - V$ ^[4]	13
1.2	Estructura de bandas del GaN tipo wurtzita ^[10]	19
1.3	Energía libre de Gibbs para el GaN y sus constituyentes ^[14]	22
1.4	Energía en exceso del sistema como función de la distancia entre la molécula N_2 y el cumulo metálico. ■- Al, ▲- Ga, ●- In ^[16]	23
1.5	Distancia $N - N$ contra la distancia entre la molécula N_2 y el cumulo de Ga ^[16]	24
1.6	Densidad superficial electrónica constante para el N_2 , paralelo a 19 átomos en cumulo de Ga para tres distancias $N - Ga$: $h = 2.6, 1.6, 1.0 \text{ \AA}$ ^[16]	25
1.7	Tasa de reacción promedio del N_2 en superficie metálica líquida del grupo III usando aproximación del gas ideal. Al, ----- Ga, ——— In ^[17]	26
1.8	GaN sintetizado a partir de Ga líquido y plasma de N_2 . El líquido fue empujado a partir de la gota inicial cubierta por una corteza de GaN, debido al crecimiento de burbujas de N_2 ^[18]	27
1.9	Descomposición del GaN en solución supersaturada Ga:N si la presión en el sistema cae por debajo del valor de equilibrio. Las características locales de descomposición proporcionan soporte al mecanismo propuesto. a Burbujas de N_2 comienzan a nuclear en la superficie del líquido, algunas nuclean sobre la superficie de GaN. b Durante el proceso de enfriamiento la interface es cubierta por GaN ya que la solución es supersaturada ^[20]	28

Capítulo 2.

2.1	Horno tubular Carbolite y celda semihérmica de grafito	33
-----	--	----

Capítulo 3.

3.1	Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X	33
3.2	Diagrama de interacción del haz de electrones	41
3.3	Proceso de emisión de fotones de rayos X y electrones Auger	43
3.4	Esquema sobre el proceso de luminiscencia en materiales semiconductores de banda prohibida directa e indirecta	44

Capítulo 5.

5.1	Patrón de difracción de las muestras GaNR3 y GaNR2 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (GaN-H)	51
5.2	Patrón de difracción de las muestras GaNHA1 y GaNHA2 así como de los patrones teóricos del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN) y $\beta - Ga_2O_3$	52
5.3	Patrón de difracción de las muestras GaNHA3 así como de los patrones teóricos del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN) y $\beta - Ga_2O_3$	53
5.4	Patrón de difracción de las muestras GaInN1, GaInN3 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN)	54
5.5	Patrón de difracción de las muestras GaInN1, GaInN2, GaInN3 y GaInN10 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN)	54
5.6	Imagen SEM de la muestra GaNR2	54
5.7	Imagen SEM de la muestra GaNR3	55
5.8	Imagen SEM de la muestra GaNHA1	56

5.9	Imagen SEM de la muestra GaNHA2	57
5.10	Imagen SEM de la muestra GaNHA3	58
5.11	Imagen SEM de la muestra GaInN1	58
5.12	Imagen SEM de la muestra GaInN2	59
5.13	Imagen SEM de la muestra GaInN3	60
5.14	Imagen SEM de la muestra GaInN10	61
5.15	Espectro PL de las muestras GaNR2 y GaNR3 a 300 K	
5.16	Espectro PL de las muestras GaNHA1, GaNHA2 y GaNHA3 a 300 K	
5.17	Espectro PL de las muestras GaInN1, GaInN2, GaInN3 y GaInN10 a 300 K	

Lista de Tablas.

Capítulo 1.

1.1	Constante de red a_0 y desacoplamiento entre compuesto binarios <i>III – V</i> a 300 K ^[7]	17
1.2	Propiedades de los nitruros semiconductores a 300 K ^[8]	
1.3	Parámetros de banda prohibida de los nitruros semiconductores en bulto a 300 K ^[11]	20
1.4	Parámetros de recombinación de los nitruros semiconductores en bulto a 300 K ^[15]	20
1.5	Condiciones de fusión de materiales ^[17]	21

Capítulo 4.

4.1	Concentración de los precursores de las serie GaNR
4.2	Concentración de los precursores de las serie GaNHA
4.3	Concentración de los precursores de las serie GaInN

Capítulo 5.

5.1	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNR2	50
5.2	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNR3	
5.3	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA1	
5.4	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA2	
5.5	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA3	
5.6	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN1	
5.7	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN2	
5.8	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN3	
5.9	Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN10	

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Semiconductores.

Los semiconductores son materiales que poseen una banda de energía prohibida (E_g , bandgap) comprendida en el rango $0 < E_g < 4.0 \text{ eV}$ ^[1].

Los principales factores para determinar sus propiedades básicas son:

- Composición química y estructura cristalina
- Presencia de defectos (tanto puntuales como estructurales) e impurezas

Por otra parte, la conductividad eléctrica de los semiconductores puede modificarse ampliamente en función de:

- Concentración de impurezas
- Temperatura
- Excitación óptica

Esto ofrece la posibilidad de aplicación en una amplia variedad de dispositivos electrónicos.

Los semiconductores, de acuerdo con sus propiedades de conductividad, pueden ser clasificados como:

- Intrínsecos, aquellos que no contienen impurezas o defectos, por lo que sus densidades de portadores de carga libres (electrones y huecos) son iguales.
- Extrínsecos, aquellos que presentan impurezas, mismas que generan niveles de energía donadores o aceptores. Los niveles donadores permiten que haya un exceso de electrones móviles y el material es referido como un semiconductor tipo n . En tanto que los niveles aceptores favorecen un incremento de huecos en la banda de valencia y son referidos como semiconductores tipo p .

1.2 Nitruros Semiconductores.

Los nitruros semiconductores agrupan el nitruro de galio (GaN), el nitruro de aluminio (AlN) y el nitruro de indio (InN). Estos compuestos tipo $III - N$ pueden presentarse en tres estructuras cristalinas, que son: wurtzita, zincblenda y tipo cloruro de sodio. Sin embargo, a temperatura ambiente la estructura preferencial

estable del *GaN*, el *AlN* y el *InN* es la tipo wurtzita; aunque, se han encontrado estructuras tipo zinc blenda en películas delgadas de *GaN* e *InN*, pero, no se ha detectado esta fase estable para el *AlN*.

Los nitruros semiconductores son un grupo de compuestos cuya correspondiente banda prohibida de energía (band gap) es directa, además, en conjunto cubren parte de la región infrarroja, la región visible y gran parte de la región ultravioleta del espectro electromagnético (ya que poseen energías de ~ 0.8 [2], 3.4 y 6.2 eV [3] para el *InN*, *GaN* y *AlN* respectivamente), además de ser compuestos química y térmicamente estables.

Debido a estas propiedades, recientemente estos materiales han sido objeto de intensa investigación debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y espintrónicos, así como en detectores.

Por otro lado, como ya ha sido mencionado anteriormente, poseen la misma estructura cristalina preferencial así como constantes de red muy similares entre sí, lo que teóricamente permite predecir que los compuestos ternarios y cuaternarios conservaran la misma estructura y sus constantes de red se encontrarán en el rango acotado por el *InN* y el *AlN*, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.1

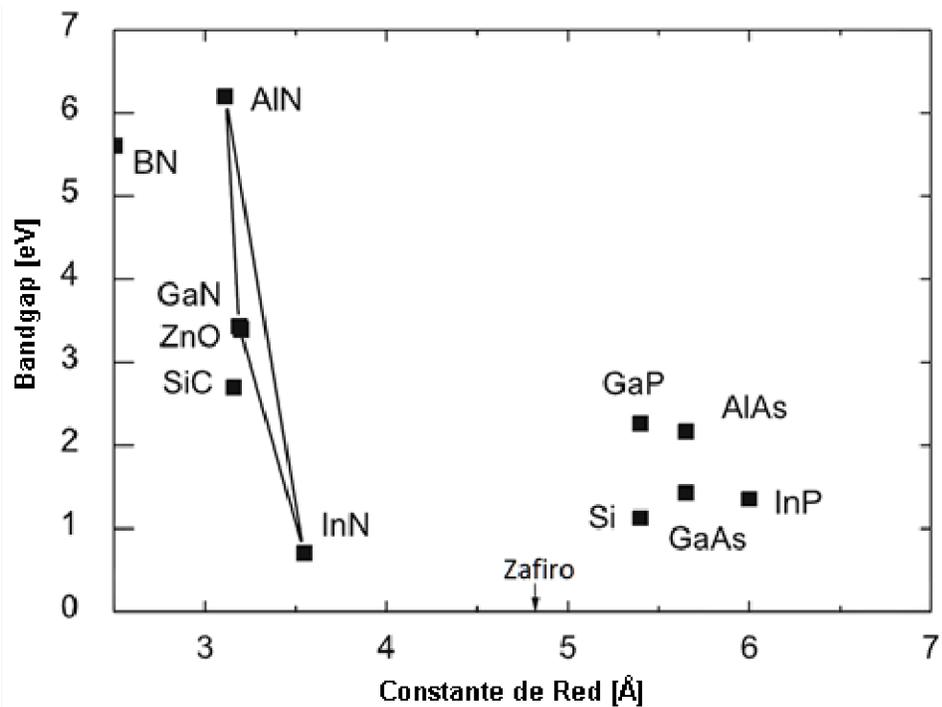


Fig. 1.1 Energía prohibida como función de la constante de red a temperatura ambiente, comparación de la familia de compuestos *III - N* respecto de otros compuestos *III - V* [4].

Estas características relacionadas con el comportamiento cristalino de los compuestos derivados de la familia $III - N$ son relevantes para su aplicación en diversos dispositivos, debido a que este comportamiento implica que se mejore el acoplamiento entre capas de estos materiales, de manera tal que teóricamente la eficiencia sea incrementada en diversos dispositivos.

En el caso de heteroestructuras basadas en semiconductores del grupo $III - N$, las propiedades de transporte se deben principalmente a las propiedades de la interface. Respecto de esta situación, para la interface de capas de $Ga_{1-x}In_xN$ crecidas sobre GaN a distintas concentraciones hay un crecimiento pseudomorfo, debido a la deformación compresiva asociada al desacoplamiento de red entre las capas, lo que da origen a diversos efectos de polarización. Además de ello, con relación a la carga y composición de los materiales en las heteroestructuras, se pueden observar los siguientes efectos:

- 1.- Un alineamiento entre las bandas de valencia y de conducción
- 2.- Deformación en la red debida a la modificación de las constantes de red en la interface
- 3.- La interface se convierte en una ubicación preferencial de estados electrónicos
- 4.- Los efectos de polarización conducen a una concentración excesiva de portadores en la interface
- 5.- Debido a los efectos de cuantización se presentan diversos fenómenos de transporte

En una hetroestructura semiconductor/semiconductor, del tipo $GaN/Ga_{1-x}In_xN$, la alineación energética es del tipo I . Es decir, se forma una barrera energética en la interface, en la cual ambos portadores se encuentran confinados, de manera tal que canales o áreas de acumulación de carga son formadas. La energía de compensación de alineación de la banda de conducción para la interface $GaN/Ga_{1-x}In_xN$ esta determinada por la relación

$$\Delta E_c = 0.7(E_g(Ga_{1-x}In_xN) - E_g(GaN))^{[5]}$$

El desacoplamiento de red de estos materiales puede ser calculado de acuerdo con la relación

$$f_c = \frac{a - a_0}{a_0} \text{ [6]}$$

en donde a_0 es la constante de red del substrato. De acuerdo con la expresión anterior se muestra en la siguiente tabla una relación entre el desacoplamiento de algunos materiales a temperatura ambiente

Tabla 1.1 Constante de red a_0 y desacoplamiento entre compuesto binarios III – V a 300 K ^[7]

	<i>GaN</i> (Å%)	<i>AlN</i> (Å%)	<i>InN</i> (Å%)	<i>SiC</i> (Å%)	<i>Zafiro</i> (Å%)	<i>Si</i> (Å%)
<i>GaN</i>	3.189	2.3	10.6	3.3	14.8	–
<i>AlN</i>	2.4	3.119	12	1.0	12.5	–
<i>InN</i>	10.6	12	3.5446	14	25.4	–
<i>SiC</i>	3.3	1.0	14	3.081	–	–
<i>Zafiro</i>	14.8	12.5	25.4	11.5	2.777(4.758)	–
<i>Si</i>	16.9	18.7	7.6	–	–	3.84(5.431)

1.3 Propiedades de los Nitruros Semiconductores *GaN* e *InN*.

A continuación, se muestra la tabla 1.2 que reúne y compara las propiedades más representativas del *GaN* e *InN*, en estructura tipo wurtzita.

Tabla 1.2 Propiedades de los nitruros semiconductores a 300 K ^[8].

Propiedad	GaN	InN
Estructura Cristalina	Wz	Wz
Densidad (kg/m^3)	6100	6810
Temperatura de Fusión (K)	–	1373
Constante de Red a (Å)	3.189	3.533
Constante de Red c (Å)	5.185	5.693
Bandgap $E_{g,\Gamma}$ (eV) 300 K	3.434	0.8

La estructura de bandas del *GaN* ha sido ampliamente analizada, sin embargo, esta no está completamente entendida en especial con respecto a las bandas de mayor energía. En la figura 1.2 se muestra el diagrama de la estructura de bandas del *GaN*.

Similarmente para el caso del nitruro de indio (*InN*) se desconoce su estructura de bandas, debido a que solo hasta recientemente se ha determinado que su gap es de ~ 0.8 eV ^[2], en lugar de los 1.9 eV ^[9] que anteriormente se había reportado

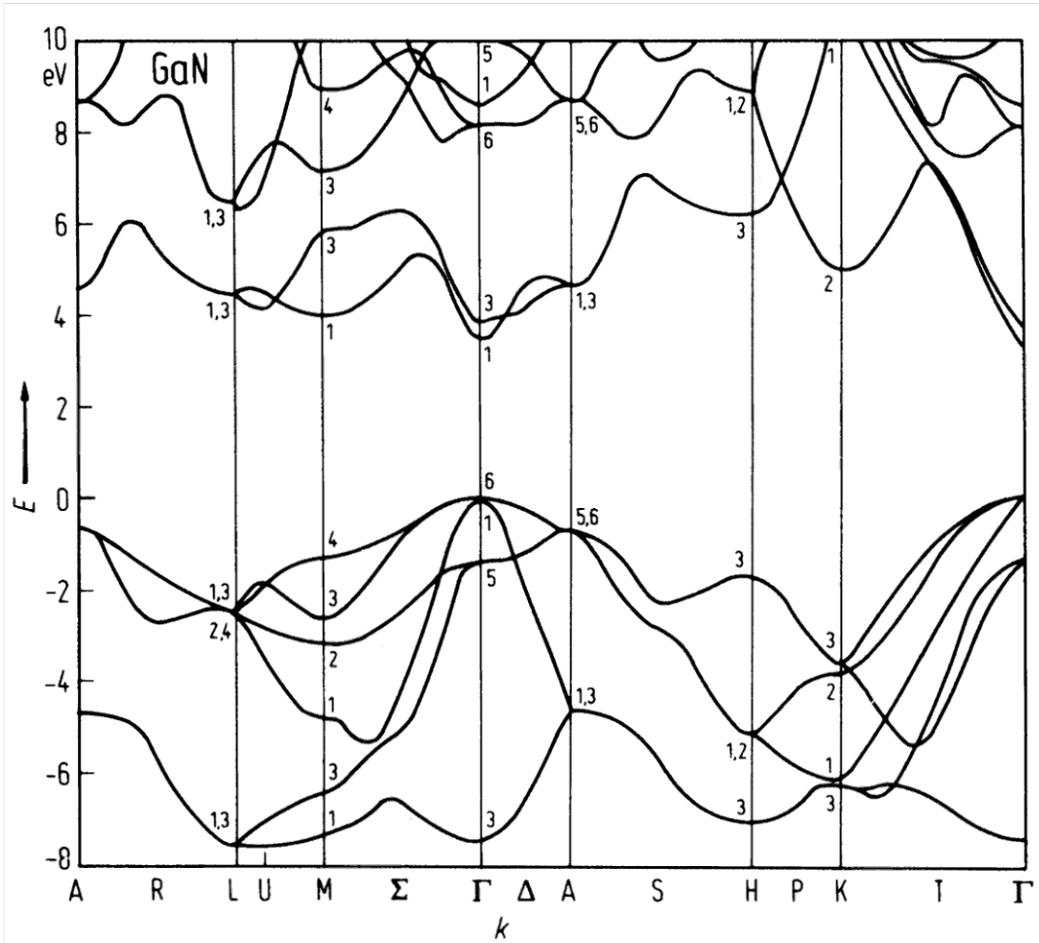


Figura 1.2 Estructura de bandas del GaN tipo wurtzita ^[10].

Los parámetros de energía de la banda prohibida para diferentes estructuras cristalinas y puntos críticos de los materiales *III – N* se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Parámetros de banda prohibida de los nitruros semiconductores en bulto a 300 K ^[11].

