

**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**



## **Ingeniería de aleaciones de InGaN monofásicas para optoelectrónica**

---

**Juan Jesús Jiménez Ríos**

**Grado en Química, Curso 2012/2013**

**Trabajo Fin de Grado**

**Tutor: Dr. Francisco M. Morales Sánchez**

# Índice de contenidos

## Presentación

- 1. Resumen del trabajo (español e inglés)**
- 2. Introducción**
  - 2.1. Materiales semiconductores y optoelectrónica
  - 2.2. Semiconductores III-N
  - 2.3. El InGaN como semiconductor y su problemática
- 3. Objetivo del trabajo y motivación del estudio**
- 4. Parte experimental**
  - 4.1. Crecimiento de las muestras por PAMBE (Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy)
  - 4.2. Preparación de muestras TEM y maquinaria de preparación
  - 4.3. Técnicas de caracterización
    - 4.3.1. Técnicas TEM/STEM:
      - 4.3.1.1. Conventional Transmission Electron Microscopy (CTEM)
      - 4.3.1.2. Scanning-Transmission Electron Microscopy (STEM)
        - 4.3.1.2.1.1. High Angle Annular Dark Field imaging (HAADF)
        - 4.3.1.2.1.2. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)
      - 4.3.1.3. Selected Area Electron Diffraction (SAED)
      - 4.3.1.4. High Resolution Electron Microscopy (HRTEM)
    - 4.3.2. Otras técnicas: XRD (X-Ray Diffraction), HRXRD (High Resolution X-Ray Diffraction), PL (Photoluminescence)
- 5. Resultados y discusión**
  - 5.1. Resultados del estudio de la muestra A
    - 5.1.1. Aspectos sobre la fabricación de la muestra A
    - 5.1.2. Caracterización inicial: SEM, HRXRD, PL
      - 5.1.2.1. Resultados SEM
      - 5.1.2.2. Resultados HRXRD
      - 5.1.2.3. Resultados PL
    - 5.1.3. Caracterización estructural: CTEM, SAED, HRTEM
      - 5.1.3.1. Resultados CTEM
      - 5.1.3.2. Resultados SAED
      - 5.1.3.3. Resultados HRTEM
    - 5.1.4. Caracterización química por STEM: HAADF, EDX
      - 5.1.4.1. Imágenes HAADF
      - 5.1.4.2. Resultados por EDX
  - 5.2. Resultados del estudio de la muestra B
    - 5.2.1. Aspectos sobre la fabricación de la muestra B
    - 5.2.2. Caracterización inicial: SEM, HRXRD, PL
      - 5.2.2.1. Resultados SEM
      - 5.2.2.2. Resultados HRXRD
      - 5.2.2.3. Resultados PL
    - 5.2.3. Caracterización estructural: CTEM, SAED, HRTEM
      - 5.2.3.1. Resultados CTEM
      - 5.2.3.2. Resultados SAED
      - 5.2.3.3. Resultados HRTEM
    - 5.2.4. Caracterización química por STEM: HAADF, EDX
      - 5.2.4.1. Imágenes HAADF
      - 5.2.4.2. Resultados por EDX
- 6. Conclusiones**
- 7. Bibliografía consultada**

## PRESENTACIÓN

La actividad y los resultados recogidos en la presente memoria de Trabajo Fin de Grado son el fruto del trabajo desarrollado en los últimos meses, en el contexto del Grado en Química de la Universidad de Cádiz (UCA). El trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la UCA bajo la tutorización del Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez, Profesor Titular de Universidad del área de conocimiento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, del grupo de investigación “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” (equipo del Plan Andaluz de Investigación de la Junta de Andalucía con código TEP-0120 dirigido por el Prof. Dr. Rafael García Roja, Catedrático de Universidad).

El trabajo se desarrolló en el contexto del Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P09-TEP-5403 dirigido por el Dr. Francisco M. Morales, el Proyecto Nacional MAT 2010-15206, dirigido por el Dr. David González Robledo; y de la Red de Cooperación Europea “Novel gain materials and devices based on III-V-N Compounds” (COST-MP0805) que coordina el Prof. Dr. Naci Balkan de la Universidad de Essex (R.U.) y en el cual el Dr. F. M. Morales es miembro del Comité de Gestión en España. Las labores se realizaron en colaboración con el centro “Instituto de Sistemas Óptoelectrónicos y Microtecnología (ISOM)” de la Universidad Politécnica de Madrid, en coordinación con el Prof. Dr. Richard Nötzel.

Puerto Real, Cádiz, 17 de Julio de 2013

VºBº



Juan Jesús Jiménez Ríos, autor.



Francisco M. Morales Sánchez, tutor.

## 1. RESUMEN

Desde la aparición del transistor a mediados del siglo XX, la industria de los semiconductores ha ido creciendo hasta la actualidad gracias a los constantes avances y descubrimientos de nuevos materiales útiles para la mejora de multitud de aparatos y dispositivos: láseres, celdas solares fotovoltaicas, componentes electrónicos para radar, lámparas LED, etc.

Hasta la fecha, en el ámbito de la optoelectrónica se han estudiado en profundidad muchos de los que se conocen como compuestos semiconductores III-V (esto es, aquellos formados por combinación de elementos de los grupos III y V de la tabla periódica), ya que presentan amplias posibilidades de emisión o detección en una amplia zona del espectro electromagnético que engloba a las zonas dentro o cerca del rango de energía asociado a la luz visible: desde el ultravioleta cercano (GaN, AlN) hasta el infrarrojo cercano (InN, GaAs) pasando por el visible (GaP, AlP).

La posibilidad de crear aleaciones ternarias o cuaternarias entre estos compuestos binarios da pie al desarrollo de posibles nuevos materiales. Dentro de dicho grupo, destaca el nitruro de indio y galio, InGaN, una aleación III-N ternaria que es un potencial candidato para la mejora de celdas solares fotovoltaicas de multiunión y fuentes de emisión entre el violeta y el rojo, en función de la composición de la aleación, pasando por el ansiado verde. Con cantidades moderadas o bajas de indio, esta aleación es relativamente fácil de crecer en forma de monocristal sobre superficies como el zafiro de forma que presente una sola fase a nivel estructural y de composición homogénea, pero cuando se intentan fabricar aleaciones  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x > 0,25$  empiezan a surgir problemas de separación de fases químicas por segregación local de componentes, y de generación de defectos estructurales. Este problema se agrava cuando se trata de obtener InGaN directamente sobre silicio, lo que conllevaría una serie de ventajas industriales por ser éste el substrato por excelencia en la tecnología actual de los semiconductores, debido a que a los problemas comentados se añaden un mayor desajuste reticular entre los cristales (mayores tensiones mecánicas implicadas durante el proceso de fabricación) y que a las temperaturas habitualmente empleadas el silicio presenta una alta reactividad química con los elementos precursores de los nitruros, provocando mezclas de componentes indeseadas y formación de grandes porosidades en las intercaras debido a fenómenos de difusión atómica. Aunque existen algunas alternativas para crecer InGaN sobre Si reduciendo las cantidades de estos defectos, son de alto coste y la eficacia como semiconductor del producto se ve reducida drásticamente, motivos que impiden su fabricación y la comercialización de dispositivos basados en InGaN/Si a gran escala.

En el presente trabajo, se presenta el estudio de dos heteroestructuras InGaN/Si mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y otras técnicas asociadas, centrándose en la caracterización de la intercara a nivel atómico, en la homogeneidad estructural y composicional de la capa de InGaN, y en sus características ópticas, y en las propiedades de conducción eléctrica de la unión. La novedosa técnica para crecer estas estructuras fue recientemente documentada [1], al igual que lo han sido los hallazgos realizados en estos materiales, gracias en parte a nuestras propias investigaciones [2, 3, 4, 5].

## 1. SUMMARY

Thanks to the continuous improvements and discoveries of new, useful semiconductors, for many devices (lasers, photovoltaic solar cells, electronic components for radar, LEDs...), the semiconductor industry has been growing since the transistor was discovered in the middle of the 20th century.

Up to now, from the point of view of optoelectronics, the group of materials known as III-V compound semiconductors (composed by the combination of atomic elements species from the groups III and V of the periodic table) has been studied in depth, as they show huge capacities of emission or detection in a wide region of the electromagnetic spectrum inside or nearby the range of energies related to light: from ultraviolet (GaN, AlN) to infrared (InN, GaAs), including the visible (GaP, AlP).

The possibility to create ternary or even quaternary alloys out of these binary compounds contributes to the discovery of potentially new materials. Indium gallium nitride or InGaN, which is a ternary III-N compound, can be remarked as a promising candidate for the improvement of multijunction photovoltaic solar cells and emission sources operative between the violet and the red, as a function of the alloy composition, making possible even green monochromatic light emitters in these wavelengths which nowadays are not still optimized. This alloy is relatively easy to grow as an homogeneous single crystal on surfaces like sapphire with low or moderately high indium quantities, but several problems like chemical phase separation caused by local segregations of components, or generation of structural defects, appear when  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys with  $x > 0,25$  are attempted to be grown. This problem gets worse when direct growth of InGaN on silicon, which is the most used substrate at the semiconductor industry and its use would imply several technological advantages, is carried out, additionally to the previously commented problems, others are: a larger lattice mismatch between the crystals (so the bigger mechanical strains are involved during the manufacturing process), and that silicon is chemically reactive with the precursor elements of the nitrides at the temperatures often used during III-N growth, an issue which originates undesirables mixtures of components and extended high porosities, which are caused by atomic diffusion phenomena, within the interfaces to appear. Although there are some alternatives to improve the growth of InGaN on Si by reducing the quantities of these mentioned defects, they are at a high cost and the efficiency of the product as a semiconductor is drastically decreased. These facts make InGaN, considering its integration inside electronic devices, to be not still ready for its manufacturing and commercialization on a large scale.

In this work, a study based on Transmission Electron Microscopy (TEM) and other associated techniques of two InGaN/Si heterostructures is presented. This study is mainly focused on the characterizations of the interfaces at an atomic level, as well as the structural and chemical homogeneities of the InGaN layers, their optical characteristics and the electric conduction properties of the InGaN/Si junction. The novel technique used for the growth of these structures has been recently reported [1], as well as the discoveries found on these materials partially supported in our own investigations [2, 3, 4, 5].

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Materiales semiconductores y optoelectrónica

Atendiendo a sus propiedades eléctricas, los sólidos cristalinos pueden clasificarse en tres grandes grupos: conductores, semiconductores y aislantes. La teoría de bandas es la empleada para distinguir cada uno de estos tipos en cuanto a su estructura electrónica.

Esta teoría es una extensión de la teoría de orbitales moleculares: cuando se unen dos átomos mediante el aporte de un orbital atómico procedente de cada uno, aparecen dos nuevos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Considerando un cristal, donde existen millones de átomos muy cercanos entre sí y con un grado de orden de corto y largo alcance determinado, los numerosos orbitales moleculares presentes en la red (y, por ende, las localizaciones de los electrones) se solapan entre sí de tal manera que se obtiene un continuo de niveles de energía, es decir, forman una banda de energía. Al igual que se distinguen el HOMO y el LUMO cuando se habla de orbitales moleculares, aquí también pueden describirse las dos bandas de mayor energía por ser las más relevantes a la hora de explicar las propiedades eléctricas de un material:

- **Banda de valencia:** Contiene los electrones de valencia de los átomos de la red, es decir, los más alejados del núcleo. Es el rango de energías más elevado que ocupan los electrones del sólido.
- **Banda de conducción:** Son los niveles superiores a la banda de valencia. Está formada por aquellos electrones que han conseguido desvincularse de sus respectivos núcleos, lo cual les permite moverse libremente por la red. Estos electrones son los responsables de la conducción eléctrica, y puede modificarse su movimiento mediante aplicación de un campo eléctrico externo.

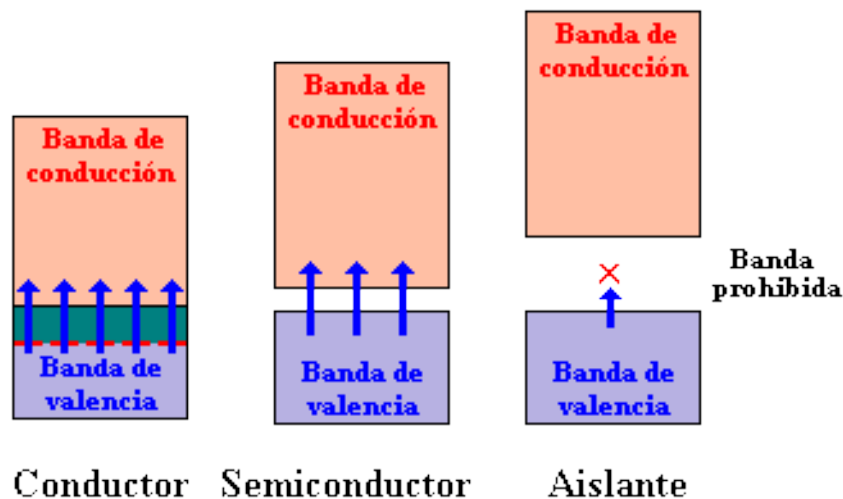
El grado de solapamiento entre estas bandas es el factor determinante para establecer el carácter eléctrico del material. Dentro del intervalo de niveles de energía posibles, existe una región prohibida, denominada *bandgap*, que es un rango energético que separa las dos bandas y donde no puede haber electrones. Todo electrón de la banda de valencia que alcance una energía superior al *bandgap* y que alcance el nivel de menor energía de la de conducción permitirá que el material conduzca la electricidad debido precisamente a ese fenómeno. La figura 1, mostrada a continuación, permite entender fácilmente la diferencia entre los tres tipos de materiales enunciados al comienzo.

Así, es posible distinguir entre:

- **Conductores:** Tanto la banda de conducción como la banda de valencia están solapadas en un grado determinado entre sí, permitiendo así que los electrones se desvinculen con facilidad de los núcleos y den lugar a la conducción de electricidad por su facilidad de movimiento.
- **Aislantes:** En este caso, ambas bandas están separadas por un *bandgap* cuyo tamaño se relaciona directamente con la composición química del propio material. Los electrones son incapaces de

“saltar” a la banda de conducción debido a que el tránsito requiere que se aporte demasiada energía externa.

- **Semiconductores:** Se trata de un caso intermedio entre los anteriores; tienen un *bandgap* variable (entre 0,1 y 10 eV, según el material) que, en principio, hacen que el material sea aislante, pero este rango es relativamente tan estrecho en comparación al que presentan los aislantes que son capaces de conducir la electricidad si se aplica una diferencia de potencial externa que aporte suficiente energía a los electrones de valencia como para que “salten” a la banda de conducción.



**Figura 1:** Diagrama de bandas para materiales conductores, aislantes y semiconductores: la proximidad entre las dos bandas es clave para definir cualquier material desde el punto de vista de su comportamiento electrónico.

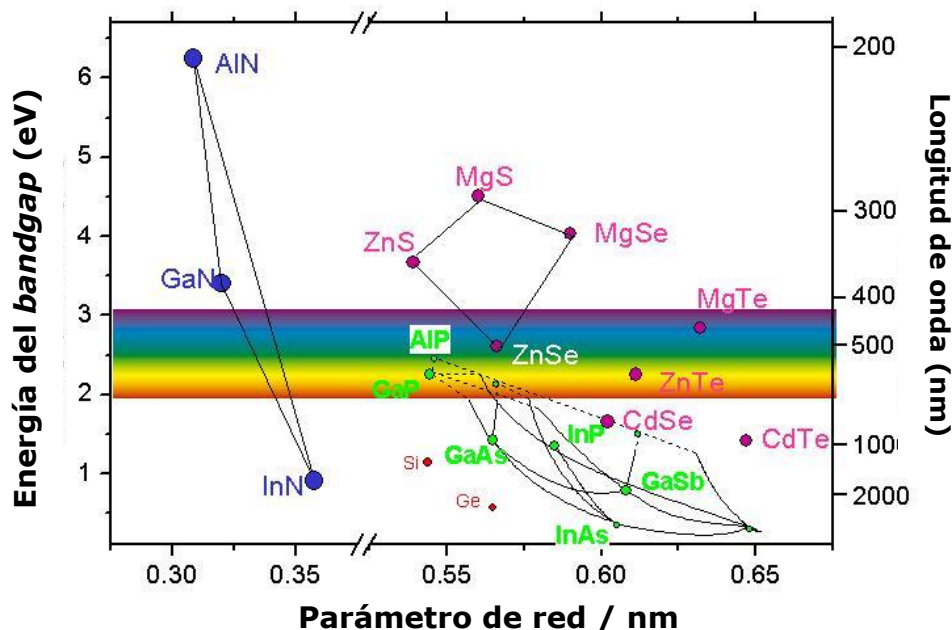
En el contexto de este trabajo, es oportuno hablar del fenómeno de la recombinación: cuando un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción, deja un hueco cargado positivamente en el lugar donde estaba inicialmente. Dicho hueco puede volverse a ocupar introduciendo un electrón de la banda de conducción, liberando en el proceso una cantidad de energía igual al *bandgap* existente entre ambas bandas. Esta energía se asocia a una onda electromagnética, por lo que el material será capaz de emitir radiación si ocurriese este fenómeno, dotándolo de valor en el campo de la optoelectrónica, que no es más que la conexión entre sistemas ópticos y sistemas electrónicos y la aplicación de los mismos a componentes que funcionan por interacciones con la luz. Asimismo, el material puede comportarse como un detector de fotones cuando incide sobre él uno con una energía igual al *bandgap*. Dicho comportamiento es la base de los materiales constituyentes de las celdas solares u otros detectores.

El propio *bandgap* puede ser de dos tipos: directo (el visto anteriormente) o indirecto (el salto requiere aun más aporte energético externo debido al desalineamiento entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, reduciendo la eficiencia óptica del semiconductor). En optoelectrónica, por tanto, lo más frecuente es buscar y emplear como material activo semiconductores con *bandgap* directo, propiedad que no cumplen materiales como el silicio.