		Wz	Zb	
GaN	E_{g,Γ_1} (eV)	3.43	$E_{g,\Gamma}$ (eV)	3.38, 3.1, 3.2
GaN	E_{g,Γ_3} (eV)	5.29	$E_{g,X}$ (eV)	4.57, 4.7
GaN	$E_{g,L-M}$ (eV)	5.49	$E_{g,L}$ (eV)	5.64, 6.2
InN	E_{g,Γ_1} (eV)	0.77	$E_{g,\Gamma}$ (eV)	0.75
InN	$E_{g,G-A}$ (eV)	4.09	$E_{g,X}$ (eV)	2.486
InN	E_{g,Γ_3} (eV)	4.49	$E_{g,L}$ (eV)	5.79

En la tabla 1.4 se muestran los parámetros de recombinación directa de los semiconductores *III – N* para estructura de bandas directa

Tabla 1.4 Parámetros de recombinación de los nitruros semiconductores en bulto a 300 K ^[12].

	GaN (Wz)	InN (Wz)
$B (cm^3/s)$	1.1×10^{-8}	2×10^{-10}

1.4 Síntesis del Nitruro de Galio (GaN).

A pesar de que el *GaN* fue sintetizado en la década de 1930, el interés en este material se encontró limitado como consecuencia de las dificultades para crecer monocristales, debido a sus propiedades termodinámicas como lo son un elevado punto de fusión $\sim 2500^\circ C$ y una elevada presión de equilibrio de nitrógeno $\sim 45000 atm$ ^[13]. En la actualidad el desarrollo de dispositivos basados en *GaN* se encuentra fuertemente limitado, por la dificultad de obtener monocristales de alta calidad y gran tamaño para ser empleados como sustratos para el depósito de multicapas y confinamiento cuántico requerido en los dispositivos.

En la tabla 1.5 se muestran las temperaturas y presiones de fusión del *GaN* en comparación con distintos materiales.

Tabla 1.5 Condiciones de fusión de materiales ^[13].

<i>Material</i>	$T_f (^\circ C)$	$P_f (atm)$
<i>Si</i>	1400	< 1
<i>GaN</i>	~ 2500	45000
<i>InN</i>	1900	> 60000
<i>Diamante</i>	1600	60000

Sin embargo, la presión y temperatura de fusión del *AlN*, *GaN* e *InN* no han sido medidas, los valores reportados han sido calculados mediante el empleo de la teoría cuántica dieléctrica de enlace químico de Van Vechten. Lo anterior a causa de que las condiciones de crecimiento son mucho más elevadas que para los semiconductores típicos y tienen un comportamiento más parecido al de la síntesis del diamante.

El nitruro de galio (*GaN*) es un compuesto fuertemente enlazado ($9.2 \frac{eV}{par\ atómico}$), además, la energía libre del material es muy baja en relación con la referencia de los estados libres de los átomos de *Ga* y *N*. Por otro lado la molécula *N₂* también está fuertemente enlazada ($4.9 \frac{eV}{átomo}$)^[13]. Por eso es que la energía libre de los constituyentes del *GaN* en sus estados elementales, *Ga* y *N₂*, es muy

cercana a la del GaN . La figura 1.3 ilustra la energía libre del GaN así como del sistema de sus constituyentes ($Ga + \frac{1}{2}N_2$) en función de la temperatura y presión de N_2 . Con el aumento de temperatura la energía libre de Gibbs compuesta de los constituyentes $G(T)$, disminuye más rápido que la del GaN , el cual se vuelve termodinámicamente inestable a alta temperatura.

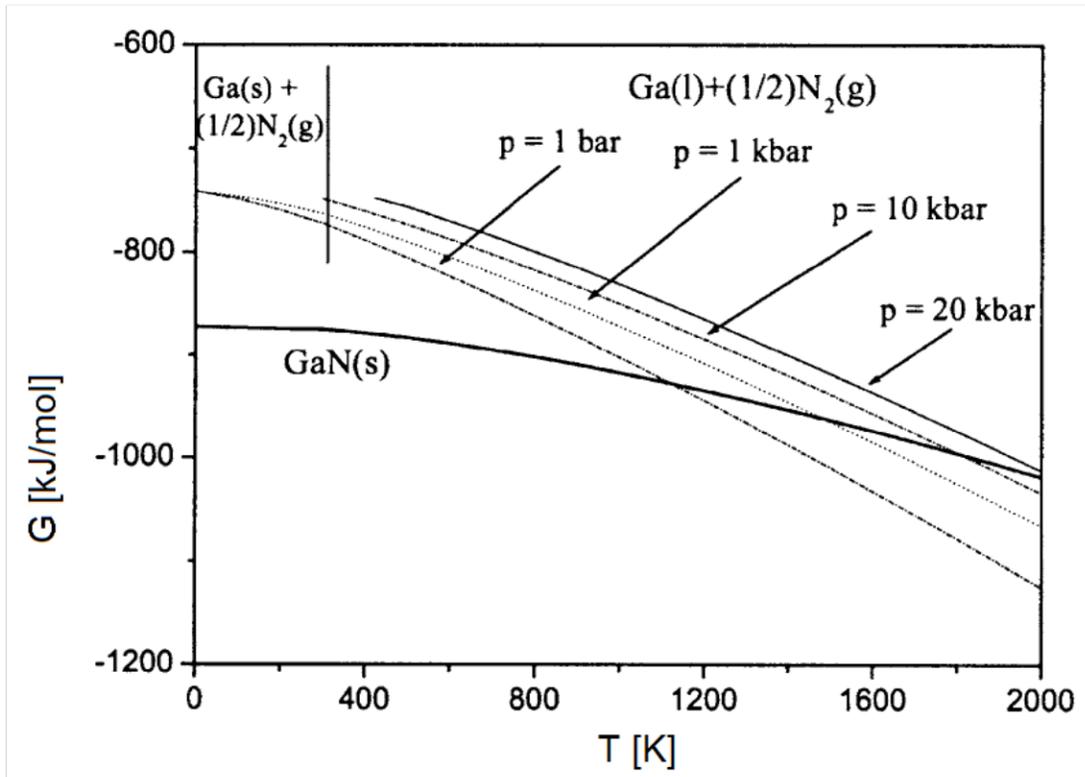


Figura 1.3 Energía libre de Gibbs para el GaN y sus constituyentes ^[14].

La naturaleza del sistema $GaN - Ga(l) - N_2$ juega un papel importante no solo en la termodinámica del sistema, dado que las propiedades cinéticas son muy diferentes a las de otros sistemas $III - V$. A pesar de que las propiedades físicas de estas tres fases involucradas en el sistema son completamente diferentes, tienen algunas características comunes, siendo la más importante de ellas que las tres fases presentan enlaces muy fuertes. La molécula N_2 , la de mayor energía de disociación presente en la naturaleza con $9.76 eV$. El $Ga(l)$ presenta una elevada entalpia de evaporación de $2.81 \frac{eV}{\text{átomo}}$, el cual se ve reflejado en un elevado punto de evaporación de $3700^\circ C$. Similarmente es el caso calculado para el GaN que presenta una energía de enlace de $9.12 \frac{eV}{\text{par atómico}}$, lo que conduce a una temperatura de fusión estimada de $2500^\circ C$ ^[15].

La síntesis del GaN a partir de sus constituyentes procede vía disolución de N en Ga líquido, transportando el N a las regiones más frías del líquido y finalmente el crecimiento del compuesto a partir de la solución. Estas etapas incluyen la disociación de moléculas N_2 , el cual es un proceso que requiere de gran cantidad de energía, por lo que se esperaría que este proceso involucre cambios significativos en las energías de enlace de las moléculas, proceso que excede la energía térmica de movimiento típica de 0.15 eV . Al parecer la disociación ocurre durante la absorción de moléculas de N_2 en la superficie de Ga líquido, este mecanismo ha sido explorado mediante la teoría de la densidad funcional electrónica (DFT). Dos diferentes orientaciones de la molécula de N_2 han sido empleadas en los cálculos cuánticos, ya que los resultados incluyen la distribución de carga electrónica, la posición de los átomos y la energía total del sistema.

En la figura 1.4 se muestra la carga de la energía total del sistema en función de la distancia de la superficie de Ga y las moléculas de N_2

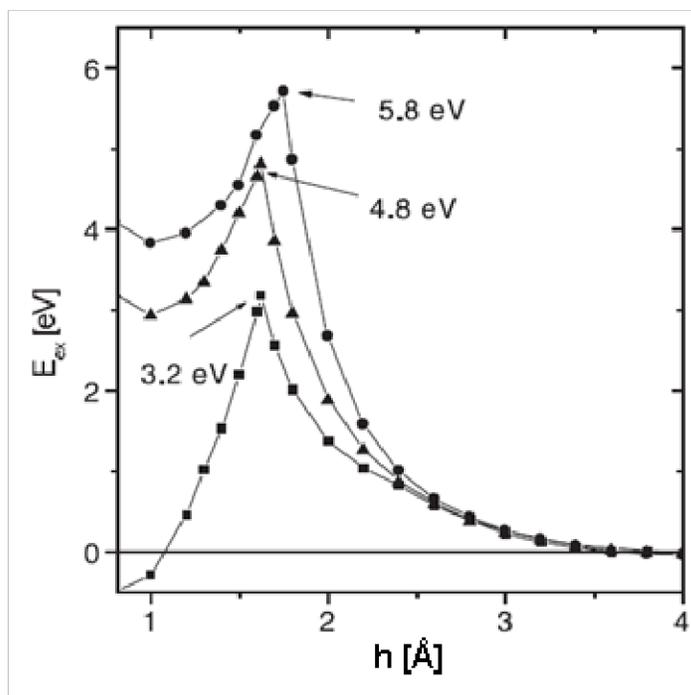


Figura 1.4 Energía en exceso del sistema como función de la distancia entre la molécula N_2 y el cumulo metálico. ■- Al , ▲- Ga , ●- In ^[16].

Se puede observar que la interacción $Ga - N$ es despreciable a distancias superiores a los 4 Å , en donde el nivel de energía cero es alcanzado, en tanto que a distancias menores la energía se incrementa rápidamente hasta alcanzar los 4.8 eV y para $d = 1.6\text{ Å}$ disminuye abruptamente. Este cambio tan drástico se

encuentra asociado a la disociación de la molécula N_2 que ocurre cuando la distancia $N - N$ (d) es de 1.6 \AA , como puede observarse en la figura 1.5 en la que se muestra la relación entre la distancia $N - N$ en función de la distancia entre las moléculas de N_2 y los cúmulos de Ga (h). Este comportamiento también se observa para el Al e In , con energía de disociación de 3.2 eV y 5.8 eV , respectivamente ^[16].

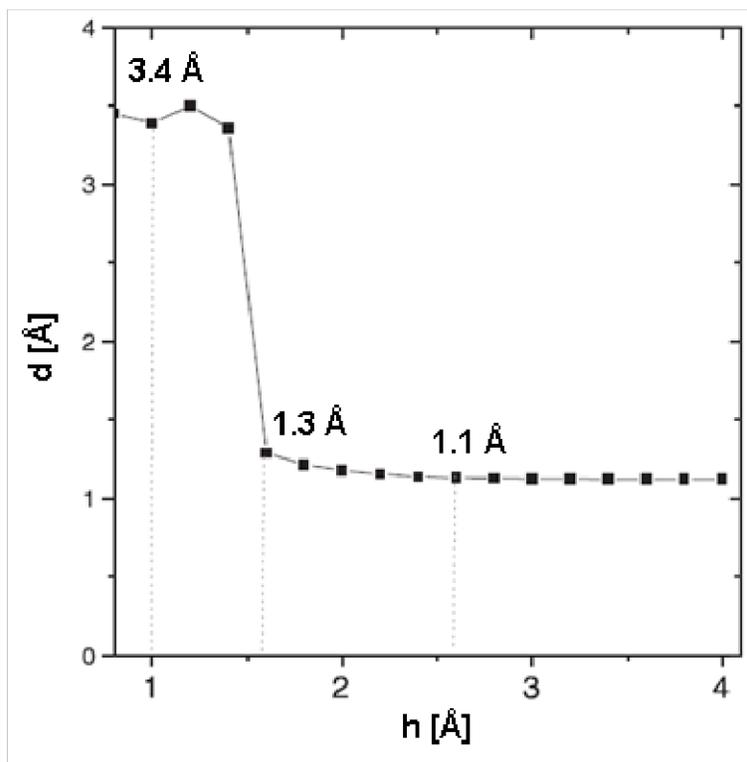


Figura 1.5 Distancia $N - N$ contra la distancia entre la molécula N_2 y el cúmulo de Ga ^[16].

Este proceso de disociación es confirmado por la distribución de carga electrónica. En la figura 1.6 la superficie de carga constante es graficada para tres estados seleccionados en función de la distancia $Ga - N_2$ que corresponden a 2.6 \AA , 1.6 \AA y 1.0 \AA , de forma tal que en los primeros dos casos la carga electrónica se concentra en la región comprendida entre los átomos de N , en tanto que para el último caso la carga tiene un corrimiento a la región entre los átomos de Ga y N . Esto, confirma la disociación de las moléculas N_2 y la creación de enlaces químicos $Ga - N$.

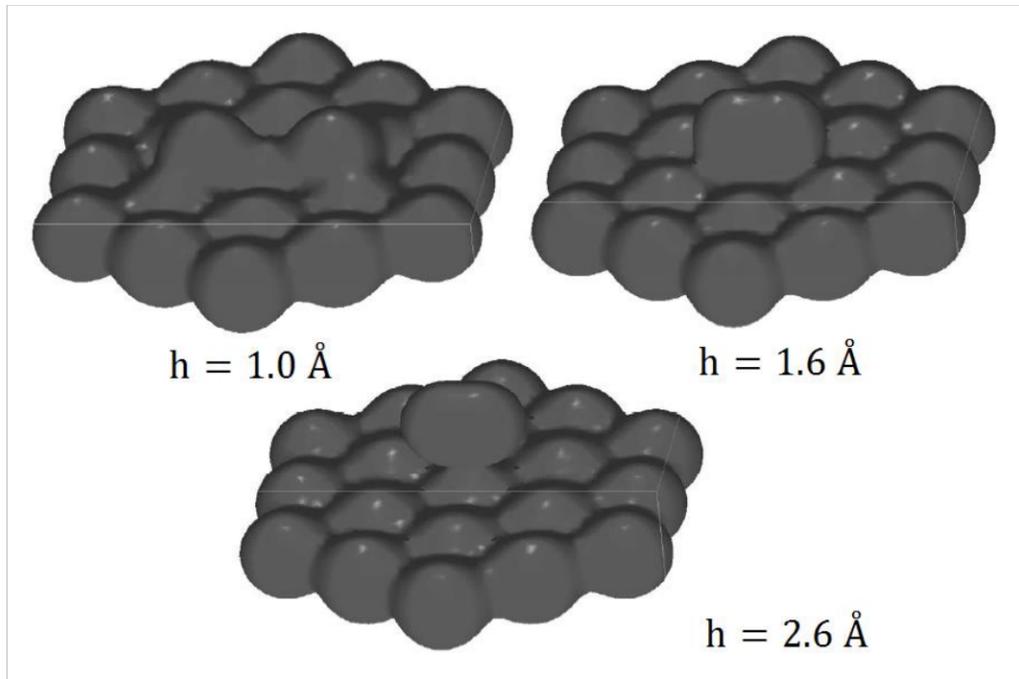


Figura 1.6 Densidad superficial electrónica constante para el N_2 , paralelo a 19 átomos en cumulo de Ga para tres distancias $N - Ga$: $h = 2.6, 1.6, 1.0 \text{ \AA}$ ^[16].

Los cálculos de la interacción de la molécula N_2 realizados para la orientación perpendicular confirman este mecanismo, aunque para barreras de energía mucho menores correspondientes a 3.0 eV , 3.4 eV y 3.6 eV para el Al , Ga e In respectivamente ^[17].

Empleando las barreras de energía, el grado de disociación de la molécula N_2 en la superficie metálica puede ser calculado tomando en cuenta la energía vibracional para realizar los cálculos. Debido a que la barrera de energía es mucho mayor para la orientación paralela de la molécula N_2 que para la perpendicular, la energía rotacional puede ser despreciable. La dependencia de la temperatura con la tasa de disociación de la molécula N_2 para las superficies metálicas de GaN , AlN e InN a una presión de 20000 atm se presenta en la figura 1.7

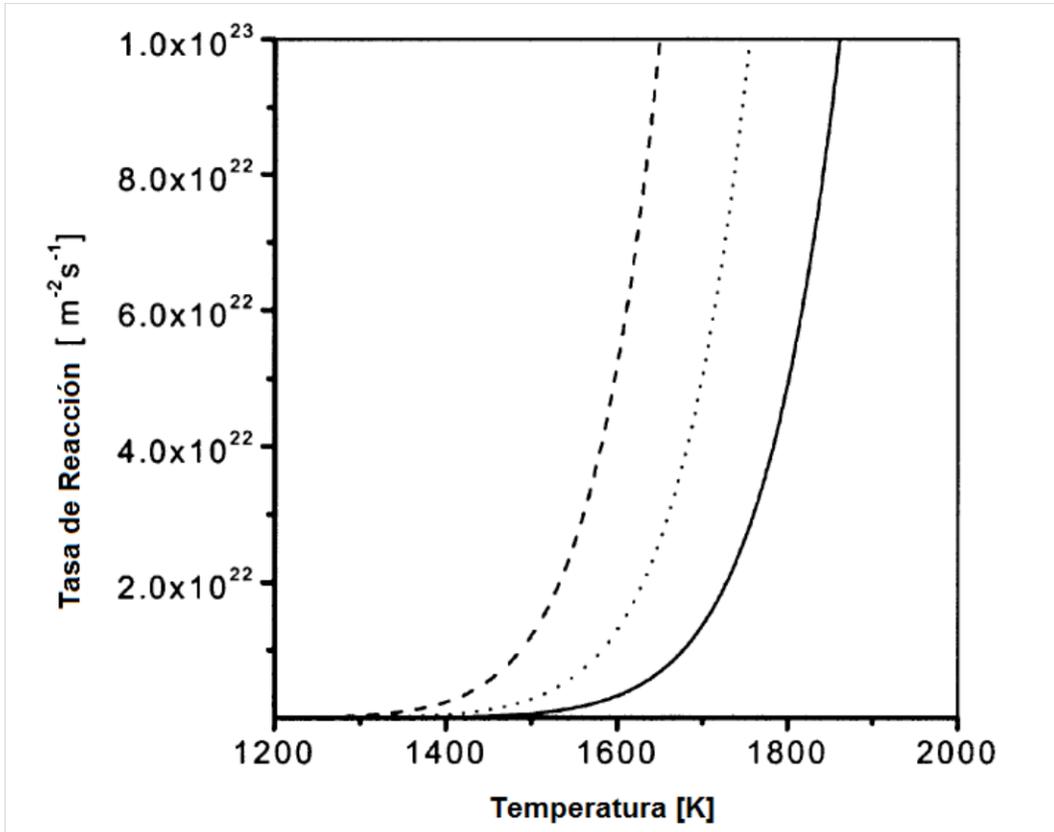


Figura 1.7 Tasa de reacción promedio del N_2 en superficie metálica líquida del grupo III usando aproximación del gas ideal. Al, --- Ga, — In^[17].