Si bien existen materiales que son semiconductores por naturaleza (semiconductores intrínsecos) normalmente se consiguen mejores resultados en sus propiedades eléctricas cuando se introducen trazas de elementos que no forman parte de su estructura cristalina (dopado) dando lugar a semiconductores extrínsecos que pueden tener un exceso de carga electrónica (semiconductor tipo n) o un exceso de huecos (semiconductor tipo p) favoreciendo la recombinación en cualquier caso.

Desde hace algún tiempo, ya no se ha progresado en el desarrollo de sólidos elementales como el Si o el Ge, que son los primeros semiconductores utilizados en dispositivos desde hace varias décadas, debido a que presentan múltiples limitaciones. Pese a todo, el silicio sigue siendo el semiconductor más empleado en multitud de dispositivos electrónicos, pero no deja de ser poco adecuado como material activo para las aplicaciones más avanzadas o en nichos de aplicación que están todavía por explotar. A mediados del siglo XX nacieron los compuestos y aleaciones semiconductores, formados por combinaciones de hasta cinco elementos diferentes, pero complementarios entre sí. Éste es el punto de partida para la creación de dispositivos clave en la optoelectrónica, como los diodos LED o los diodos láser, basados en uniones p-n presentes intrínsecamente o realizadas mediante dopaje en la estructura de estos materiales.

Los compuestos y aleaciones semiconductores son muy variados. Habitualmente se fabrican con elementos de grupos que difieran lo suficiente en electronegatividad. Así, existen semiconductores III-V (GaN, InP, AlN, AlAs...), II-VI (ZnS, MgO, CdSe, CdO...), IV-IV (SiC, silicio, diamante, grafeno) III-III-V (InGaN, AlGaN...) entre otras muchas posibilidades posibles entre los grupos II a VI de la tabla periódica. Muchas de estas familias de semiconductores vienen representadas en la figura 2, desde el punto de vista de su parámetro de red, su *bandgap* y su longitud de onda asociada al *bandgap*.



**Figura 2:** Relación entre parámetro reticular, *bandgap* y longitud de onda de emisión característica de varios semiconductores binarios. Las líneas representan posibles compuestos ternarios entre los que constituyen los binarios, indicados en los puntos.



Actualmente, los compuestos semiconductores son un buen punto de partida para la mejora de cualquier dispositivo que contenga componentes electrónicos, gracias a que existen múltiples opciones a elegir y dispuestas a lo largo de gran parte del espectro electromagnético, como se observa en la figura anterior. Dentro del rango entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano se encuentran el GaN y el InN, y su aleación ternaria, el InGaN, como intermedio de interés en el presente trabajo.

## 2.2. Semiconductores III-N

Como su propio nombre indica, son las aleaciones de semiconductores III-V consistentes en nitruros del grupo III. Existen dos tipos de nitruros: los “diluidos” (menos de un 5% de nitrógeno en peso) y los “duros” (50% átomos de nitrógeno, 50% átomos de elementos del grupo III) siendo estos últimos los semiconductores III-N propiamente dichos. Además de en su composición, se diferencian por su comportamiento óptico. Por ejemplo, en los nitruros “diluidos”, gracias a que se reduce el *bandgap* cuando el nitrógeno, de bajo radio atómico, se introduce en la estructura del semiconductor, ésta se distorsiona y se produce una mejora en las características ópticas [6]. Como ya se mencionó tanto previamente como al pie de la figura 2, existen muchas posibilidades diferentes en cuanto a la fabricación de semiconductores III-N “duros” por las múltiples aleaciones ternarias o cuaternarias que pueden fabricarse del AlN, GaN y el InN. Esto permite también controlar el *bandgap*, y por ende, la longitud de onda a la que serán activos los materiales, posibilitando su uso en la mejora de la optoelectrónica de dispositivos como láseres, radares o receptores inalámbricos [7].

De entre todos los compuestos y aleaciones mencionados hasta el momento, se van a destacar tres por su importancia tecnológica actual, y por su implicación en el presente trabajo: el InN, el GaN y el InGaN como aleación intermedia entre las dos primeras y de la que se hablará en un apartado independiente.

- **Nitruro de indio, InN:** Presenta actividad en la región del infrarrojo, y como el electrón tiene una baja masa efectiva en su interior, adquiere una elevada movilidad electrónica entre otras propiedades [8,9] que lo hacen un buen candidato para muchos dispositivos e instrumentos de electrónica de alta potencia o de alta frecuencia. Por contra, todavía es térmicamente inestable respecto a sus procesos de fabricación y difícil de crecer epitaxialmente a gran escala sin que aparezcan defectos estructurales extensos, tales como dislocaciones de propagación, muy típicas en estos materiales [10].
- **Nitruro de galio, GaN:** A diferencia del anterior, su actividad optoelectrónica se centra en la región del ultravioleta cercano y el azul. Por sus notables características (buen semiconductor, químicamente estable, dureza elevada...) los dispositivos basados en esta aleación como sustrato o material activo están suponiendo un sustituto viable del silicio en diversas aplicaciones de la electrónica y no ha dejado de crecer su uso desde el impulso que tuvo su investigación a principios de los años 90 del pasado siglo gracias a los trabajos de Shuji Nakamura, inventor de los emisores

LED (de *Light Emission Diode*) [11, 12]. Si bien habitualmente presenta también una elevada densidad de defectos estructurales cuando se crece, su eficiencia optoelectrónica apenas se ve mermada, aumentando su interés industrial y siendo hoy día una realidad en todo tipo de aparatos (Blu Ray, semáforos, faros de coche, iluminación de hogar, láseres, etc.).

En general, fabricar dispositivos basados en nitruros del grupo III conlleva actualmente una serie de inconvenientes, algunos de los cuales ya se han mencionado en los anteriores párrafos. El principal problema a enfrentar es la falta de un sustrato adecuado (esto es, de composición y constante reticular similares a la del propio material a depositar) donde puedan crecerse estas aleaciones sin que surjan demasiados defectos estructurales como consecuencia de las tensiones y deformaciones asociadas a los desajustes reticulares y químicos, y los diferentes coeficientes de expansión térmica entre ambas fases.

El silicio, sustrato por excelencia para el crecimiento de materiales semiconductores, puede emplearse [13, 14], pero considerando el caso del GaN, actualmente la mejor opción es el zafiro [15, 16, 17] ya que las diferencias en parámetros de red y conductividad térmica entre GaN y Si es excesiva (en torno al 17%) y comúnmente se obtienen heteroepitaxias con alta densidad de defectos y tensiones, lo que conlleva que se produzcan peores propiedades optoelectrónicas [18].

Desde un punto de vista cristalográfico, los compuestos III-N se caracterizan por presentar una estructura cristalina de tipo wurtzita, que equivale a una red hexagonal compacta o HCP. Es posible obtener para estos compuestos una red cúbica centrada en las caras o FCC (estructura tipo cimbenda), pero termodinámicamente está muy poco favorecida.

### **2.3. El InGaN como semiconductor y su problemática**

Como se observa en la figura 2, las aleaciones ternarias entre el InN y el GaN pueden presentar actividad optoelectrónica en todo el espectro visible y partes del infrarrojo y ultravioleta, haciéndolas especialmente atractivas desde el punto de vista ingenieril. En general, estas aleaciones  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  presentan un gran potencial para mejorar LEDs y láseres de diodo en las regiones del azul y cercanías del verde [19, 20] así como celdas solares de multiunión o tándem, y otros instrumentos fotónicos [21, 22, 23, 24, 25, 26].

Al igual que ocurre con los nitruros binarios, no es posible obtener fácilmente esta aleación como cristal monofásico en general, y en concreto sobre silicio, por diferentes razones y con los siguientes matices:

- Es muy difícil mezclar homogéneamente In y Ga con N, porque la temperatura de crecimiento del GaN es muy diferente de la del InN y también difieren considerablemente en su miscibilidad a nivel termodinámico [19]. Se ha conseguido crecer, pero normalmente no con composiciones homogéneas [27, 28].

- Existe un elevado desajuste reticular entre ambas redes (InGaN y Si, más a medida que aumente la cantidad de In en el InGaN), haciendo difícil la introducción de indio en alta proporción sin que aparezca una elevada densidad de defectos durante el crecimiento del InGaN sobre el Si [29].
- También se ha observado que ocurre la generación espontánea de una película fina superficial de  $\text{SiN}_x$  cuando se expone el sustrato de Si, debidamente preparado, al nitrógeno gaseoso en un rango concreto de temperaturas. Este fenómeno puede aprovecharse para evitar el problema de reactividad química del sustrato, que no debería jugar ningún papel en las reacciones químicas durante la deposición del InGaN, porque ya se ha comprobado que se puede evitar este problema empleando algunos compuestos intermedios en la intercara, que actúen como barreras selladoras del Si en cuanto a su posible difusión antes de depositar el nitruro durante el proceso: AlN, AlAs, GaAs o SiC [29, 30].

Pese a todos los inconvenientes señalados, el InGaN con baja cantidad de In es hoy día un material protagonista en LEDs y láseres, y en otros rangos de composiciones es potencialmente útil para la mejora de dos dispositivos de muy gran interés tecnológico:

- **Emisores LED en la zona del verde:** A la hora de generar luz blanca, lo habitual durante la fabricación del dispositivo es encapsular un material semiconductor que emita en el azul (como el GaN puro [11]) junto con un gas fosforado que se excita con esta emisión azul; el resultado es una emisión blanca muy intensa, aunque muy poco monocromática. En este sentido, lo ideal sería crear un LED que emitiese directamente en el verde, que combinado junto con otros dos, ya optimizados, de color azul y de color rojo, permitirán la emisión de una luz de mejor calidad y de cualquier color aprovechable para la tecnología RGB. El InGaN con alto contenido en indio parece ser un buen candidato para lograr fuentes verdes [31]: hay una necesidad evidente en encontrar un material para este nicho conocido como “green gap” [32].
- **Celdas solares fotovoltaicas *multi-junction*:** Parece que el InGaN con aproximadamente un 46% en InN es la opción más eficiente en cuanto a su utilidad para construir celdas solares tándem en las que el silicio es el material activo, ya que a esa composición coinciden la banda de valencia del Si y la banda de conducción del InGaN [21], lo que permitiría rendimientos superiores al 40% en celdas con triple unión.

En líneas generales, son dos los factores decisivos en el rendimiento de estos dispositivos: la densidad de defectos estructurales (que, sorprendentemente, no es un factor muy influyente en LEDs basados en GaN [33]) y las posiciones que ocupa el InGaN dentro del sistema. Ambos puntos están relacionados, ya que se ha observado que el uso de multicapas de InGaN en LEDs de GaN crecido en direcciones no polares da lugar a una densidad de defectos menor que en los casos donde se emplea zafiro como sustrato del dispositivo [34].

### 3. OBJETIVOS DEL TRABAJO Y MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO

El propósito del presente trabajo es la caracterización completa de dos muestras de InGaN que han sido crecidas directamente sobre silicio sin utilizar ninguna capa amortiguadora intermedia convencional que facilite este proceso, sin que ello suponga una disminución en el porcentaje de InN que se puede incorporar en el material ternario, lo que abre las puertas a un potencial avance en el rendimiento de futuros sistemas semiconductores útiles para celdas fotovoltaicas y otros dispositivos optoelectrónicos. Una de las tácticas innovadoras para conseguirlo consiste en la nitruración de la superficie del Si previamente a realizar el crecimiento del InGaN. Esto conecta con el **objetivo principal** del contexto del trabajo realizado: aportar a los encargados de la síntesis del material semiconductor en cuestión (capas de InGaN) información complementaria pero imprescindible para conseguir una mejora en la calidad conseguida para esta aleación ternaria desde el punto de vista de su homogeneidad a nivel de microestructura y de estructura cristalina; y de composición química invariante a nivel local y macroscópico. Se puede concluir tras las observaciones y hallazgos realizados que este objetivo se ha cumplido, habiéndose determinado parámetros de fabricación idóneos para estos materiales en rangos de trabajo que anteriormente se pensaban inadecuados.

Las técnicas empleadas tanto para el crecimiento de las muestras como para su caracterización estructural y composicional serán definidas en el siguiente apartado, incluyendo la metodología utilizada y necesaria para poder observar las muestras en el microscopio electrónico de transmisión, equipo que ha jugado un papel fundamental para la caracterización completa de las heteroestructuras.

Este trabajo es fruto de la colaboración entre el grupo de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz (CIM) y el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM), siendo esta segunda institución la que ha fabricado y aportado las muestras, que previamente fueron caracterizadas por otra serie de técnicas (SEM, HRXRD, PL) para poder partir de unos conocimientos preliminares de las mismas que permitirán un contraste de información imprescindible para confirmar que el material ha sido crecido de la forma esperada, así como determinar con mayor exactitud su composición química, factor clave para conocer su rango práctico de aplicación tecnológica.

La principal diferencia entre las dos muestras estudiadas se encontrará en las condiciones de fabricación, siendo de manera resumida la segunda muestra el producto de la optimización del crecimiento del material tras la experiencia conseguida tras la síntesis y estudio de la primera muestra. De una manera extendida, es oportuno señalar que tanto la primera muestra, como la segunda, forman parte de grupos de muestras más extensos y fueron seleccionados específicamente por los investigadores del ISOM para su estudio más profundo por TEM. En este sentido, los estudios realizados en el grupo CIM han sido trascendentales para realizar la ingeniería de estos sistemas InGaN/Si y finalmente conseguir un producto optimizado.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

En este apartado van a describirse tanto las técnicas experimentales empleadas durante la caracterización de ambas muestras como una serie de conceptos teóricos fundamentales asociados a las mismas.

### 4.1. Crecimiento de las muestras por PAMBE (Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy)

Las muestras suministradas por el ISOM se prepararon por esta técnica, epitaxia de haces moleculares asistida por plasma, basada en la generación de capas monocristalinas ultradelgadas y epitaxiales sobre substratos monocristalinos con precisión atómica, utilizando para ello varios haces moleculares que se proyectan hacia el substrato en el vacío que, al ionizarse en presencia de un plasma a alta temperatura, depositan el material buscado sobre la superficie del substrato, creciendo así una capa uniforme y de poco espesor. El crecimiento por esta técnica requiere un control muy estricto de las condiciones de trabajo, destacando cuatro aspectos:

- **La temperatura de crecimiento:** Debe controlarse con gran precisión en todo momento la temperatura para asegurar que el crecimiento del InGaN es homogéneo. En nuestros experimentos, el rango de temperaturas aplicado es de valores bajos o muy bajos (de 300 a 500 °C) en comparación con los que se utilizan habitualmente (más de 500 °C) para crecer materiales III-N [35, 36]. Antes de ello, la superficie del Si (111) se limpió de óxido nativo manteniendo el substrato evacuado a 850 °C durante 30 minutos, en todos los casos de las muestras que nos atañen. Tras el crecimiento del InGaN, las muestras se enfriaron hasta rápidamente hasta temperatura ambiente.
- **La presión de trabajo:** Es imprescindible operar a ultraalto vacío para que no aparezcan impurezas sobre el substrato y lograr un crecimiento óptimo del material de tipo epitaxial, algo que se consiguió con el uso de un equipo comercial MECA 2000 para crecimiento PAMBE.
- **El flujo y craqueo del N<sub>2</sub>:** El nitrógeno molecular es químicamente inerte, por lo que se hace necesario disociarlo a subespecies monoatómicas. En nuestros crecimientos se consigue hacer reactivo el N mediante una fuente que provoca un plasma mediante radio-frecuencias (RF) actuando a una potencia de 350 W. Para formar una nanocapa de SiN<sub>x</sub> antes de depositar la capa de InGaN, se aplica un flujo de 0,9 sccm (cm<sup>3</sup>/min estándar) durante 5 minutos a 850 °C.
- **El flujo de los otros elementos constituyentes (In y Ga):** Si bien no requieren la presencia de un plasma para formar el InGaN, tanto el indio como el galio, a la vez que el nitrógeno craqueado, deben introducirse a un flujo moderado durante el proceso para controlar el crecimiento a una temperatura concreta. En ambas muestras se depositó el InGaN durante 1 hora, usando flujos de In, Ga y N en átomos/cm<sup>2</sup>·s·10<sup>14</sup> de 0,8, 6,0 y 9,8 a 450 °C para la muestra A [2] y de 5,3, 5,2 y 1,3 a aproximadamente 320 °C para la muestra B [3].



**Figura 3:** Esquema de la estructura caracterizada. Únicamente carecerá de interés en este estudio la masa del volumen del sustrato sobre el que se crece el material por PAMBE ( oblea de silicio (111) comercial).

La estructura final que se esperaba en ambas muestras se recoge en la figura 3. Una gran ventaja del MBE es que se consigue un alto control sobre el flujo de los elementos constituyentes y el nitrógeno, lo que permite obtener epitaxias de buena calidad.

Es evidente que las estructuras conseguidas son heterogéneas (se distinguen varias fases). Se habla en estos casos de una heteroepitaxia o heteroestructura, donde se pueden indicar tres partes constituyentes: el sustrato sobre el que se da el crecimiento epitaxial de la muestra (Si (111)) la epicapa o capa de material crecido (InGaN) y una capa intermedia, denominada habitualmente como amortiguadora o *buffer*, necesaria para reducir el desajuste reticular entre sustrato y material, y por ende, minimizar la aparición de defectos estructurales. No obstante, el uso de la capa de SiN<sub>x</sub> constituye una decisión de diseño novedosa y aunque no se ha emplazado para que cumpla función amortiguadora alguna, sí produce un efecto de sellado. Es precisamente el hecho de no tener capa *buffer* intermedia lo que caracteriza a estas muestras y lo que supone la mayor novedad al respecto para su utilidad tecnológica.