El nitrógeno disuelto dentro del Ga líquido en la superficie de la región más caliente, es transportado hacia las regiones más frías del líquido mediante procesos de convección y difusión. Ahí el proceso de crecimiento de GaN ocurre en tres etapas, se inicia con una nucleación heterogénea del GaN sobre la superficie del Ga(l), posteriormente ocurre el crecimiento de numerosos cristales de GaN, finalmente ocurre el crecimiento de unos pocos monocristales en la solución sobresaturada de N y GaN.

Debido a la elevada energía de enlace y estructura cristalográfica de la superficie principal, el crecimiento de los cristales de GaN presenta un carácter fuertemente anisotrópico. Esto se ve reflejado en la forma de los cristales de GaN, que son plaquetas hexagonales, de esta observación se tiene que la tasa de crecimiento es mayor para $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ y $\{10\bar{1}1\}$, menor para $\{10\bar{1}0\}$ y mucho menor para $(000\bar{1})$ y (0001) ^[18]. Las caras planas de los cristales de GaN indican un crecimiento capa por capa. Sin embargo, en dependencia de la estructura de los

cristales y condiciones termodinámicas en la interface, pueden diferenciarse distintos regímenes de crecimiento.

Uno de los centros de crecimiento más eficiente son las dislocaciones de tornillo, dado que para la estructura tipo wurtzita del *GaN* estas dislocaciones tienen mayor energía que las de borde. Por otro lado para el caso de cristales de *GaN* de buena calidad el papel de las dislocaciones es despreciable.

En la ausencia de dislocaciones de tipo tornillo, las propiedades morfológicas del modo de crecimiento del *GaN* resulta de la competencia entre los nuevos sitios de nucleación y las fronteras entre el crecimiento de capas. Estos procesos tienen diferentes dependencias de tamaño con el modo y la tasa de crecimiento. Siendo que a condiciones termodinámicamente estables, la tasa de nucleación en *2D* es proporcional al área superficial, mientras que la tasa terminal es inversamente proporcional al tamaño lineal dominante de la superficie.

Para otras caras del *GaN* la superficie no es tan plana, entonces, un crecimiento *3D* ocurre cuando la tasa de crecimiento es mucho mayor a la de la tasa terminal de la frontera entre capas. Esto puede ser causado tanto por la nucleación extremadamente rápida resultante de la relativamente elevada sobresaturación o por fronteras entre capas debidas a impurezas. Sin embargo, la presencia de dislocaciones de borde puede causar un efecto similar.

Si el crecimiento es mucho más rápido en algunas regiones localizadas de la superficie, es propensa la aparición de valles y colinas, ocurre una transición a formas morfológicamente inestables si se produce esta característica que conduce a un crecimiento descontrolado en la vecindad.

Tanto el incremento en el potencial termodinámico del nitrógeno gaseoso como el realce de la creación de nitrógeno atómico en la superficie del *Ga*, pueden lograrse por otros métodos diferentes al de elevada presión de N_2 , como es el caso de la excitación de plasma de N_2 o el empleo de otras especies que contiene enlaces de *N* más débiles que los de la molécula de N_2 . Como el caso de síntesis eficiente de *GaN* a temperaturas de $1100^\circ C$ en un plasma de nitrógeno a una presión de $60 Torr$ ^[19]. Sin embargo, cuando la presión en el sistema es inferior a la de equilibrio (por ejemplo, $100 atm$ a $1100^\circ C$), la molécula de N_2 comienza a nuclear y crecer en el *Ga* líquido, resultando en la formación de estructuras en las que hay presente cúmulos de *Ga* cubiertos por estructuras irregulares de *GaN* policristalino, como se muestra en la figura 1.8

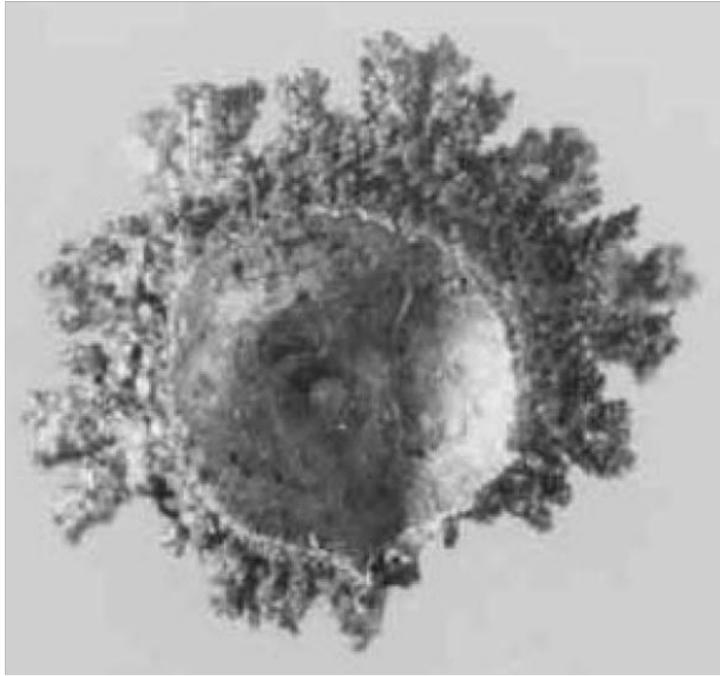


Figura 1.7 *GaN* sintetizado a partir de *Ga* líquido y plasma de N_2 . El líquido fue empujado a partir de la gota inicial cubierta por una corteza de *GaN*, debido al crecimiento de burbujas de N_2 ^[18].

De igual manera puede observarse la formación de burbujas de N_2 en el líquido *Ga* : *N* si la presión en el sistema que contiene cristales de *GaN* decae intencionalmente por debajo del valor de equilibrio. En este punto, las burbujas de N_2 nuclean sobre la superficie de los cristales y posteriormente cuando los cristales entran en contacto con el gas, comienza a descomponerse mientras intenta restaurar la condición de equilibrio. Sin embargo, cuando el sistema se enfría, el líquido en la interface se sobresatura de nitrógeno conduciendo a la cristalización de *GaN* en la superficie exterior. Dos muestras de *GaN* que presentan características de descomposición local en la superficie así como el esquema del proceso se muestran en la figura 1.8

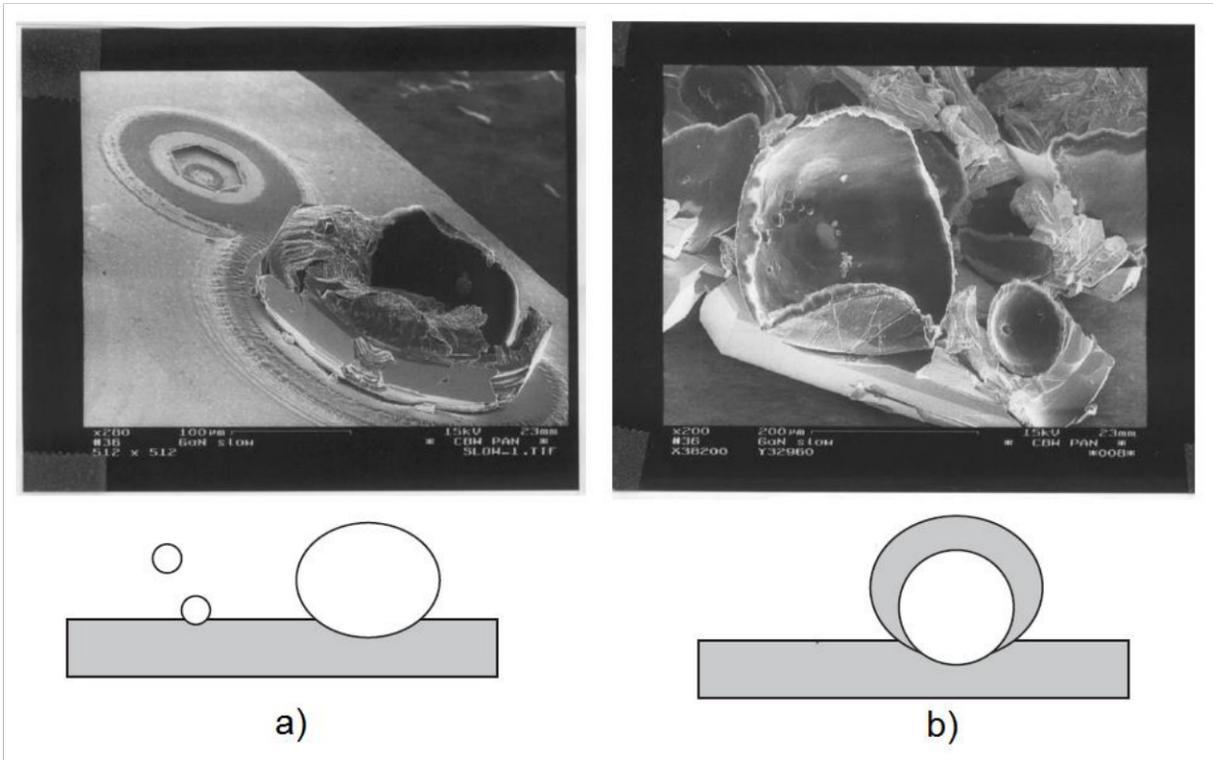


Figura 1.8 Descomposición del GaN en solución supersaturada $Ga:N$ cuando la presión en el sistema cae por debajo del valor de equilibrio. Las características locales de descomposición proporcionan soporte al mecanismo propuesto. *a)* Burbujas de N_2 comienzan a nucleares en la superficie del líquido, algunas nucleares sobre la superficie de GaN . *b)* Durante el proceso de enfriamiento la interface es cubierta por GaN ya que la solución es supersaturada ^[20].

2. TÉCNICA DE CRECIMIENTO – SUBLIMACIÓN



Fig. 2.1 Horno tubular Carbolite y celda semihermética de grafito

Esta técnica de depósito de películas semiconductoras hace uso del proceso de sublimación de los materiales, que es una transición de fase endotérmica que ocurre a una temperatura y presión determinadas, lo que consiste en un cambio de estado en la materia en la cual un sólido pasa a un estado gaseoso, sin tener que pasar por el estado líquido.

La sublimación es un proceso poco controlado, los parámetros de presión y temperatura representan un reto en el estudio de la cinética de crecimiento de los nitruro semiconductores mediante esta técnica, esto se debe a que se ven involucrados una serie de procesos físicos y reacciones químicas que tienen una fuerte dependencia de la temperatura dentro de un sistema confinado, lo que se relaciona directamente con los mecanismos de interacción entre cada uno de los

componentes en distintas fases dentro del sistema así como la forma de transferencia de calor y materia en el mismo. Asociado a lo antes mencionado, la forma en la que estos materiales se subliman presenta otro problema, ya que no hacen como molécula de los compuestos, esto es InN y GaN , en su lugar ocurre un proceso de disociación de las mismas.

Al considerar compuestos ternarios tipo $Ga_{1-x}In_xN$, se propone en base a los resultados experimentales, que se tendrá un sistema compuesto por $Ga(l) - In(s) - N_2(g) - GaN(s) - InN(s) - Ga_{1-x}In_xN(s)$, sin considerar la presencia de especies relacionadas con el oxígeno (O) ya que el horno tubular no tiene los accesorios requeridos para trabajar en condiciones de vacío.

Debido a que se trata de un proceso endotérmico, el horno tubular proporciona el calor requerido para que ocurra dicho cambio de fase del material fuente. Se sugiere que la transferencia de calor proporcionado por el mismo al material fuente ocurre por procesos de conducción y convección térmica, despreciando el mecanismo de radiación debido a que la celda está hecha de grafito, motivo por el que se asume que impide este proceso. La conducción es posible debido a que el material fuente está contenido dentro de la celda semihermética de grafito, misma que sirve como medio de transferencia de calor por conducción. La convección ocurre debido a la condición de presión ambiente externa y al gradiente de temperatura dentro de la celda semihermética en sistema, de forma tal que durante el depósito hay una atmosfera reactiva con una cierta velocidad de flujo que transfiere el calor dentro de la celda.

Suponiendo que el sistema está constituido por $Ga(l) - In(s) - N_2(g) - GaN(s) - InN(s) - Ga_{1-x}In_xN(s)$, se sugiere que las interacciones que ocurren durante el proceso de crecimiento del material obedece a aquellas involucradas con reacciones metalúrgicas de alta temperatura, las cuales constituyen la interacción entre fases gaseosa y condensada (sólido o líquido). Las reacciones metalúrgicas de alta temperatura que involucran fases fundidas frecuentemente se llevan a cabo en condiciones cercanas a las de equilibrio entre las fases presentes, sin embargo, algunas reacciones ocurren bajo el control de transferencia de masa entre fases con equilibrio en las fronteras de las mismas.

Durante el crecimiento de estos compuestos ternarios, pueden ocurrir diversos procesos a alta temperatura como lo son la oxidación y coquización, al estar en un medio sometido a una atmosfera ambiente externa, se asume la presencia dentro de la celda de una atmosfera reactiva constituida en parte por compuestos a base de O y N , además ya que las reacciones ocurren dentro de un contenedor hecho de grafito, la presencia de C favorece las condiciones necesarias para que estos fenómenos ocurran.

Asociado a las reacciones químicas que tienen lugar durante el depósito de material sobre los sustratos, también ocurren procesos de interacción entre las fases y componentes presentes, como son:

- Mecanismos de difusión de impurezas
- Síntesis de material debido a la solubilidad de los materiales, en particular la del $Ga(l)$ con los componentes en el ambiente del sistema
- Interacciones por transiciones de fase dependientes de la temperatura

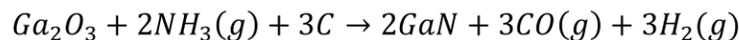
Los procesos químicos y físicos involucrados en el crecimiento del material sintetizado, asociado a la limitante en el control de los parámetros de crecimiento del horno tubular, impiden establecer de forma precisa un mecanismo de crecimiento para estos compuestos ternarios tipo $Ga_{1-x}In_xN$.

Sin embargo, considerando el sistema $Ga(l) - In(s) - N_2(g) - GaN(s) - InN(s) - Ga_{1-x}In_xN(s)$, se sugieren algunas reacciones que ocurren dentro del sistema propuesto, que deberían favorecer la síntesis del GaN y consecuentemente aumentarían la probabilidad de crecimiento de compuestos ternarios tipo $Ga_{1-x}In_xN$. Estas reacciones químicas han sido tomadas del trabajo publicado por G. Nabi et al.^[21], en el que fueron sintetizadas estructuras de GaN mediante un proceso de reducción de múltiples especies de óxido de galio, las que proponen los siguientes fenómenos:

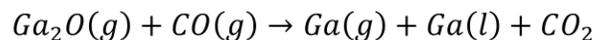
- La fase β del óxido de galio reacciona con grafito disociándola, dando lugar a la reacción



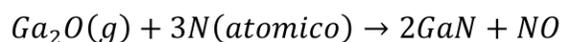
- Similarmente, se tiene que esta misma fase del óxido de galio al reaccionar en un medio de amoníaco y grafito dará lugar a la formación de GaN como un producto asociado



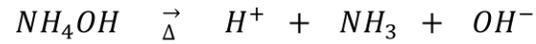
- Ahora los productos resultantes en la primer reacción interactúan entre si dando lugar al siguiente proceso



- Finalmente la segunda fase del óxido de galio presente en los procesos reacciona con el nitrógeno existente en el medio dando lugar a la reacción



Con base a las reacciones anteriores y dado las limitantes de control en el sistema para la síntesis de los compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$, se propuso emplear hidróxido de amonio (NH_4OH) como una fuente adicional de nitrógeno que favoreciera el crecimiento de los materiales deseados, proponiendo que ocurre la siguiente reacción



Considerando esta reacción, los materiales precursores contenidos dentro de la celda de grafito, que son GaN e InN , son tratados con NH_4OH antes del proceso de crecimiento. Se propone que la celda sirve como reactante para dar lugar a reacciones similares a las antes mencionadas, lo que favorece la síntesis de los compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$, lo que se justifica por medio de la observación de la degradación de la estructura de la celda después de cada crecimiento.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Cuando un material es irradiado por una onda electromagnética, la radiación incidente sobre un cristal es dispersada en diversas maneras. Cuando la longitud de onda de la radiación es similar a la de los parámetros de red, la dispersión se denomina difracción, lo que da origen a un conjunto de arreglos de haces definidos por una geometría característica, que permite generar un patrón de difracción. La posición e intensidad de los haces son una función de los arreglos de átomos en el espacio así como otras propiedades atómicas. En el caso particular de los rayos X, el número atómico de los átomos presentes. Las estructuras cristalinas son determinadas principalmente mediante el empleo de difracción de rayos X, a partir de la posición e intensidad de los haces dispersados, ya que se puede deducir el arreglo atómico en el cristal así como su naturaleza química.

3.1.1 Ley de Bragg.

Un haz solamente puede ser difractado cuando incide sobre un conjunto de planos cristalinos, definidos por los índices de Miller (hkl), si la geometría responde a condiciones determinadas definidas por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

En donde n es un entero que corresponde con el orden del haz difractado, λ es la longitud de onda de la radiación, d_{hkl} es la distancia interplanar comprendida entre los planos (hkl) y θ el ángulo de difracción.

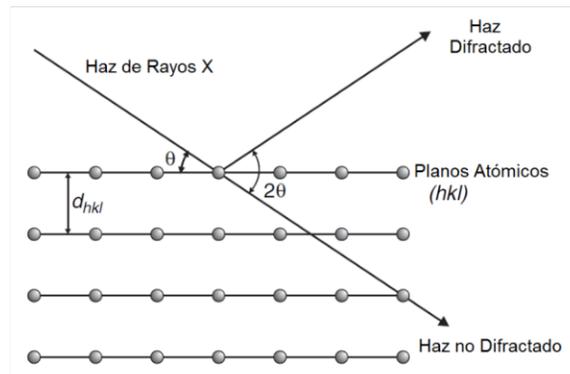


Fig 3.1 Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X.

Note que el ángulo comprendido entre el haz incidente y el difractado es 2θ , de forma que la ley de Bragg define las condiciones bajo las cuales la difracción puede ocurrir y proporciona la posición del haz difractado. Sin embargo, hay una serie de características propias de la ley de Bragg que deben ser enfatizadas, ya que a pesar de que la geometría del proceso es idéntica a la de la reflexión, los ángulos involucrados en la difracción son diferentes, ya que sobre este proceso se impone una limitante sobre los planos atómicos, ya que estos solamente difractaran la radiación cuando sean iluminados a un ángulo de $\sin^{-1}(n\lambda/2d_{hkl})$

Dado que dentro de un cristal existe un número infinito de conjuntos de planos atómicos y la ley de Bragg es aplicable a todos ellos, si se aplica una rotación a un cristal en un haz incidente, cada conjunto de planos bajo las condiciones apropiadas difractaran la radiación. Así el arreglo del conjunto de haces difractados proporciona el patrón de difracción del cristal, en tanto que el conjunto de valores calculados para d_{hkl} permite determinar el tamaño de la celda unitaria del material.

A pesar de que la ley de Bragg determina de forma precisa los valores para el ángulo de difracción θ , la difracción en realidad ocurre sobre un pequeño rango de ángulos cercanos al valor ideal debido a imperfecciones en el cristal. Los cristales más perfectos difractan sobre un rango muy angosto en tanto que los más desordenados lo hacen sobre un rango más ancho. El rango aproximado de ángulos sobre el cual difracta, $\delta\theta$, está dado por:

$$\delta\theta \approx \lambda / (D_{hkl} \cos \theta)$$

En donde D_{hkl} es el espesor del cristal en la dirección normal al plano de difracción, esto es $D_{hkl} = md_{hkl}$. El tamaño aparente del cristal en la dirección perpendicular al plano (hkl) esta dado por:

$$md_{hkl} \approx \lambda / (\delta\theta \cos \theta)$$

De forma tal que el tamaño y agudeza de los haces difractados proporcionan una medida de la perfección del cristal.

Lo anterior permite determinar parámetros de red de un cristal. Sin embargo, la determinación apropiada de una red cristalina requiere de la información aportada por la intensidad de los haces difractados. Se debe tomar en cuenta para ello, que la intensidad de los haces difractados varían con dependencia de tipo de radiación, y se encuentran ligados a los siguientes factores:

- Naturaleza de la radiación
- Ángulo de Bragg del haz difractado
- Factor atómico de dispersión, asociado a la potencia de dispersión del material
- Factor estructural, ligado al arreglo atómico
- Factor temperatura, vinculado a las vibraciones térmicas
- Polarización de la radiación
- Factor de forma, asociado al espesor, forma y perfección cristalina
- Multiplicidad, en el caso de polvos se asocia al número de planos *hkl* equivalentes presentes

Para el caso de difracción de rayos X, el haz incidente casi no ve disminuida su intensidad por su paso a través de un cristal pequeño, de forma que la intensidad de los haces difractados corresponden con un pequeño porcentaje de la intensidad del haz incidente.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El empleo de la microscopía electrónica de barrido permite realizar la observación y caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos, en un rango de dimensión que va de los micrómetros (μm) hasta los nanómetros (nm). Aunque el uso primordial de esta técnica es el de obtener imágenes topográficas de las muestras.

En esta técnica el área o volumen de interés es irradiado por un haz focalizado de electrones, el cual puede realizar un barrido sobre una región definida de la muestra para formar una imagen o puede permanecer estático para obtener un análisis en una posición.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce la emisión de diversas señales, entre las cuales se encuentran:

- Electrones Secundarios
- Electrones Retro-dispersados
- Rayos X característicos
- Fotones de diferentes energías

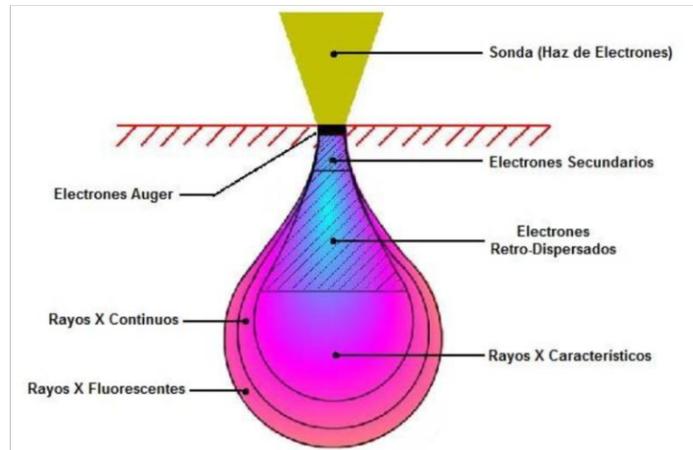


Fig. 3.2 Diagrama de interacción del haz de electrones.

Las señales emitidas pueden ser utilizadas para examinar diferentes características de la muestra (topografía superficial, cristalografía, composición, entre otras). Aunque las señales de mayor interés son los electrones secundarios y retro-dispersados ya que son resultado de variaciones en la topografía superficial de la muestra.

La emisión de electrones secundarios, se encuentra confinada a un volumen pequeño entorno al área de incidencia del haz, lo que permite obtener imágenes de alta resolución. Sin embargo, la apariencia 3D de las imágenes, se debe tanto a la profundidad de campo del microscopio como al efecto de relieve ocasionado por el contraste entre electrones secundarios y retro-dispersados.

Los rayos X característicos son emitidos como resultado del bombardeo de electrones, el análisis de estos pueden conducir a la identificación cualitativa así como proporcionar información elemental cuantitativa.

3.3 Espectroscopia de Rayos X Dispersados (EDS)

La espectroscopía de rayos X permite determinar la presencia y cantidad de elementos químicos mediante la detección de rayos X emitidos por los átomos de una muestra que es irradiada por un haz de electrones de alta energía. Los rayos X emitidos son característicos de cada átomo presente en una muestra, así los elementos químicos pueden ser identificados mediante la energía asociada a los mismos, por espectroscopia de energía dispersada (EDS).

Un EDS es un micro analizador de espectroscopia de rayos X, que se adapta a un microscopio electrónico de transmisión o barrido, el cual emplea un haz de electrones primario que excita los átomos de una muestra para que se produzca la emisión de rayos X. Dado que el haz de electrones puede ser

concentrado a una área microscópica de una muestra, el micro analizador EDS puede analizar la composición química de la misma superficie irradiada, en lugar de proporcionar una composición global de la muestra.

Cuando una partícula altamente energética (tal como fotón de rayos X, neutrón o electrón) irradia una muestra, la partícula interacciona con un electrón de las capas internas del átomo, la energía de la partícula puede ser suficiente para que el electrón sea expulsado del átomo, de forma tal que se ioniza. Esta ionización es un estado excitado del átomo, el cual regresa rápidamente a su estado base después de llenar el hueco de la capa interior con un electrón de capas exteriores del átomo.

La diferencia de la energía del electrón entre las capas externa e interna generara un fotón de rayos X o un electrón Auger. En el caso de un elemento químico se puede identificar los rayos X característicos que emite, y la ley de Moseley define la relación entre la longitud de onda (λ) de los rayos X característicos y el número atómico del elemento (Z), por medio de la expresión:

$$\lambda = \frac{B}{(Z - \sigma)^2}$$

Ley de Moseley

en donde B y σ son constantes dependientes de capas específicas de los átomos.

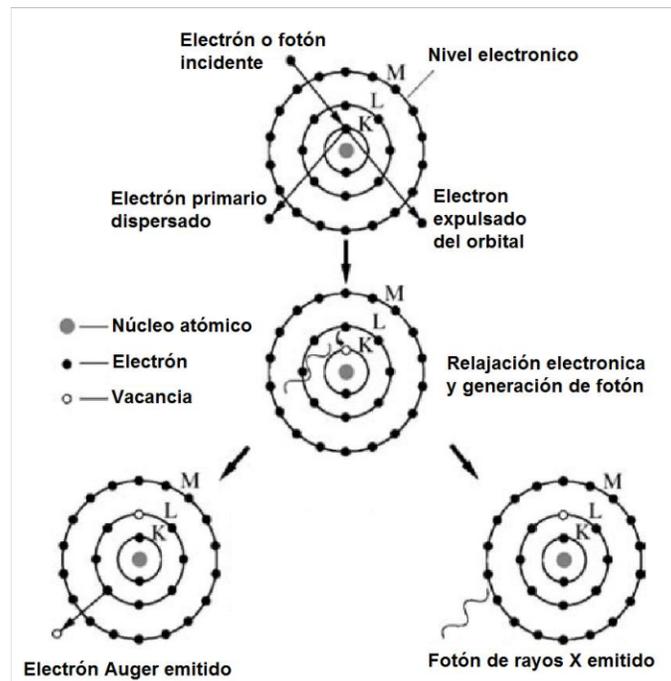


Fig. 3.3 Proceso de emisión de fotones de rayos X y electrones Auger.

3.4 Fotoluminiscencia (PL).

La fotoluminiscencia es el proceso de emisión de fotones de una muestra que es estimulada ópticamente por medio de un haz incidente. La detección y análisis de la emisión es ampliamente utilizada debido a su sensibilidad, simplicidad y bajo costo. La sensibilidad es una de las fortalezas de la técnica, ya que permite el análisis de una pequeña cantidad de material así como de bajas concentraciones de los elementos presentes en la muestra analizada.

Durante el proceso de fotoluminiscencia, un material gana energía por medio de la absorción de fotones a cierta longitud de onda, lo cual ocasiona la promoción de electrones de un nivel de energía a niveles superiores. Esto puede ser descrito como la transición de un estado base a un estado excitado en un átomo o molécula, es decir, como la transición de un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción.

El sistema se somete a un proceso de relajación interno por medio de modos rotacionales y vibracionales en moléculas o cristales, de forma que el electrón excitado se mueve a un nivel de excitación más estable, como el fondo de la banda de conducción o un estado vibracional molecular inferior. En la Figura 3.4 se muestra el esquema del proceso de luminiscencia para el caso de materiales semiconductores

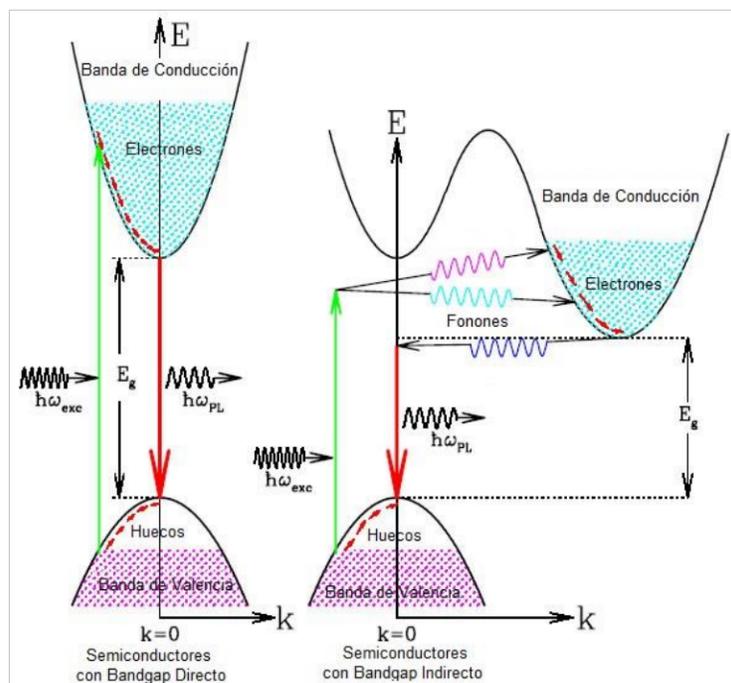


Fig. 3.4 Esquema sobre el proceso de luminiscencia en materiales semiconductores de banda prohibida directa e indirecta.

Si el acople cruzado es lo suficientemente fuerte esto puede incluir una transición a un nivel electrónico inferior, tal como un triplete excitado, a una banda de conducción indirecta de menor energía o a un nivel localizado de impurezas.

Durante el proceso se forman estados ligados, tales como son los de pares electrón-hueco (excitón) o estados vinculados a defectos o impurezas (tales como electrón-aceptor, excitón-vacancia, entre otros). Los estados de excitación poseen un tiempo de vida determinado, que pueden ir desde picosegundos hasta varios segundos, el sistema electrónico regresa a su estado base. En materiales luminiscentes parte o el total de la energía liberada durante esta etapa final del proceso se da en forma de luz, en cuyo caso el proceso es denominado radiativo.

La longitud de onda de los fotones emitidos es mayor a la del haz incidente, de manera que el análisis de la dependencia con su intensidad proporciona información de las propiedades del material. De igual manera la medición del tiempo de emisión, proporciona información acerca del nivel de energía acoplado así como de los tiempos de vida.

La energía de los fotones involucrados en el proceso de fotoluminiscencia tanto de excitación como de emisión se encuentran usualmente en el rango de $0.6 - 6.0 \text{ eV}$ (entre $2000 - 200 \text{ nm}$). Dado que la distribución electrónica del estado excitado se aproxima al equilibrio térmico con la red antes de recombinarse, solamente características dentro del rango de energía de kT del nivel excitado inferior (borde de banda en semiconductores) pueden observarse en un espectro de emisión típico de PL.

El espectro de emisión PL se encuentra caracterizado por la intensidad, la forma y ancho de la banda de emisión, así como de la energía de los máximos de emisión. Estas características tienen una dependencia con la temperatura, de forma que a temperatura ambiente las bandas de emisión se encuentran térmicamente ampliadas, en tanto que, a baja temperatura se vuelven más agudas y frecuentemente el proceso es más fuerte debido a la presencia de pocos canales no radiativos.

4. DETALLES EXPERIMENTALES

Para la realización y sustento de este trabajo de tesis se realizó el depósito de tres series de películas tipo $Ga_{1-x}In_xN$, las muestras en cada serie presentan condiciones de crecimiento similares entre sí, pero en cada serie se cambiaron los precursores empleados síntesis y crecimiento de las películas. Las condiciones particulares de cada serie se encuentran condensadas a continuación:

Serie GaNR. Tiempo de depósito 10 minutos a 1200°C, precursor polvo de GaN (99.99% pureza)

Tabla 4.1 Concentración de los precursores de las serie GaNR.

	GaN (mg)
GaN-R2	150
GaN-R3	150

Serie GaNHA. Tiempo de depósito 10 minutos a 1200°C, polvo de GaN con adición de hidróxido de amonio (NH_4OH)

Tabla 4.2 Concentración de los precursores de las serie GaNHA.

	GaN (mg)	NH_4OH (ml)
GaNHA1	150	0.15
GaNHA2	150	0.10
GaNHA3	150	0.20

Serie GaInN, tiempo de depósito 10 minutos a 1200°C, mezcla de polvos de GaN e InN (99.9% pureza) con NH_4OH

Tabla 4.3 Concentración de los precursores de las serie GaInN.