Si bien las técnicas empleadas son idénticas para las dos muestras estudiadas, es preciso señalar que el crecimiento de ambas fue llevado a cabo por el ISOM, mientras que la preparación de las mismas para la caracterización estructural y química, descrita en el siguiente apartado, se desarrolló en las dependencias de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la Universidad de Cádiz (UCA). De las especificaciones concretas tras su fabricación se hablará en sus respectivos apartados en la sección de resultados (puntos 5.1.1. para la muestra A y 5.2.1. para la muestra B).

#### **4.2. Preparación de muestras TEM y maquinaria de preparación**

Para caracterizar estructuralmente una muestra de un semiconductor o cualquier otro material sólido a escala micro o nanoscópica, es imprescindible someterla a diferentes tratamientos para poder estudiar el material en el microscopio electrónico. Tanto la microscopía electrónica como todas sus subtécnicas

dependen siempre de las propiedades físicas que definen a la partícula empleada para la exploración de la muestra, que en el caso que nos ocupa es el electrón. Dentro de las modalidades de trabajo en microscopía electrónica, pueden definirse dos tipos básicos en función del tipo de interacción electrón-muestra:

**Scanning Electron Microscopy (SEM):** La imagen obtenida en la microscopía electrónica de barrido (SEM) será la formada por los electrones que “reboten” sobre la superficie de la muestra (electrones retrodispersados y secundarios). Esta modalidad permite visualizar la morfología superficial de un material con resoluciones superiores a las que se consiguen con el microscopio óptico (hasta 0,1 nm) sin necesidad de preparar la muestra tan concienzudamente como la que se requeriría usar para TEM. La sonda o fuente del haz de electrones ha de ser móvil para recorrer la superficie en un movimiento sistemático de barrido.

**Transmission Electron Microscopy (TEM):** En este caso, serán los electrones que atraviesen la muestra (haz transmitido) los que darán la imagen observable de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los electrones utilizados en este tipo de microscopio alcanzan velocidades superiores, lo que permite a su vez resoluciones mucho mayores que en SEM, pudiendo superar los nanómetros y alcanzar a apreciar las columnas de átomos constituyentes del material cristalino. Su configuración permite el uso de diferentes complementos en el montaje técnico, capaces de ofrecer mucha información adicional, como se expondrá en los siguientes apartados. En esta modalidad, la sonda permanece fija, mientras que el portamuestras puede inclinarse y girarse dentro de unos márgenes para poder reorientar las muestras preparadas hasta electrón-transparencia.

En este sentido, como se ha mencionado al inicio del presente apartado, la muestra de material ha de ser preparada previamente al estudio por TEM. Esto implica, básicamente, reducir su espesor hasta el punto de permitir que los electrones puedan atravesar el sólido por completo, siendo el mínimo requerido de 1  $\mu\text{m}$  (condición para electrón-transparencia). Según el tipo de muestra, la metodología de preparación cambia considerablemente, siendo la descrita en el presente trabajo una adaptación de un procedimiento rápido y sencillo diseñado para muestras de capas de semiconductores [37] dispuestas sobre sustratos de toda índole.

La metodología a continuación descrita se aplica por igual a las dos disposiciones principales en las que se prepararon las muestras:

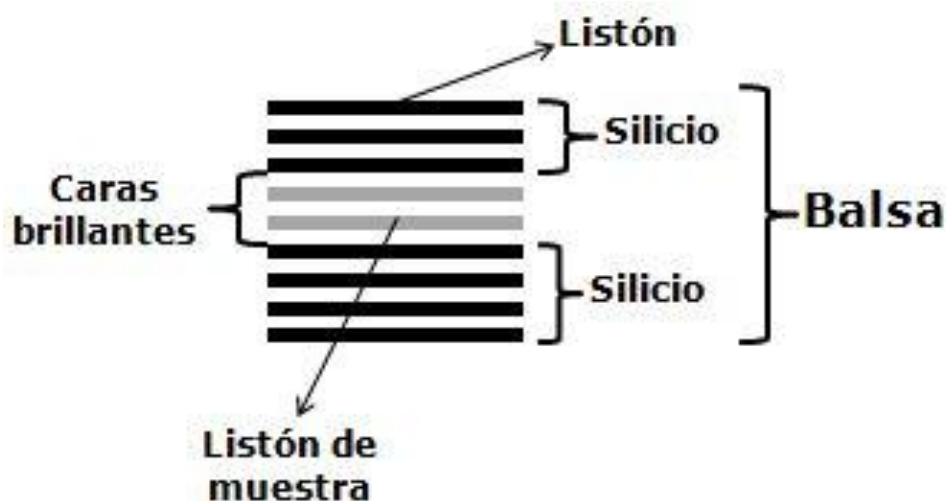
**XTEM (Cross-Section):** La idea de esta disposición en sección transversal (XTEM) es obtener una muestra donde la red cristalina, en la dirección paralela al plano de crecimiento del material, sea observable al microscopio. La imagen resultante será, por tanto, asociable a un corte transversal donde se verán secuencialmente las distintas secciones de la muestra (epicapa, intercapa y sustrato) que permitirá, a su vez, determinar las constantes reticulares del material. En el caso del InGaN, de estructura hexagonal, esta disposición permite calcular los parámetros  $a$  y  $c$  del monocristal si es que

hubiese crecido sobre el plano (0001), hexagonal wurtzita, o en el (111), cúbico cinc-blenda, ambos de simetría de orden 6.

**PVTEM (*Planar-View*):** Es una preparación en visión planar (PVTEM) donde se observa la estructura del material en la dirección perpendicular al plano cristalográfico de crecimiento. Para el InGaN crecido en la dirección polar, por tanto, la imagen devuelta por el microscopio sería una vista “cenital” de su estructura donde podría determinarse únicamente el parámetro reticular  $a$ , correspondiente a la base del prisma hexagonal (ya que el eje  $c$ , la altura de dicho prisma, es justamente paralelo a la dirección de crecimiento, ahora perpendicular al plano de visión). Es un complemento para caracterizar la estructura, al permitir una mejor identificación de defectos estructurales desde otra orientación.

Seguidamente, se van a resumir las etapas en que se divide la preparación de una muestra para hacerla electrón-transparente y así poder observarla al microscopio electrónico:

**Preparación de las balsas:** Las balsas son porciones apiladas y pegadas de fragmentos rectangulares de muestra y silicio (listones) que se obtienen por clivaje (ruptura a presión por la dirección que sea más fácil) o corte. Tras conseguir dos de estos listones de la muestra de interés, se hace lo propio con listones extraídos de obleas de silicio, hasta disponer de seis o siete fragmentos adicionales que servirán de soporte para la muestra. Se limpian todos los trozos con acetona y etanol, se secan y se pegan con un adhesivo adecuado de forma que las dos caras activas del material a estudiar se hallen enfrentadas una respecto de la otra, quedando el silicio alrededor de ellas como se muestra en la figura 4, constituyendo el conjunto la balsa propiamente dicha. Es claro que esta etapa es propia de la preparación por XTEM, dado que es la que permitirá observar cortes transversales de la muestra. La muestra de PVTEM comienza a prepararse desde la siguiente etapa del proceso, descrita a continuación.



**Figura 4:** Montaje final de la balsa de listones de muestras para XTEM soportadas sobre silicio. Las aquí denominadas caras brillantes son las que contienen el material a estudiar en una preparación de XTEM.



**Desbaste mecánico y pulido:** El siguiente paso es reducir el espesor de las balsas, utilizando para ello una serie de lijas con tamaño de partícula cada vez menor. Para controlar con precisión este proceso y manipular la muestra con más facilidad, se utiliza un aparato denominado *Disc-Grinder* modelo 623 de Gatan™ donde se introduce la pieza a adelgazar. El *Disc-Grinder* está dotado de una rueda que gira y avanza con control micrométrico que permite saber cuánta muestra se está desbastando en todo momento con el utensilio. Procurando limpiar con agua entre el paso de una lija a otra, hay que adelgazar las balsas hasta que tenga unos 500  $\mu\text{m}$  de espesor, momento en el que se extrae del *Disc-Grinder* con unas pinzas (de aquí en adelante la muestra es demasiado frágil para ser manipulada con las manos) y se lleva a una cortadora de ultrasonidos que cortará una sección circular de 3 mm de diámetro (el mismo que tendrá el portamuestras del microscopio electrónico) y se vuelve a lijar hasta unos 100  $\mu\text{m}$ . En el caso de la preparación PVTEM, se corta directamente un cilindro de la muestra de 3 mm de diámetro, se pega al portamuestra por la cara activa y se lija hasta unos 70  $\mu\text{m}$ , luego se procede como se indica en el siguiente párrafo, pero trabajado por la cara no activa.

El siguiente paso es crear una zona cóncava a la superficie en una de las caras de la muestra (o en las dos, lo que no es el caso del presente estudio) mediante el *Dimple-Grinder*, un aparato que permite controlar con gran precisión el espesor desbastado, llegando en este caso a los 15  $\mu\text{m}$  como máximo en el valle que forma. Hecho esto, se coloca una rejilla anular de cobre, molibdeno o titanio que deja descubierta la zona central de la muestra para mejorar el soporte que ya de por sí aporta el silicio.