	GaN (mg)	InN (mg)	NH_4OH (ml)
GaInN2	147	3	0.20
GaInN3	145.5	4.5	0.20
GaInN5	142.5	7.5	0.20
GaInN10	135	15	0.20

4.1 Equipos de Depósito y Caracterización.

A continuación se describen brevemente las características de los equipos de procesamiento y caracterización utilizados, así como los procesos que se llevaron a cabo en el laboratorio con la finalidad de realizar el crecimiento y caracterización de las películas tipo $Ga_{1-x}In_xN$.

Sistema de Procesamiento. Para el desarrollo experimental de este trabajo de tesis se realizó el depósito de muestras de $Ga_{1-x}In_xN$ en un horno tubular marca Carbolite modelo TZF 15/610 con un controlador de temperatura Eurotherm 3216. Fueron empleados como material fuente polvos de GaN (99.99%) e InN (99.9%), además de NH_4OH como fuente de compensación de nitrógeno. El soporte del sustrato y contenedor del material fuente, fue diseñado y maquinado en grafito.

Difracción de Rayos X (XRD). Las propiedades cristalográficas de las muestras se estudiaron mediante XRD a ángulo rasante (1.5°) con un sistema Siemens D5000 así como de un Bruker D8 Advance que emplean la longitud de onda K_α del Cu .

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico (EDS). Para obtener las imágenes de la topografía y realizar el análisis de la composición química de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 y un detector Bruker XFlash 5010 con una resolución de 127 eV y resolución en composición atómica del 3%.

Fotoluminiscencia. Las mediciones se realizaron empleando como luz de excitación un láser $He: Cd$ ($\lambda = 325\text{ nm}$), enfocado sobre la muestra por medio de lentes esféricas. La radiación proveniente de la muestra fue focalizada a la rejilla de entrada por medio de un doble monocromador 1403-SPEX, la detección fue llevada a cabo por un fotomultiplicador RCA-C31034 acoplado a un contador de fotones, termoeléctricamente enfriado para mejorar la relación señal/ruido.

4.2 Limpieza de Substratos.

Los crecimientos desarrollados en la realización de esta tesis se depositaron sobre silicio (Si) tipo p (1 1 1) de dimensiones aproximadas de $1.0 \times 1.0\text{ cm}$.

Los sustratos de Si se sometieron a un proceso de limpieza consistente en inmersión en alcohol isopropílico y posteriormente en acetona, ambas etapas fueron sometidas a baño ultrasónico. Finalmente fueron almacenados en un recipiente con alcohol isopropílico cubierto con papel aluminio hasta el momento de su uso. La limpieza de los sustratos tiene la finalidad de eliminar residuos orgánicos y cualquier otro tipo de impureza no deseada sobre la superficie de depósito.

5. RESULTADOS.

5.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de las muestras GaNR2 y GaNR3 comparadas con la posición de intensidades de los planos del patrón de difracción teórico de la fase hexagonal del *GaN*.

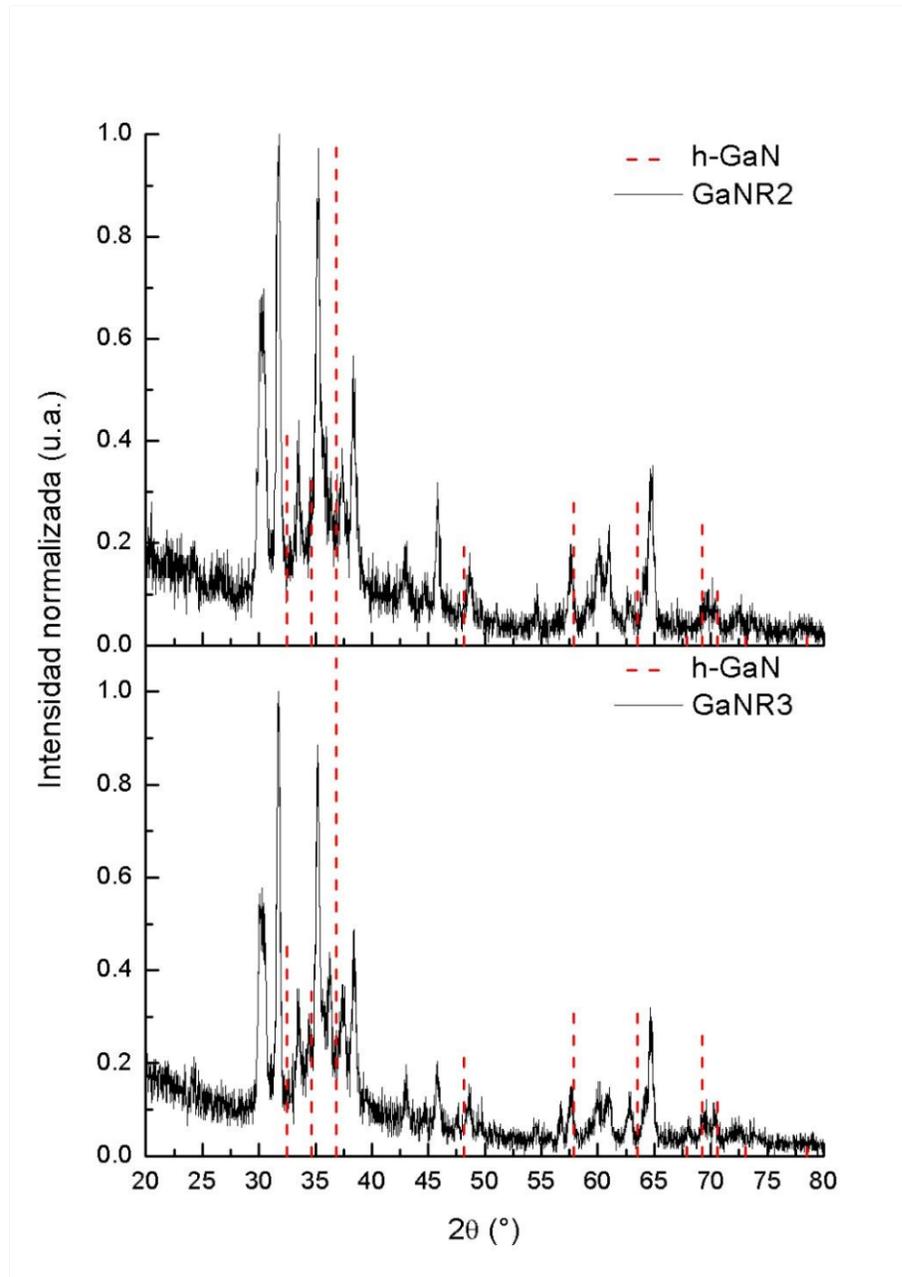


Fig. 5.1 Patrón de difracción de las muestras GaNR3 y GaNR2 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN).

Se puede observar en los patrones de difracción de rayos X de estas muestras que no hay evidencia alguna de la presencia de planos de difracción asociados con el GaN , ya que aparece el patrón teórico de la fase hexagonal del GaN en el mismo y no coincide con los planos exhibidos por las muestras, estos últimos se hacen corresponder con la fase más estable del óxido de galio, esto es, la $\beta - Ga_2O_3$.

En la figura 5.2 se muestran los patrones de difracción de las muestras GaNHA1 y GaNHA2 comparadas con los patrones de difracción teóricos de la fase hexagonal del GaN así como del $\beta - Ga_2O_3$.

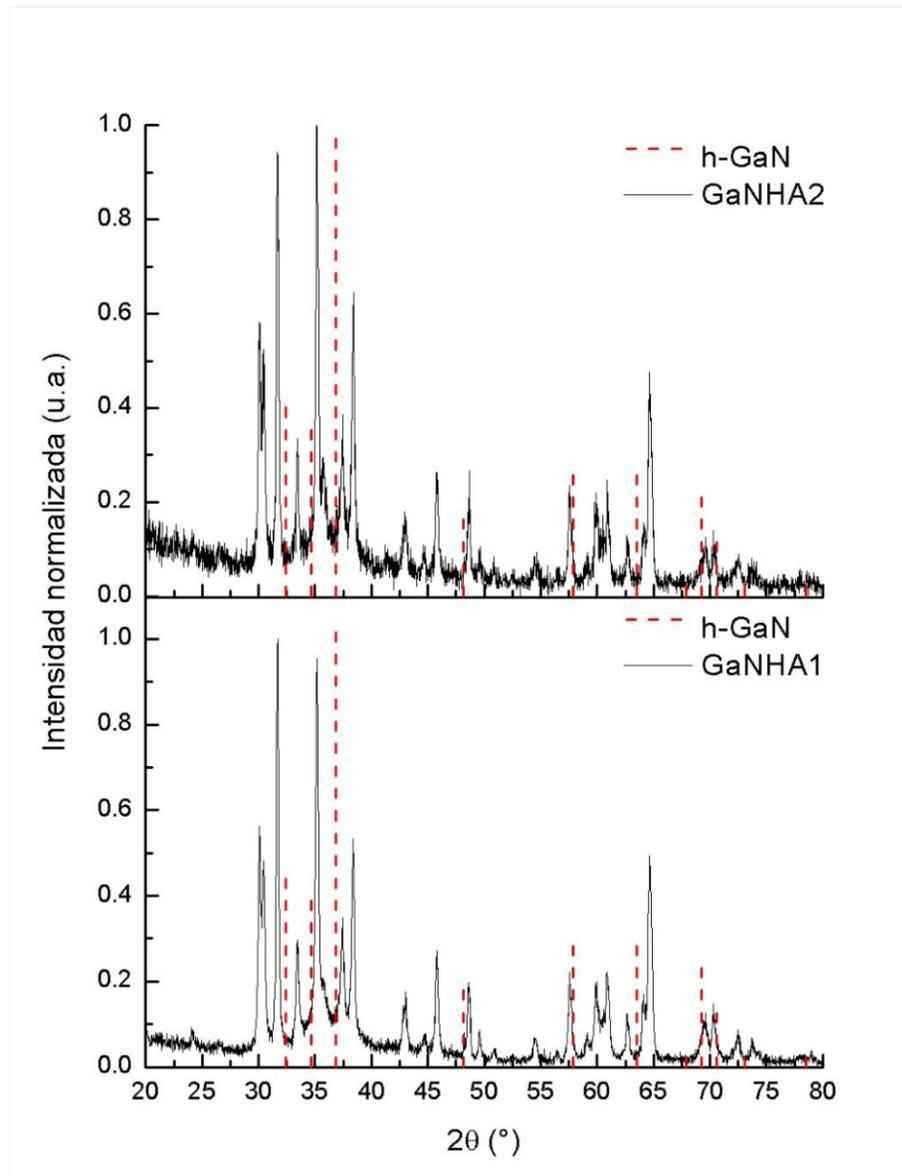


Fig. 5.2 Patrón de difracción de las muestras GaNHA1 y GaNHA2 así como de los patrones teóricos del nitruro de galio en fase hexagonal ($h-GaN$) y $\beta - Ga_2O_3$.

De estos resultados, en los que el polvo precursor fue adicionado con una baja concentración de NH_4OH no exhibe evidencia de la aparición de planos de difracción no asociados con el $\beta - Ga_2O_3$.

En la figura 5.3 se muestra el patrón de difracción de la muestra GaNHA3 comparadas con los patrones de difracción teóricos de la fase hexagonal del GaN así como del $\beta - Ga_2O_3$. En esta muestra hay una mayor concentración de NH_4OH empelada como precursor con relación a las anteriores, se observa la presencia de múltiples planos de difracción de la fase hexagonal del GaN , siendo ellos los (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 0) y (1 1 2).

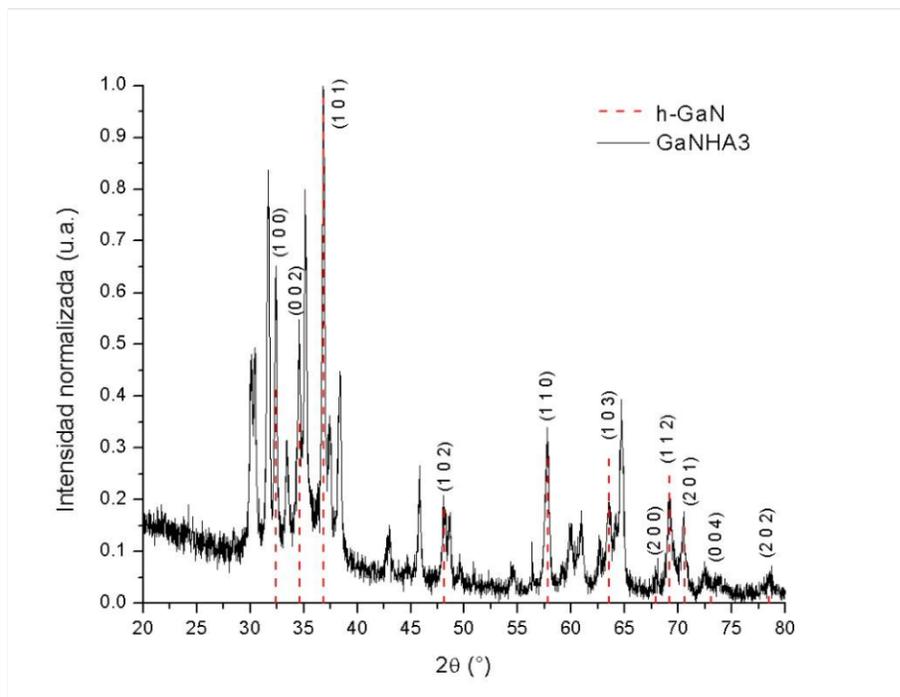


Fig. 5.3 Patrón de difracción de la muestra GaNHA3 así como de los patrones teóricos del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN) y $\beta - Ga_2O_3$.

Sin embargo, al realizar la síntesis de los polvos que incorporan la adición de distintas concentraciones de InN , como lo son 2,3,5 y 10%, los resultados obtenidos de las mediciones de difracción de rayos X no muestran evidencia alguna de planos de difracción correspondientes a alguna de las fases del GaN , solamente se hacen coincidir con el patrón de difracción teórico del $\beta - Ga_2O_3$. Se sugiere que la presencia del In como precursor en la síntesis de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$, redujo la cristalinidad de la fase hexagonal del GaN por lo que no aparece algún corrimiento respecto de los planos de difracción asociados que evidenciaría la síntesis de este compuesto ternario.

En las figuras 5.4 y 5.5 se muestran los patrones de difracción de las muestras GaInN1, GaInN2, GaInN3 y GaInN10 comparadas con la posición de intensidades de los planos del patrón de difracción teórico de la fase hexagonal del *GaN*.

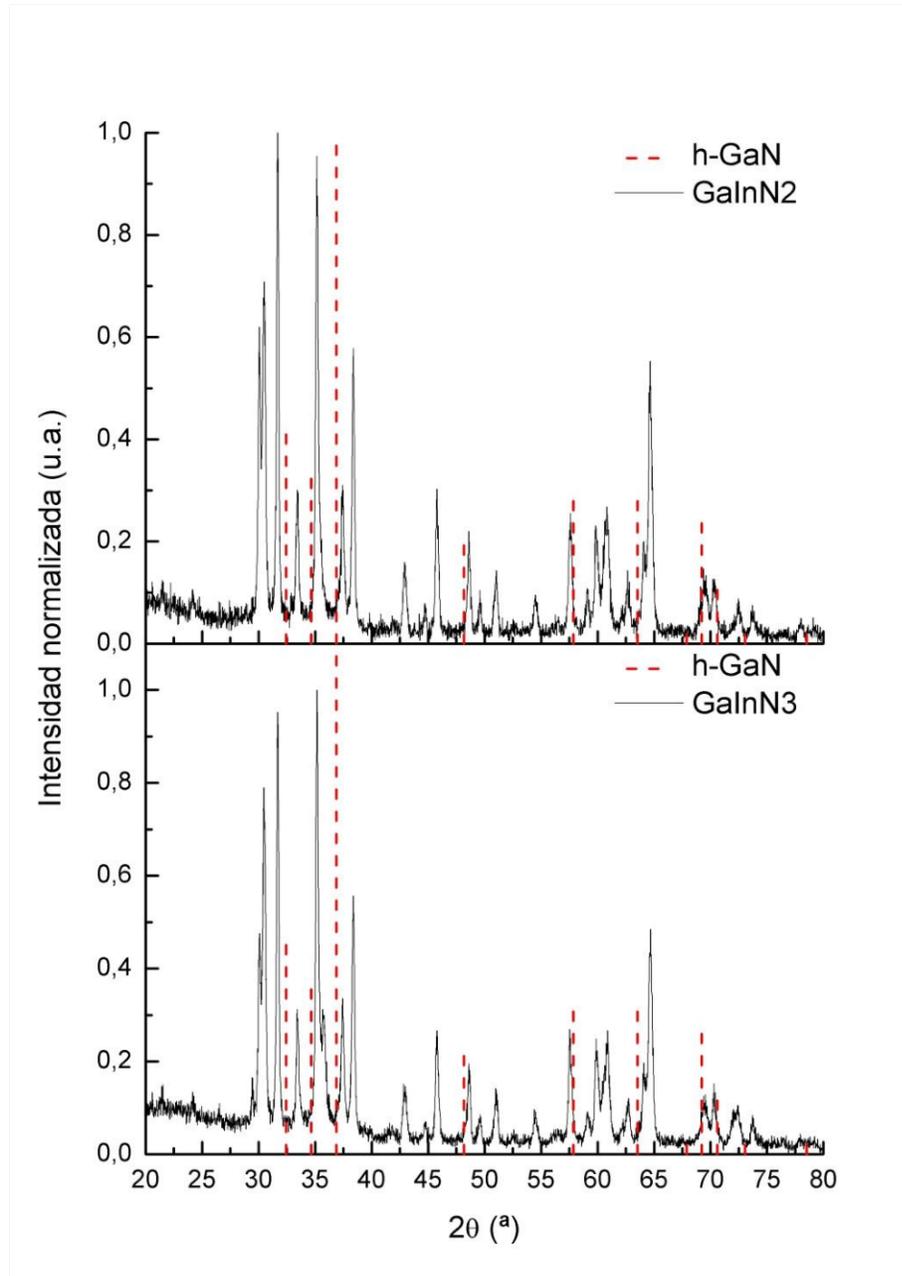


Fig. 5.4 Patrón de difracción de las muestras GaInN2 y GaInN3 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN).

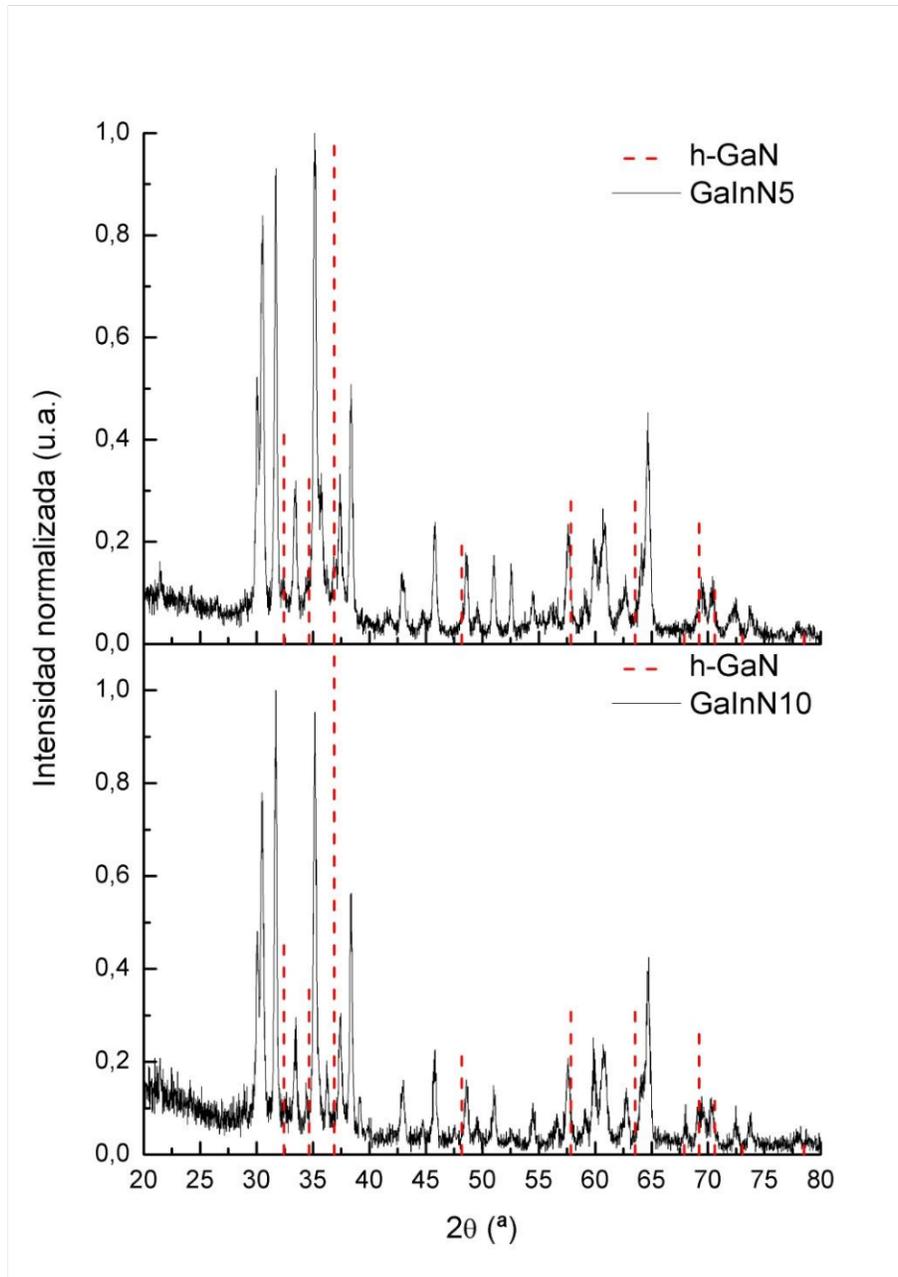


Fig. 5.5 Patrón de difracción de las muestras GaInN5 y GaInN10 así como del patrón teórico del nitruro de galio en fase hexagonal (h-GaN).

5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico (EDS)

A continuación se presentan los resultados concernientes a las mediciones de energía dispersa de rayos X para determinar la composición química así como de las imágenes de microscopia electrónica de barrido de los tres grupos de muestras sintetizados.

En la figura 5.6 se muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaNR2 y en la tabla 5.1 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra.

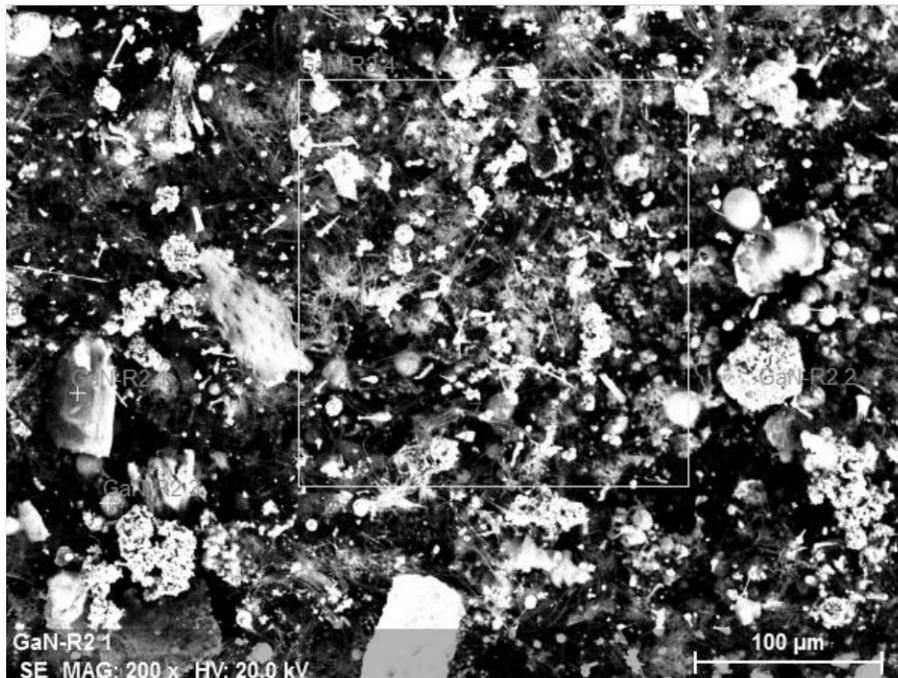


Fig. 5.6 Imagen SEM de la muestra GaNR2.

Tabla 5.1 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNR2.

Ga (% at.)	N (% at.)
59,17	40,83

De la imagen de SEM de la muestra GaNR2 puede observarse que existe un depósito irregular de material sobre la superficie del sustrato de *Si* empleado, diversos tipos de cúmulos de material se observan, resultando de particular interés la aparente presencia de hilos de material.

En la figura 5.7 se muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaNR3 y en la tabla 5.2 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra.

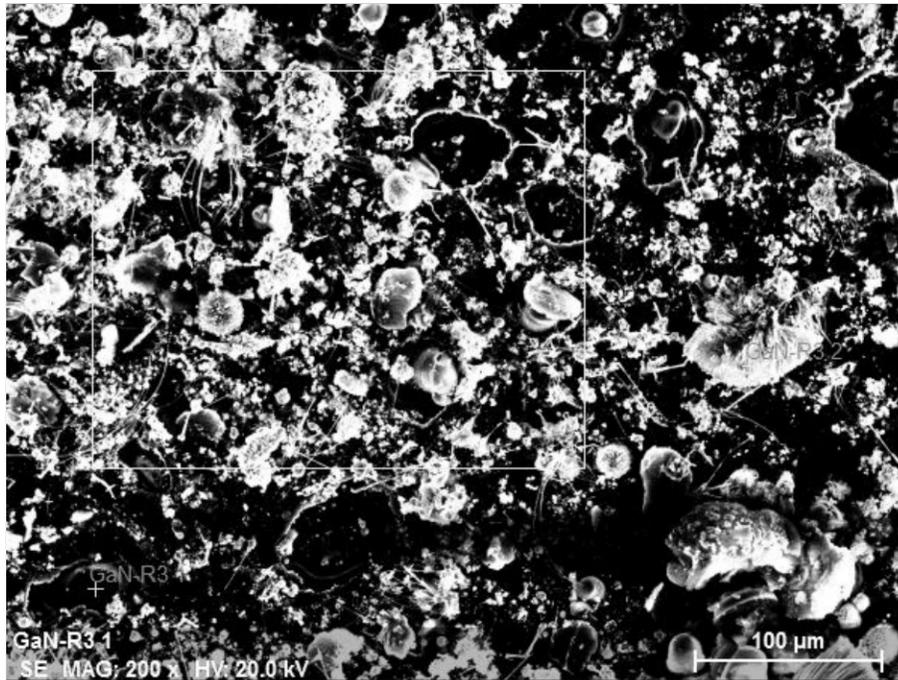


Fig. 5.7 Imagen SEM de la muestra GaNR3.

Tabla 5.2 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNR3.

Ga (% at.)	N (% at.)
53,44	46,56

De la imagen de SEM así como del condensado de los resultados del análisis químico de la muestra GaNR3, puede observarse que en general presentan un comportamiento similar, esto relacionado con el crecimiento de cúmulos irregulares de material así como por la aparente presencia de estructuras tipo hilo, habiendo una mayor concentración de *Ga* presente en el material crecido.

A continuación se muestra en la figura 5.8 la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaNHA1 y en la tabla 5.3 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra.

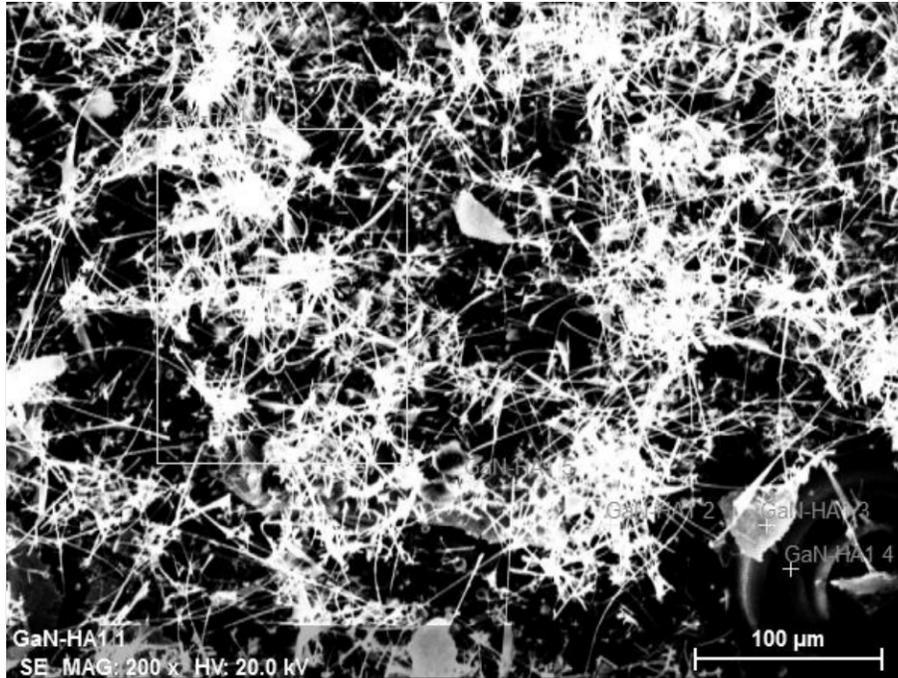


Fig. 5.8 Imagen SEM de la muestra GaNHA1.

Tabla 5.3 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA1.

Ga (% at.)	N (% at.)
52,70	47,30

Como puede observarse, respecto de las muestras previas, la morfología es notoriamente diferente, hallándose caracterizada por un incremento considerable de las estructuras tipo hilo que se sugerían existían en las muestras GaNR2 y GaNR3, además de eso, los resultados de EDS sugieren la existencia de *GaN* más estequiométrico. El depósito de este material que aún es considerado como una mezcla de *GaN* y $\beta - Ga_2O_3$, se encuentra sobre toda la superficie del sustrato de forma irregular, además los hilos de material parecen tener centros de nucleación en común.

A continuación se muestra en la figura 5.9 la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaNHA2 y en la tabla 5.4 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra.

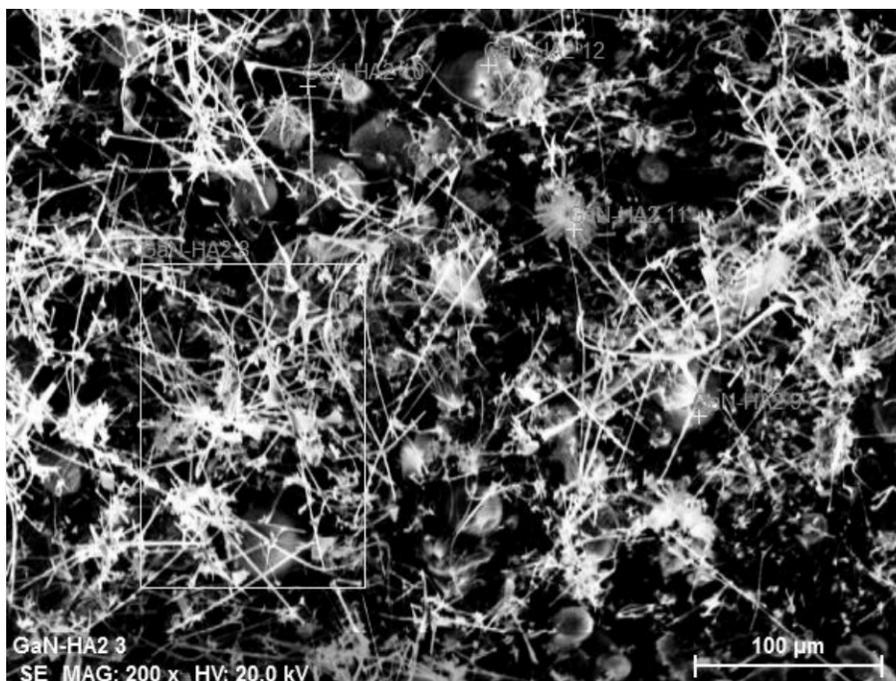


Fig. 5.9 Imagen SEM de la muestra GaNHA2.

Tabla 5.4 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA2.

Ga (% at.)	N (% at.)
79,38	30,62

Como puede apreciarse, a pesar de que hay presencia de hilos de material como en la muestra anterior, la densidad de las mismas estructuras es menor, sin embargo, también puede observarse que la concentración de los elementos de interés es diferente, nuevamente el *Ga* aparece como predominante, lo que sugiere que la morfología de la muestra se ve fuertemente influenciada por las concentraciones de los elementos presentes.

En la figura 5.10 la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaNHA3 y en la tabla 5.5 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra, que corresponde con la última muestra tratada con NH_4OH

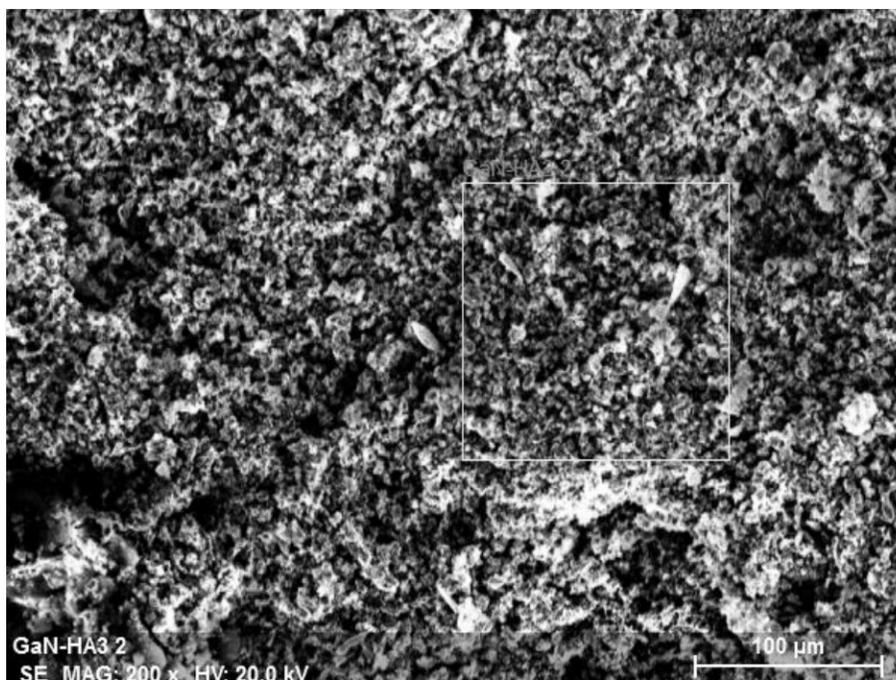


Fig. 5.10 Imagen SEM de la muestra GaNHA3.