**Adelgazamiento iónico (*Ion-milling*):** Finalmente, se podrá conseguir la electrón-transparencia de la muestra atacando la zona más delgada de la misma con haces de iones  $\text{Ar}^+$  orientados un ángulo previamente determinado por el propio valle y que se encargarán de erosionar la muestra. El resultado del proceso es un orificio que tendrá a su alrededor una zona donde el espesor puede llegar a ser, como mínimo, de 10 nm, suficiente para que los electrones sean capaces de atravesarla y, por ende, permitirán su observación al microscopio. Esta zona se denomina la playa de la muestra TEM.

### 4.3. Técnicas de caracterización

Seguidamente, se definirán las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras estudiadas, tanto a nivel estructural (cristalografía, defectos, intercaras...) como de composición química (análisis elementales y contraste de peso atómico efectivo).

#### 4.3.1 Técnicas derivadas del TEM

La microscopía TEM, como ya se comentó en el anterior apartado, se basa en el análisis de los electrones transmitidos cuando interactúan con la muestra. Esta interacción puede aprovecharse tanto para la caracterización estructural como para la química empleando las subtécnicas adecuadas para cada fin.

#### 4.3.1.1 Conventional Transmission Electron Microscopy (CTEM)

Es la microscopía TEM convencional propiamente dicha, por lo que la imagen observable será debida única y exclusivamente al haz de electrones que ha sido transmitido cuando atraviesa la muestra. En general, se pueden seleccionar los haces de interés (no dispersados, o dispersados elástica e inelásticamente) en todo momento empleando las aperturas de condensadora, de área seleccionada o de objetivo (diafragmas de los que dispone el microscopio), lo que permite a su vez trabajar bajo diferentes modalidades que darán lugar a imágenes cuya información será más o menos detallada según su interés:

**Contraste de difracción (Diffraction Contrast, DC):** La imagen se forma seleccionando aquellos haces difractados que se asocien a una misma familia concreta de planos cristalográficos.

**Condición de campo brillante (Bright Field, BF):** Para lograrla, la muestra se orienta respecto al haz de electrones de forma que solamente pasan por la apertura del microscopio aquellos electrones que no se han desviado de su trayectoria (haz transmitido) cuando la iluminación del diagrama de la difracción sea simétrica respecto a dicho haz. El resultado es una imagen con fondos claros y contrastes oscuros, representativos de la ausencia de orden en la estructura en esa dirección, es decir, de la presencia de defectos estructurales, intercaras, etc..

**Condición de campo oscuro (Dark Field, DF):** Es una variante de la anterior donde se seleccionará uno de los haces difractados. Esto da lugar a un contraste invertido en la imagen que permite discernir mejor las imperfecciones, ahora de un color claro, sobre un fondo oscuro.

**Condición de doble haz (2-Beams, 2B):** Aquí se inclinará la muestra hasta observar solamente dos haces intensos (el transmitido y uno difractado asociado a una familia de planos de interés). Es una variante de DF y BF que permite conseguir imágenes más nítidas donde serán apreciables los defectos cristalinos, especialmente las dislocaciones de propagación típicas de los semiconductores III-N. Estas imágenes se denominan “de contraste de difracción” (DC, Diffraction Contrast).

#### 4.3.1.2 Scanning-Transmission Electronic Microscopy (STEM)

Es una modalidad del TEM donde el haz procedente de la sonda puede concentrarse en un punto de la muestra electrón-transparente, lo que permite que, gracias a que la sonda es ahora móvil, realizar barridos como en un SEM y, por tanto, estudiar haces distintos al transmitido a resoluciones superiores. Dentro de este modo de trabajo se encuentran varias técnicas avanzadas relacionadas con TEM de gran valor, que permiten un análisis químico a escala nanométrica, de las que se mencionarán y comentarán dos de ellas a continuación.

#### **4.3.1.2.1 Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)**

Esta técnica se basa en la interacción inelástica (esto es, con pérdida de energía) de los electrones del haz con los existentes en los átomos constituyentes del material. Si la energía transferida a esos electrones es lo suficientemente elevada, uno de los electrones más cercanos al núcleo será “expulsado” del átomo, dejando un hueco que será rápidamente ocupado por uno de los electrones localizados en un nivel energético superior, como los de valencia. El resultado de esta ocupación será la emisión de un cuanto de rayos X que será característico del elemento al que pertenece ese electrón. Esta radiación podrá ser recogida dentro del microscopio empleando un detector adecuado, que será capaz de transformarla en un espectro de energía dispersiva de rayos X, o EDX, donde podrán identificarse los elementos constituyentes de la región donde esté incidiendo la sonda STEM. No es una técnica exclusiva del modo STEM, puede realizarse en modo TEM a cambio de perder cierta resolución espacial.

#### **4.3.1.2.2 High Angle Annular Dark Field imaging (HAADF)**

Dado que la sonda no funciona de la misma forma que la empleada en TEM (en STEM se trata de un haz convergente, mientras que en TEM se trata de un haz paralelo) y que ahora barre la superficie de la muestra, el mecanismo de formación de imágenes cambia. Si se trabaja en condición de campo oscuro (haz difractado) y se emplean los detectores adecuados, la imagen obtenida será debida única y exclusivamente a los electrones que hayan sido dispersados en la muestra un ángulo lo suficientemente elevado (entre 50 y 200 milirradiantes). El interés principal de esto, demostrable matemáticamente [38, 39], es que la imagen de HAADF resultante presentará un contraste aproximadamente proporcional al cuadrado del peso molecular, permitiendo así obtener información de tipo cualitativo acerca de la composición química de la muestra en estudio.

#### **4.3.1.3 Selected Area Electron Diffraction (SAED)**

Configurando el sistema óptico del microscopio TEM adecuadamente, se puede conseguir visualizar en la pantalla un diagrama de difracción de los electrones que están interaccionando con la muestra, lo que dará lugar a una serie de puntos (correspondientes a haces difractados) distribuidos de una forma concreta en torno a uno central más intenso (haz transmitido). El origen de estos patrones viene dado por el cumplimiento de la ley de Bragg, una relación matemática que establece la condición que tienen que cumplir la interacción entre los electrones de un haz y los átomos de un plano cristalino concreto para que la interferencia sea constructiva (y, por ende, se observe el correspondiente punto en el diagrama de difracción). Si se utiliza una apertura óptica que hace que se recopile la señal proveniente de una región aislada de la zona electrón-transparente, se obtendrá un diagrama de difracción de área seleccionada (SAED) cuya adecuada interpretación permitirá recabar información estructural a nivel local del material en observación, incluyendo sus constantes reticulares, relación con otras fases cristalinas, simetría, defectos estructurales, etcétera.

#### **4.3.1.4 High Resolution Electron Microscopy (HRTEM)**

Esta variante del TEM, habitualmente llamada PC (Phase Contrast) se emplea seleccionando varios haces. El resultado es una imagen de contrastes con distintas intensidades, debida a las múltiples interferencias entre los haces empleados para su creación. Es una técnica que actualmente puede alcanzar las centésimas de nanómetro en resolución, lo que permite observar las columnas de átomos del material en estudio, y por ende, posibilita la caracterización estructural a nivel atómico. Por contra, la imagen es muy sensible a muchos factores (orientación de la muestra, espesor, las lentes del microscopio...) y debe utilizarse con cierta prudencia en este sentido.

#### **4.3.2 Otras técnicas: XRD (X-Ray Diffraction), HRXRD (High Resolution X-Ray Diffraction), PL (Photoluminescence)**

Finalmente, se dedicarán algunas líneas a tres técnicas de caracterización que también fueron llevadas a cabo por nuestros colaboradores del instituto ISOM-UPM y que son fundamentales para la extracción de resultados complementarios y para la discusión del conjunto de los resultados obtenidos en el estudio.

**Difracción de Rayos X (XRD):** Se basa en el registro de un gráfico, denominado difractograma, donde se recogen aquellos ángulos de incidencia de un haz de rayos X generado desde una fuente externa para los cuales se cumple la ley de Bragg cuando interacciona con una muestra sólida, que en el difractograma se traducen como picos cuya intensidad será directamente proporcional al carácter cristalino de la muestra. Esta técnica permite definir las constantes cristalográficas de un cristal y su cristalinidad, además de poder cuantificar las fases presentes y la composición global del sistema.

**Difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD):** Es una variante del XRD convencional donde se emplea una fuente monocromática de rayos X, lo que permite un estudio más preciso de un cristal.

**Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL):** Esta técnica, como su nombre indica, se basa en la fotoluminiscencia que presentan ciertos sólidos, que es el fenómeno por el cual se produce la emisión de radiación visible cuando un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco de la banda de valencia. De esta forma, se puede registrar el espectro de fotoluminiscencia de un material concreto si se hace incidir un haz de radiación procedente de una fuente (como un láser). Allá donde se observe un máximo de intensidad lumínica, se podrá saber a qué longitud de onda presentará el material en estudio actividad optoelectrónica fuerte, siendo la de mayor interés para este trabajo la situada en torno al verde (aproximadamente 590 nm).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Resultados del estudio de la muestra A

A continuación, se exponen y discuten los resultados de la caracterización llevada a cabo sobre la muestra A aportada por los colaboradores del ISOM. Es preciso señalar que la metodología descrita en el siguiente apartado, difiere principalmente respecto a la utilizada para la muestra B en los parámetros de trabajo aplicados durante el proceso de crecimiento, y notoriamente en la heteroestructura final obtenida, por lo que puede decirse que el segundo estudio que se presentará en el apartado 5.2 está dedicado a una versión optimizada de la primera muestra, que se realizó posteriormente de forma mejorada gracias a la información reportada en el primer estudio. En ambos casos, se han analizado las muestras de mejor calidad y más representativas de dos grupos amplios de muestras fabricadas.

#### 5.1.1 Aspectos sobre la fabricación de la muestra A

Esta primera muestra de InGaN sobre Si (111) fue crecida por PAMBE en un sistema MECA 2000 equipado con una fuente activa de radiofrecuencias de plasma de nitrógeno. Tras cargarlo en la cámara de crecimiento, el substrato fue calentado a 800 °C para eliminar todo el óxido superficial residual (nativo) y luego fue llevado a 850 °C durante 20 minutos, transcurridos los cuales fue expuesto a un flujo activo de nitrógeno para su nitruración a la misma temperatura durante 5 minutos con un caudal de N<sub>2</sub> de 0,9 sccm (cm<sup>3</sup>/min estándar) y una potencia de radiofrecuencias aplicada de 350 W. Tras enfriar hasta 450 °C, se llevó a cabo el crecimiento del InGaN, utilizando respectivamente para indio, galio y nitrógeno, flujos que permitieran un crecimiento de películas de los elementos puros de 1,5 nm/min, 6,0 nm/min y 9,8 nm/min, dando como resultado una velocidad de crecimiento del InGaN de 0,45 μm/h. Una vez preparada y recibida la muestra A en la UCA, el adelgazamiento hasta electrón-transparencia se llevó a cabo por lijado mecánico. El ataque iónico y el pulido se realizaron con un sistema de precisión GATAN de bajo voltaje. La estructura de apilamiento de materiales esperada es la mostrada anteriormente en la figura 3.

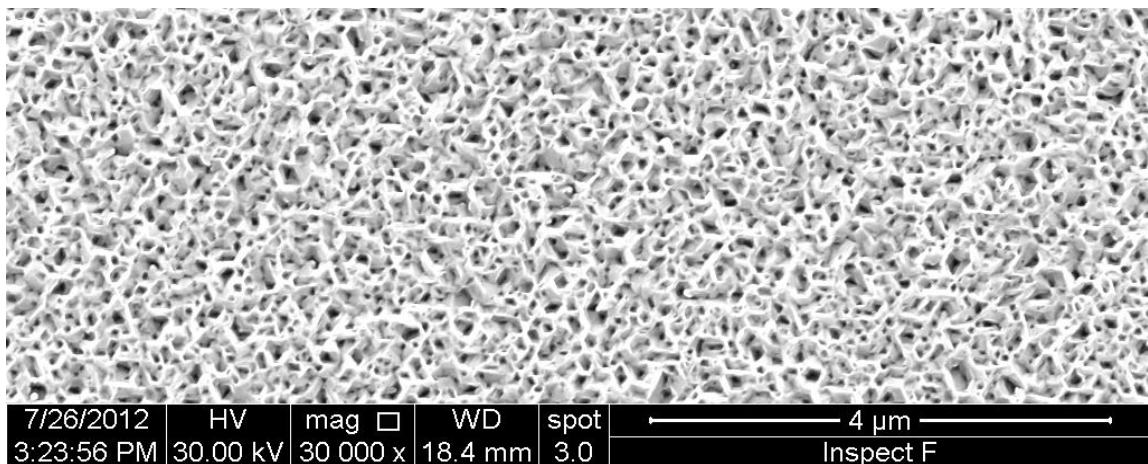
#### 5.1.2 Caracterización inicial: SEM, XRD, PL y curva I-V.

En este apartado se describen resultados preliminares sobre la estructura y propiedades de la muestra que son aportados por los fabricantes de las muestras, y aunque no han sido recopiladas por el autor de esta memoria, resultan ser complementarios y de cierto valor en el estudio. Los resultados detallados de la caracterización estructural y de la composición química propiamente realizados en la UCA se recogen en los puntos 5.1.3 y 5.1.4 de este capítulo.

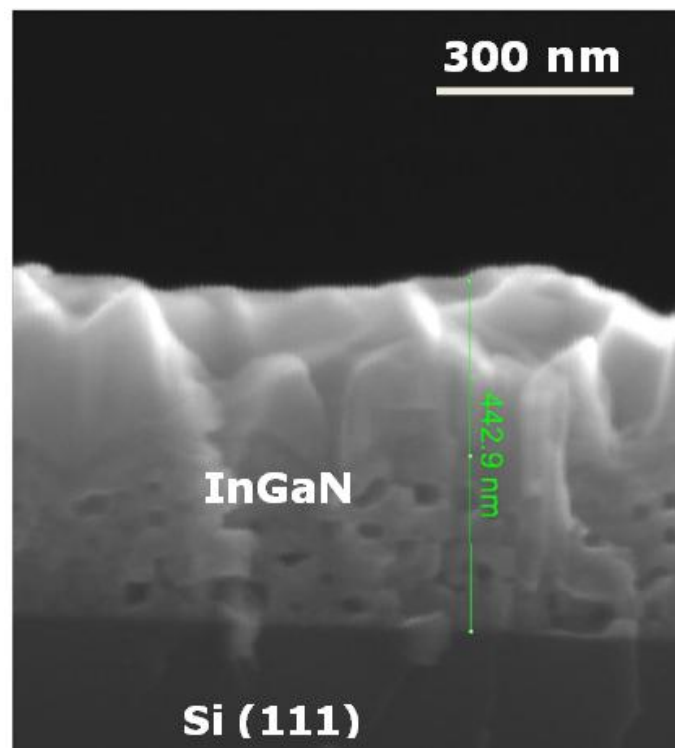
##### 5.1.2.1 Resultados SEM

Este estudio fue realizado para poder tener una idea aproximada de la morfología y estructura que desarrolla el InGaN crecido en la muestra, utilizando para ello un microscopio FEI inspect F50. En la

figura 4 se muestra una imagen obtenida mediante SEM en la que se puede advertir el aspecto que presenta la superficie de la capa de InGaN. Se observa la aparición de un entramado que en este contexto se ha denominado como “*nanowalls*” o “*nanonetwork*” (una especie de entramado reticular formado por paredes de InGaN) de espesor y altura a escalas nanométricas. Por su parte, en la figura 5 se aprecia con mayor detalle, en una micrografía que es la vista lateral de la anterior, que hay una separación abrupta entre la capa de InGaN y la capa intermedia de SiN<sub>x</sub>. Se estima en esta imagen que el espesor de la capa de InGaN es de unos 443 nm en esa zona de la muestra. No obstante, no queda muy claro con esta técnica si la estructura porosa de nanoparedes alcanza a toda o a gran parte de la región ocupada por el nitruro ternario de InGaN.



**Figura 4:** Vista frontal de la morfología superficial de la muestra A, identificada mediante microscopía SEM.



**Figura 5:** Micrografía SEM de la capa de InGaN obtenida, observada con vista de perfil y en la que se indica el espesor aproximado de la misma.

### 5.1.2.2 Resultados HRXRD

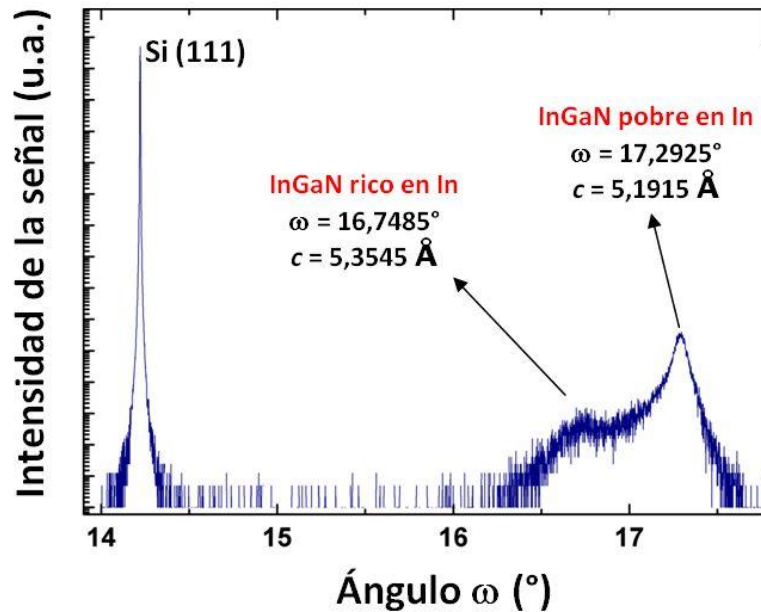
La figura 6 presenta un diagrama de difracción de rayos X de alta resolución donde se observan tres picos de interés: uno asignable a la familia de planos (111) del Si, otro menos intenso que por su posición se ha estimado que está relacionado con InGaN pobre en indio (menos de un 7% en InN) en el conjunto de la capa, señal para la que no se puede descartar el GaN puro, y una banda ancha asignable a InGaN rico en indio (aproximadamente con un 33% en InN). Las estimaciones de composición se realizan asumiendo que las capas de InGaN, dado su alto espesor, deben estar prácticamente relajadas de tensiones, por lo que si para cada pico se cuenta con una medida del parámetro reticular  $c$ , es fácil realizar el cálculo de  $x$  en  $\text{InGa}_x\text{N}_{1-x}$  mediante la aplicación de la ley de Vegard de la siguiente forma:

$$c = xc_0^{\text{InN}} + (1-x)c_0^{\text{GaN}}$$

Siendo  $c_0^{\text{GaN}}$  y  $c_0^{\text{InN}}$  valores bien conocidos [35]. Este cálculo se concretará con algo más de detalle en la sección 5.1.3.2.