Tabla 5.5 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaNHA3.

Ga (% at.)	N (% at.)
47,44	52,56

Estos datos corresponden con la muestra cuyo patrón de XRD mostró la presencia de *GaN* policristalino, lo cual puede cotejarse con las mediciones de EDS las que sugieren la presencia del mismo, habiendo incluso una concentración mayor de *N*, la morfología de esta muestra es completamente diferente a la de las mostradas anteriormente, no hay evidencia alguna de estructuras tipo hilo y puede considerarse que el crecimiento es más uniforme respecto de las muestras previas.

Lo anterior da sustento a la propuesta de que los polvos tratados con NH_4OH favorecen la síntesis del *GaN* y tiene una relación directa con la concentración empleada, destacando el hecho de que a diferencia de otras técnicas de crecimiento empleadas, no se cuenta con una fuente adicional de nitrógeno durante el crecimiento, lo que da sustento a la propuesta de emplear el hidróxido de amonio como una fuente viable para sintetizar compuestos *III – V* mediante técnicas de crecimiento de bajo costo.

A continuación se muestran los resultados de las muestras relacionadas con la síntesis de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$, con distintas concentraciones.

En la figura 5.11 se muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaInN2 y en la tabla 5.6 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra.

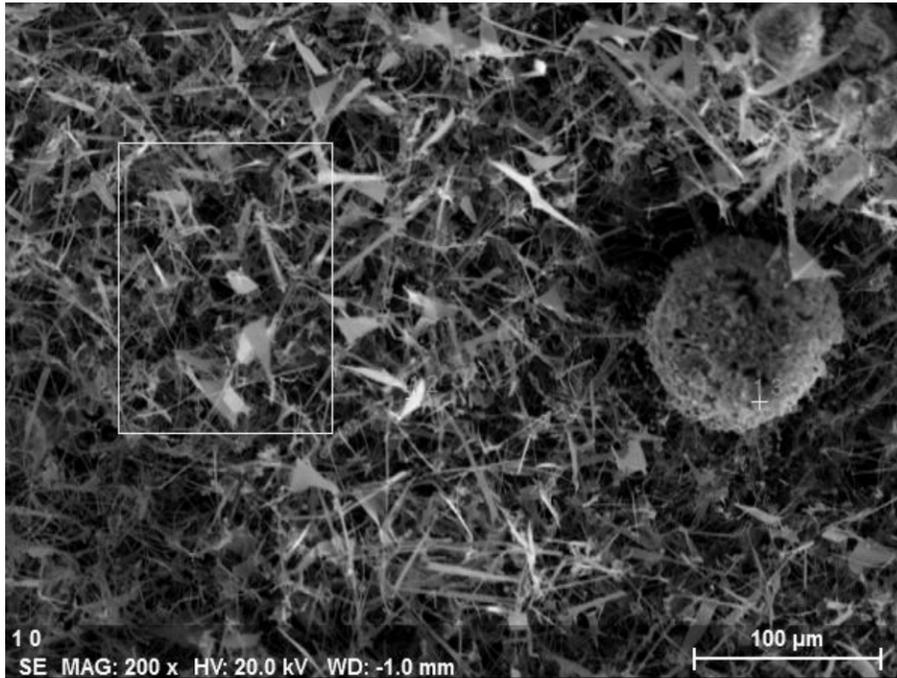


Fig. 5.11 Imagen SEM de la muestra GaInN2.

Tabla 5.6 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN2.

Ga (% at.)	In (% at.)	N (% at.)
84.24	2.24	13.52

De la imagen de SEM puede observarse que hay la predominancia de crecimientos tipo hojuela sobre el substrato de Si , así como en menor cantidad la de estructuras tipo hilo, la composición de la muestra obtenida de las mediciones de EDS indican que hay un alto contenido de Ga y evidencia la presencia de la incorporación de In , sin embargo, la concentración de N es muy baja, por lo que al correlacionarla con los patrones de XRD son congruentes ya que no hay evidencia de la presencia de GaN , lo que sugiere por la diferencia en las densidades de las estructuras que la tasa de crecimiento del $\beta - Ga_2O_3$ es mucho mayor, además de que la presencia del In en el sistema modifica por completo la cinética de crecimiento del material.

En la figura 5.12 se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra GaInN3 y en la tabla 5.7 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra, que corresponde con el empleo de una mezcla de polvos de GaN e InN(3%) tratados con NH₄OH

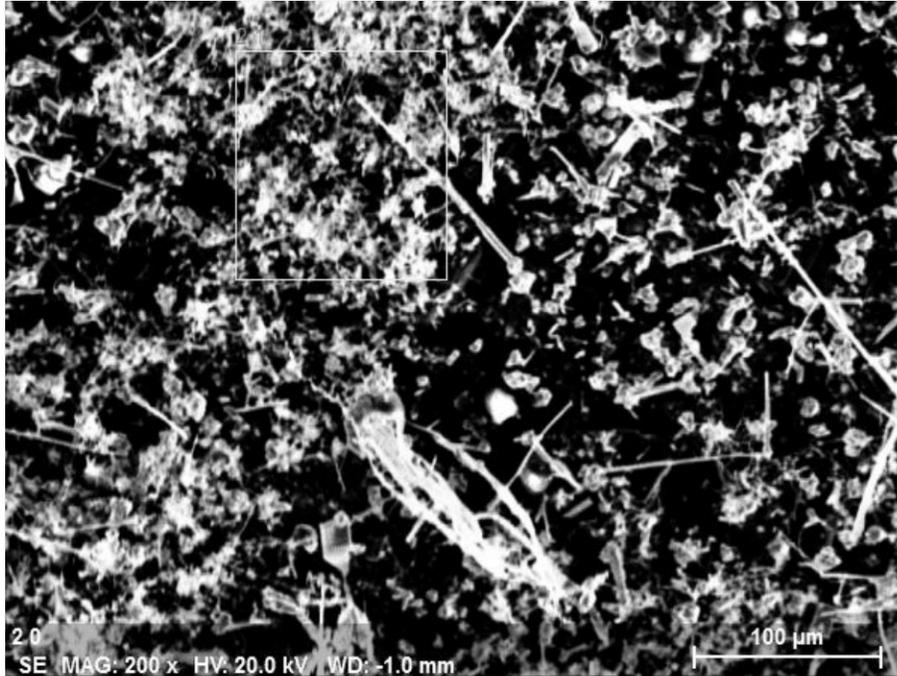


Fig. 5.12 Imagen SEM de la muestra GaInN3.

Tabla 5.7 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN3.

Ga (% at.)	In (% at.)	N (% at.)
63.60	1.22	35.18

De los datos de las caracterizaciones de esta muestra puede hacerse notar que existe una mayor concentración de N, y como consecuencia como había sido sugerido anteriormente, la morfología del crecimiento es diferente al de cualquiera de las muestras previas.

En la figura 5.13 se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra GaInN3 y en la tabla 5.8 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra, que corresponde con el empleo de una mezcla de polvos de *GaN* e *InN*(5%) tratados con *NH₄OH*

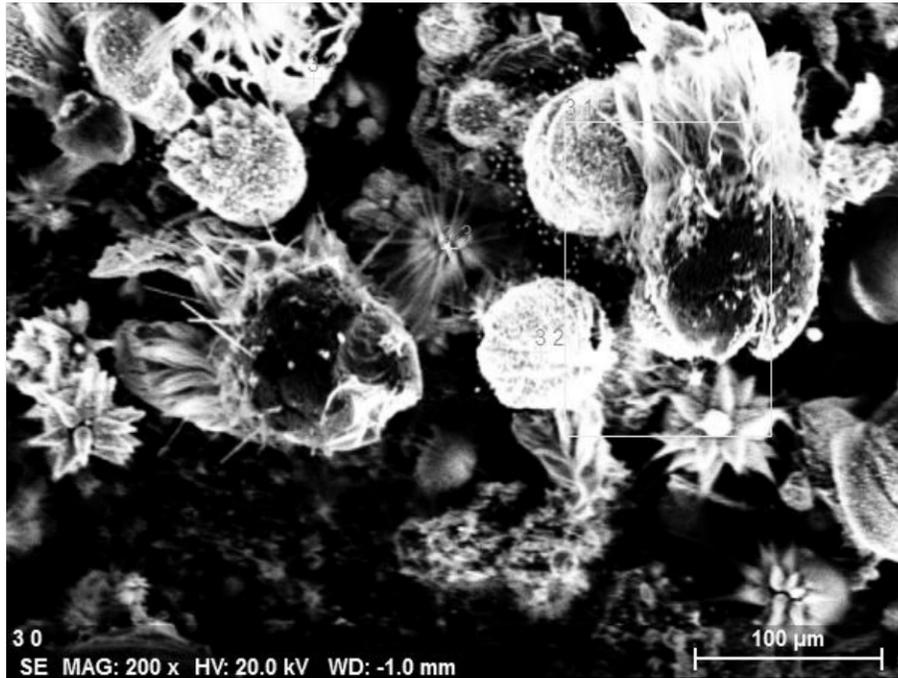


Fig. 5.13 Imagen SEM de la muestra GaInN5.

Tabla 5.8 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN5.

Ga (% at.)	In (% at.)	N (% at.)
84.06	3.06	12.88

De las mediciones de la muestra GaInN3 puede hacerse notar que la imagen de SEM presenta múltiples crecimientos visualmente atractivos, tipo estrella que son los más simples de identificar, puede notarse que hay una mayor concentración de *In* que en las muestras anteriores, y como ya se ha mencionado, esto tiene un fuerte impacto en el crecimiento del material.

En la figura 5.14 la imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra GaInN10 y en la tabla 5.9 se tiene el condensado de las mediciones de análisis de energía dispersa de la misma muestra, que corresponde con el empleo de una mezcla de polvos de GaN e InN (10%) tratados con NH_4OH

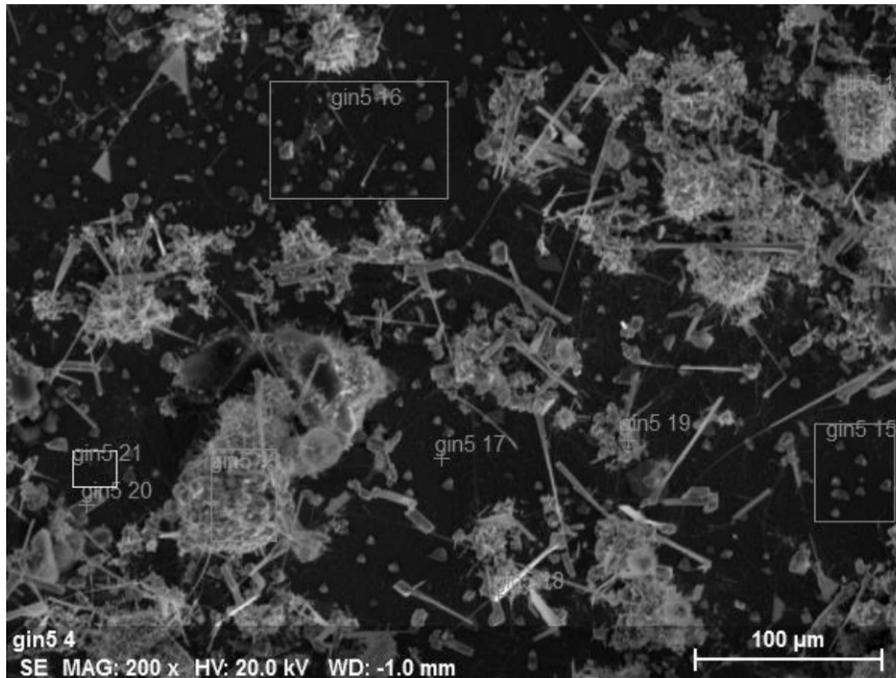


Fig. 5.14 Imagen SEM de la muestra GaInN10.

Tabla 5.9 Condensado de las mediciones EDS de la muestra GaInN10.

Ga (% at.)	In (% at.)	N (% at.)
77.45	2.35	20.20

De esta última muestra, lo que puede rescatarse la presencia de un depósito uniforme que podría considerarse como el sustrato, sin embargo, el análisis puntual de la misma indica la presencia de material tipo $Ga_{1-x}In_xN$, aunque sobre el mismo prevalece el crecimiento de $\beta - Ga_2O_3$.

5.3 Fotoluminiscencia (PL).

En esta sección se realiza el análisis de las mediciones PL hechas a los distintos grupos de muestras, GaNR, GaNHA y GaInN, los espectros de emisión fueron tomados a temperatura ambiente empleando un láser He: Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$).

En la figura 5.15 se muestran los espectros PL de las muestras GaNR2 y GaNR3

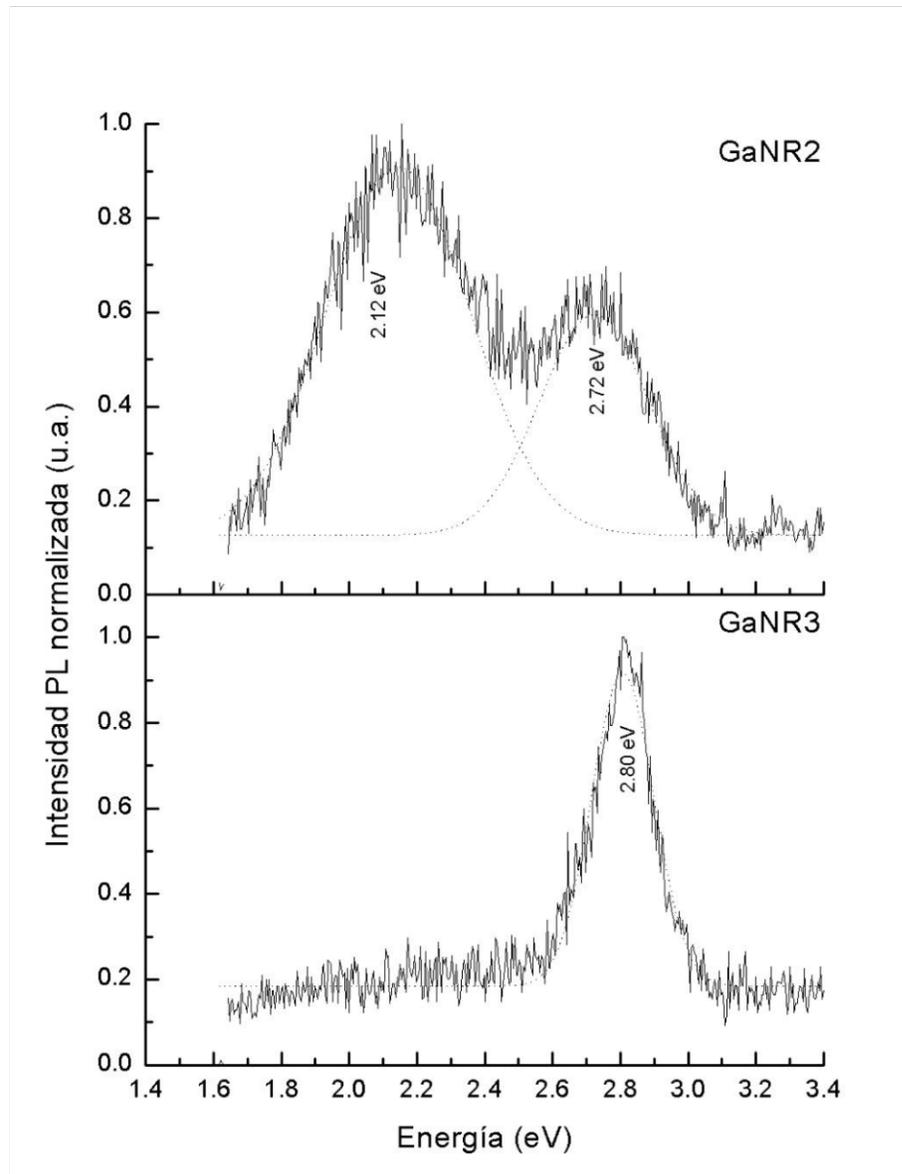


Fig. 5.15 Espectro PL de las muestras GaNR2 y GaNR3 a 300 K.

Puede observarse la presencia de la banda de emisión etiquetada como YL, asociada con la emisión característica del GaN en la región amarilla del espectro

electromagnético, así como una emisión en la región azul asociada a nano estructuras de $\beta - Ga_2O_3$, de las cuales se hará un análisis más extenso al finalizar con la presentación de resultados de PL de las muestras sintetizadas.

Debe hacerse notar que a pesar de ser espectros cuya intensidad se encuentra normalizada, la emisión asociada es de baja intensidad ya que la relación de intensidad de emisión y ruido es muy alta, lo cual se evidencia al observar los espectros correspondientes.

En la figura 5.16 se muestran los espectros PL de las muestras GaNHA1, GaNHA2 y GaNHA3

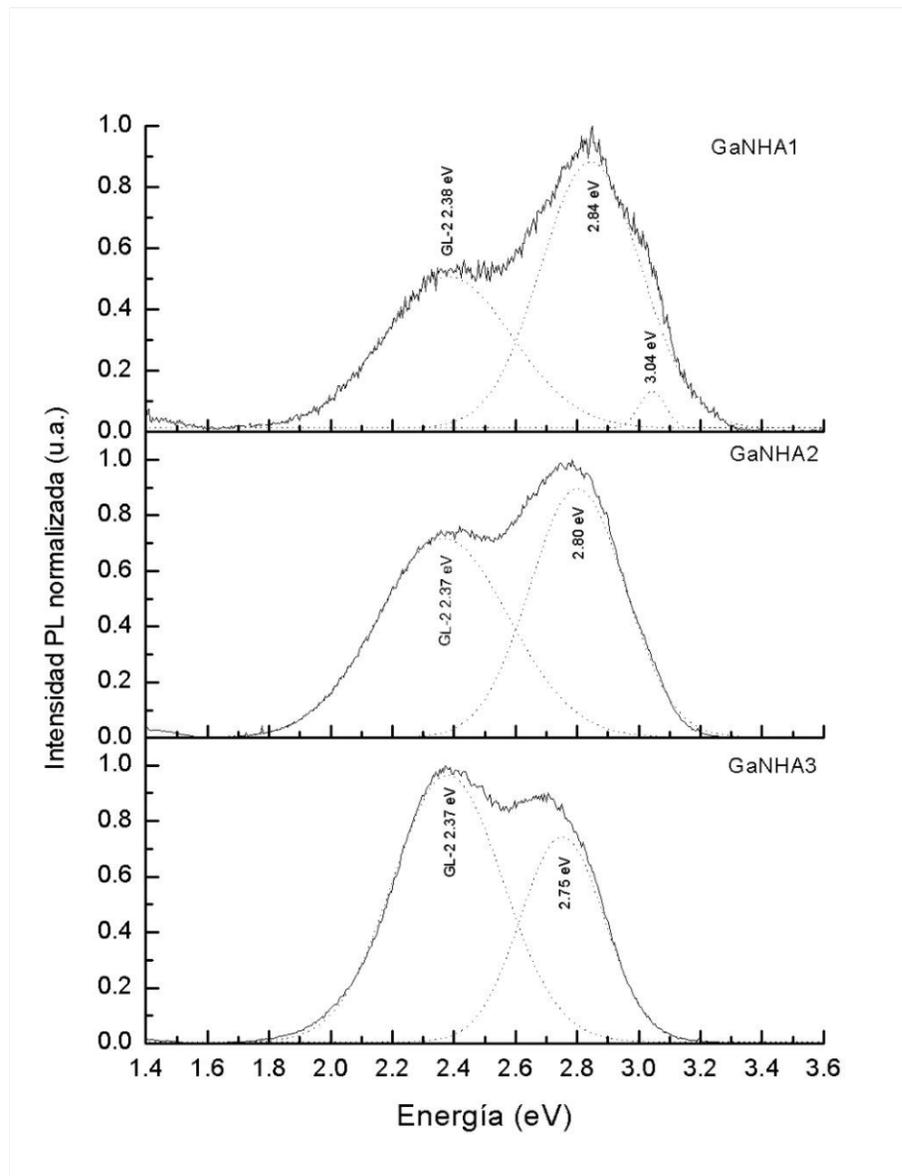


Fig. 5.16 Espectro PL de las muestras GaNHA1, GaNHA2 y GaNHA3 a 300 K.

De estos espectros normalizados debe hacerse notar que la relación de intensidad de emisión y ruido es menor, debido a que la intensidad de la señal de emisión de la muestra es mayor, respecto de las muestras anteriores. Para este conjunto de muestras, la emisión de las mismas es similar, ya que presentan una emisión asociada tanto a GaN como a $\beta - Ga_2O_3$, sin embargo, la muestra GaNHA2 presenta un corrimiento al rojo de la banda YL asociándola con la banda RL, cabe mencionar que esta muestra presenta una mayor concentración de Ga que las otras, además de considerar que fueron tratadas con NH_4OH .

Finalmente se muestran en la figura 5.16 los espectros PL de las muestras GaInN2, GaInN3, GaInN5 y GaInN10.

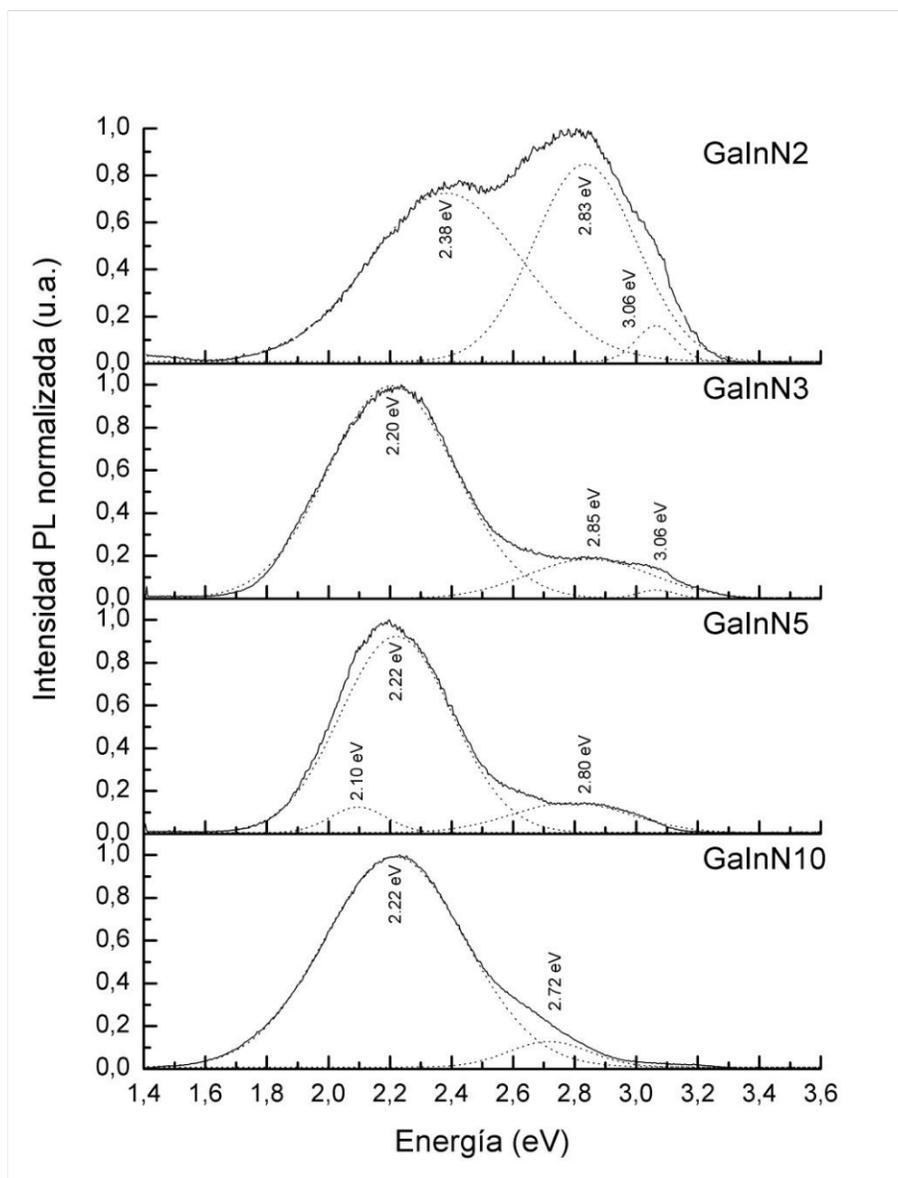


Fig. 5.17 Espectro PL de las muestras GaInN2, GaInN3, GaInN5 y GaInN10 a 300 K.

Puede observarse que la muestra GaInN1 muestra una emisión completamente diferente a las que conforman el resto de este grupo de muestras, dando evidencia de la emisión de la banda GL asociada a GaN altamente estequiometrico, además debe hacerse notar el hecho de que la relación entre la intensidad de emisión y ruido es mayor por lo que se evidencia que su intensidad de emisión es mucho menor respecto de las otras muestras. Además esta muestra es la que presenta la formación predominante de estructuras tipo hojuela.

El resto de las muestras tienen una emisión similar, caracterizada por una emisión cuyas contribuciones se asocian con GaN así como $\beta - Ga_2O_3$, siendo la de mayor intensidad la muestra GaInN10, en la que se aprecia un ensanchamiento en la banda de emisión YL y una notoria disminución en la intensidad y corrimiento a menor energía de la banda BL, además de que respecto de las muestras GaInN2 y GaInN3 se presenta un ligero corrimiento de la banda YL, que sugerimos se asocia con la concentración de In presente.

La asignación de las bandas de emisión así como sus características se detalla a continuación.

La banda amarilla (YL), aparece en la mayoría de las muestras de GaN tipo n , que no han sido impurificadas intencionalmente. Ésta se presenta como una banda ancha (FWHM entre $350 - 450 meV$) y con un máximo alrededor a los $2.20 - 2.25 eV$ [22]. Sin embargo, tanto la forma gaussiana como la posición exacta del máximo dependen de la composición química así como de los defectos estructurales de las muestras. La naturaleza del origen de esta emisión ha sido ampliamente investigada y discutida, siendo que los datos experimentales y teóricos indican que ésta se asocia a defectos nativos, siendo las vacancias de Ga (V_{Ga}) [23-25] así como el defecto complejo vacancias de $Ga - C$ sustitucional en N ($V_{Ga}C_N$) [26], los principales candidatos que dan origen a esta emisión. Otro aspecto notable, es el hecho de que al impurificarse la muestra con carbono (C) [27], la intensidad de la banda aumenta. Esto es un indicio de que las muestras analizadas en esta tesis, pudieron haber sido impurificadas con C , de forma no intencional debido a que la celda sobre la cual se encuentra contenido tanto el material fuente como el sustrato es de grafito.

En el caso de la banda azul (BL), al igual que la YL, no se ha podido establecer su origen de forma precisa. Sin embargo, ésta es una banda presente en varias muestras y que está vinculada estrechamente a la banda YL. El máximo de la banda BL se encuentra típicamente en $2.90 eV$, variando entre los $2.7 - 3.0 eV$ [22], existe un corrimiento hacia mayor energía al ser irradiada con radiación UV. También puede observarse como una banda ancha con un máximo entre $2.88 - 2.91 eV$ [28], para el caso de muestras resistivas e impurificadas con C , que

en algunas ocasiones tienen un corrimiento hacia los 3.03 eV ^[29]. Para el caso de GaN no impurificado intencionalmente, la emisión se atribuye a transiciones entre la banda de conducción o niveles donores hacia un nivel aceptor. Esta banda experimenta un pequeño corrimiento, hacia mayores energías, cuando la temperatura aumenta en el rango de $13 - 380 \text{ K}$ ^[30], lo cual es atribuido a transiciones entre el estado resonante del O sustitucional en N (O_N) hacia el defecto complejo de vacancias de $\text{Ga} - O$ sustitucional en N ($V_{\text{Ga}}O_N$) ^[31].

De acuerdo con el trabajo de X.C. Wu et al ^[32], sobre la síntesis y propiedades de emisión de nanohilos cristalinos de óxido de galio, se reporta que este tipo de estructuras manométricas presentan una emisión en la región azul. La emisión de PL a temperatura ambiente es intensa y estable, con un máximo de intensidad entre los $2.78\text{-}2.85 \text{ eV}$, lo cual está asociado a procesos de recombinación pares de vacancias de oxígeno-galio (V_O, V_{Ga}).

6. CONCLUSIONES.

Se procesaron películas de GaN y $Ga_{1-x}In_xN$ mediante la técnica de sublimación empleando un horno tubular y haciendo uso de polvos de GaN (99.99% de pureza) e InN (99.9% de pureza) como material fuente, así como NH_4OH como fuente de compensación de N adicionado con la finalidad de favorecer la síntesis de los materiales deseados. Las muestras procesadas no son homogéneas, sin embargo, la razón de depósito se ve favorecida con el hidróxido de amonio.

Se sugiere un mecanismo de crecimiento en la síntesis de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$ sumamente complejo, ya que este involucra varias fases, considerando que inicialmente se disocian las moléculas de los polvos precursores presentes GaN e InN (según sea el caso), posteriormente se forman moléculas de N_2 y otras especies asociadas al nitrógeno debido a la presencia de NH_4OH , además se sugiere que ocurre un depósito superficial de Ga líquido con In metálico (de acuerdo con las concentraciones empleadas) sobre el substrato de Si , finalmente la película de Ga e In interactúa con la atmósfera presente a fin de lograr la nitruración y por tanto el crecimiento de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$. Las películas obtenidas presentan gran cantidad de defectos estructurales, asociados con la interacción entre las fases de los compuestos presentes de Ga e In , así como entre estos y la atmósfera reactiva del medio, se sugiere la reacción de todo el sistema con la celda de grafito. Lo último se justifica dada la baja incorporación de C en las películas, lo que da sustento a la propuesta de que la celda reacciona con los compuestos presentes para favorecer las reacciones de síntesis de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$.

Los resultados de las caracterizaciones (XRD, SEM, EDS y PL) realizadas a las muestras, proporcionan la información de las propiedades físicas del material obtenido, siendo consistentes con aquellos reportados en la literatura. Los espectros PL son los que aportan mayor información: las bandas de emisión que aparecen en las muestras, se observan en la región visible (del amarillo al azul, entre los $\sim 2.0 - 3.0 eV$) característica para el GaN , además los resultados de XRD evidencian que la adición de NH_4OH favorece la síntesis de GaN policristalino.

Lo más destacable del trabajo es mostrar la evidencia de mecanismos que favorecen la formación de compuestos tipo $Ga_{1-x}In_xN$, esto mediante el empleo de NH_4OH para tratar el material fuente (GaN o una mezcla de GaN/InN), sin la necesidad de contar con una fuente adicional de nitrógeno durante el proceso de síntesis y haciendo uso de un equipo de bajo costo como lo es un horno tubular mediante la técnica de sublimación.

Referencias

- [1] Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Peter Y. Yu & Manuel Cardona, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010
- [2] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg.3
- [3] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 4
- [4] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 4
- [5] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 41
- [6] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 43
- [7] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 43
- [8] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 369
- [9] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 4
- [10] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/figs/fmd28_1.gif
- [11] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 4
- [12] Gallium Nitride Electronics, Rüdiger Quay, © 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pg. 15
- [13] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 5
- [14] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 6
- [15] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 8
- [16] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 9
- [17] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 10
- [18] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 11
- [19] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 12
- [20] Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices, Pierre Ruterana, Martin Albrecht, Jörg Neugebauer, © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, pg. 13
- [21] Synthesis, characterization, growth mechanism, photoluminescence and field emission properties of novel dandelion-like gallium nitride, G. Nabi et al., Applied Surface Science 10289-10293, 257 (2011)
- [22] Luminescence properties of defects in GaN, Michael A. Reshchikov and Hadis Morkoç, J. Appl. Phys. 97, 061301 (2005)
- [23] Vacancies as compensating centers in bulk GaN: doping effects, K. Saarinen, V. Ranki, T. Suski, M. Bockowski, and I. Grzegory, J. Cryst. Growth 246, 281 (2002)
- [24] Ga vacancies and grain boundaries in GaN, J. Oila, K. Saarinen, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, R. L. Henry, and M. E. Twigg, Appl. Phys. Lett. 82, 1021 (2003)
- [25] Observation of Native Ga Vacancies in GaN by Positron Annihilation , K. Saarinen et al., Phys. Rev. Lett. 79, 3030 (1997)
- [26] Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped GaN films , M. A. Reshchikov and R. Y. Korotkov, Phys. Rev. B 64, 115205 (2001)
- [27] Mechanism of Yellow Luminescence in GaN , T. Ogino and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 2395 (1980)
- [28] Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to the “yellow luminescence” in GaN , R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen, Appl. Phys. Lett. 82, 3457 (2003)

- [29] On the origin of electrically active defects in AlGaIn alloys grown by organometallic vapor phase epitaxy , A. Y. Polyakov, M. Shin, J. A. Freitas, Jr., M. Skowronski, D. W. Greve, and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* 80, 6349 **(1996)**
- [30] Deep acceptors in undoped GaN , M. A. Reshchikov, F. Shahedipour, R. Y. Korotkov, M. P. Ulmer, and B.W. Wessels, *Physica B* 273–274, 105 **(1999)**
- [31] Nature of the 2.8-eV photoluminescence band in Si-doped GaN , H. C. Yang, T. Y. Lin, and Y. F. Chen, *Phys. Rev. B* 62, 12593 **(2000)**
- [32] Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters, X.C. Wu, W.H.Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun and J.J. Du, *Chemical Physics Letters* 5-9, 328 **(2000)**
- [I] Photoluminescence Study of Gallium Nitride Thin Films Obtained by Infrared Close Space Vapor Transport, G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B. M. Monroy, A. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. de Moure, L. A. Hernández, G. Contreras-Puente, **Materials** 6, 1050-1060, **(2013)**
- [II] Close space capor transport of gallium nitride in vacuum, G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B. M. Monroy, A. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. de Moure, L. A. Hernández, G. Contreras-Puente, *Mat. Lett.* 96, 34-37, **(2013)**