Del diagrama mostrado en la figura 6 se extraen una serie de conclusiones acerca de la composición de la muestra en estudio:

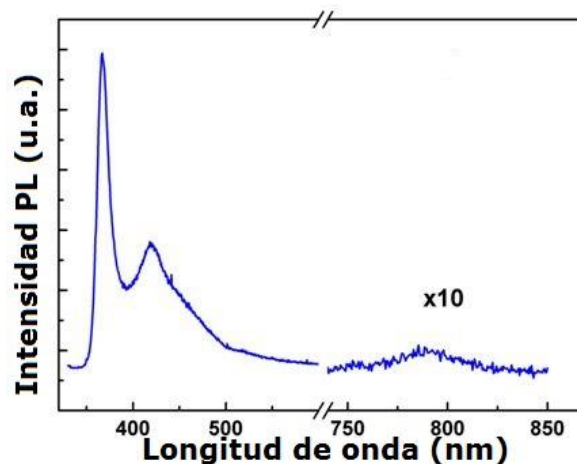
- Existe una base de Si (111) monocristalino, certificándose así que el InGaN se está creciendo sobre el sustrato deseado.
- No se observan picos asignables a la capa intermedia de  $\text{SiN}_x$  debido a que se trata de una capa tan delgada que potencialmente casi no contribuiría al conjunto de la difracción, quedando la duda de si es una región amorfa o policristalina, porque no sería posible detectarla por HRXRD aunque tuviese cierta cristalinidad. La solución a esta incertidumbre se expondrá en la sección 5.1.3.3 a través del análisis de los resultados obtenidos mediante HRTEM, por lo que fue aquí imprescindible la aportación de los equipos científicos de los SCCYT de la UCA.
- La aparición de dos señales asociables al InGaN permite distinguir entre dos regiones claramente distintas en cuanto al porcentaje de indio presente en cada una. Así, se puede apreciar que predomina el InGaN con baja proporción en indio, mientras que el InGaN rico en indio no resulta ser ni predominante ni de composición tan bien definida a la vista de su banda menos intensa y más ancha. Esto se deduce por el hecho de que el pico para el InGaN pobre en indio es alto, lo que implica que hay un mayor porcentaje de este tipo de InGaN, y por otra parte, el pico está bien definido, es decir, tiene un bajo FWHM (anchura a mitad de altura), indicativo de que el porcentaje de indio incorporado a este conjunto de material InGaN está mejor definido, lo mismo que su cristalinidad, mientras que en el caso del otro pico pasa justo lo contrario, se trata de una porción más heterogénea de la capa.



**Figura 6:** Diagrama de difracción de rayos X de alta resolución de la muestra A. Se incluye junto a la identificación de los picos de InGaN sus respectivos parámetros reticulares  $c$ , que serán comparados con los obtenidos mediante SAED en la sección 5.1.3.2.

### 5.1.2.3 Resultados PL

En la figura 7 se recoge la curva de fotoluminiscencia registrada para este material a temperatura ambiente, utilizando para ello un láser de He-Cd con emisión a 325 nm y de potencia de 23 mW, como medio de excitación, un tubo fotomultiplicador como detector y un monocromador doble como selector de longitudes de onda. El espectro se compone de dos picos relativamente estrechos a 368 y 420 nm, y otro pico mucho más ancho a 797 nm [40]. Los dos primeros picos corresponden a, respectivamente, las longitudes de onda de emisión del GaN y del InGaN pobre en indio (8%). El pico a 797 nm se relaciona con el InGaN rico en indio (41%). Probablemente la señal de fotoluminiscencia obtenida de este último sea tan débil por la existencia de menor cantidad proporcional de material y una mayor presencia de defectos estructurales, que de alguna manera, impiden la emisión de radiación electromagnética.



**Figura 7:** Curva de fotoluminiscencia del InGaN de la muestra A. Se hace evidente la diferencia en intensidades entre las señales observadas a menor y a mayor longitud de onda.



Utilizando la equivalencia entre longitud de onda y colores de la figura 2, se puede establecer que este material emite en el UV cercano (368 y 420 nm) y en el IR cercano (797 nm, mucho menos intenso). Por tanto, es de esperar que este material sea de especial interés para fotónica si se busca un emisor en la región visible en torno al azul y el violeta. La emisión a dichas longitudes de onda y a prácticamente cualquier otra del espectro visible se podría conseguir controlando de forma precisa la proporción de InN en el InGaN, como ya se fundamentó apoyándonos en la figura 2.

No obstante, es preciso indicar que uno de los objetivos de lo que se pretende conseguir por los fabricantes de este sistema Si/InGaN, además de un emisor basado en simplemente en el nitruro, es utilizar el conjunto o tándem de ambos materiales en celdas solares fotovoltaicas como un receptor de fotones en un amplio rango que permita obtener corriente eléctrica, ya que la curva de PL mostrada en la figura 7 revela un gran potencial de este material para la creación de células fotovoltaicas de alta eficiencia (con Si más InGaN con una fracción del InN del 40 al 50%) [2].

Por último, es de reseñar que para la muestra A se pudieron comprobar las características de conductividad eléctrica entre el Si y el InGaN [40], algo que es realmente importante para ciertas aplicaciones. En este sentido, el principal resultado que pudo extraerse es que el InGaN tiene un comportamiento perfectamente óhmico y con baja resistividad eléctrica, lo que se asocia a una conductividad eléctrica típica de un semiconductor tipo n.

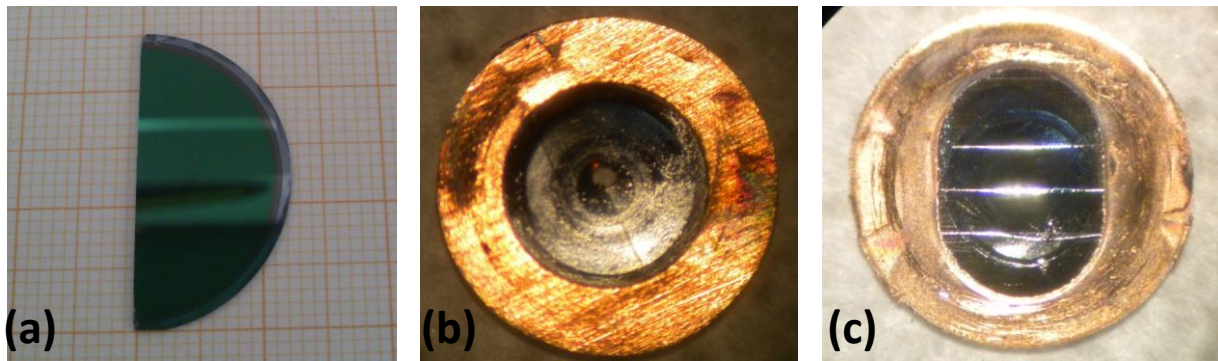
### **5.1.3 Caracterización estructural: CTEM, SAED, HRTEM**

Los siguientes subapartados se centran en estudiar con detalle los aspectos de la estructura atómica y microestructura de las preparaciones de TEM realizadas a la muestra A, empleando para ello tres técnicas con las que se identificarán de manera inequívoca las fases cristalinas presentes y sus relaciones cristalográficas, y las estructuras de defectos, espesores, ondulaciones superficiales, etcétera. La motivación de estos estudios y otros más basados en TEM son varias, queda comprobar el carácter cristalino de la intercapa de nitruro de silicio, e identificar la posición y distribución de las porciones de distinta composición de InGaN a lo largo de la capa, lo mismo que determinar con precisión el alcance de las nanoparedes o la mayor o menor compactación de las capas, cuestiones que todavía permanecen sin respuesta. Se emplearon varios intentos en la preparación de muestras TEM para el estudio, partiendo de media de oblea de 1 pulgada de diámetro, similar a la mostrada en la figura 8a, consiguiéndose finalmente dos preparaciones electrón-transparentes en disposición PVTEM (figura 8b) y una en disposición XTEM (figura 8c).

#### **5.1.3.1 Resultados CTEM**

Todas las técnicas que implican el uso del TEM o su variante STEM (SAED, CTEM, HAADF, HRTEM...) se aplicaron en los microscopios electrónicos JEOL 1200EX y JEOL-FEG 2011.

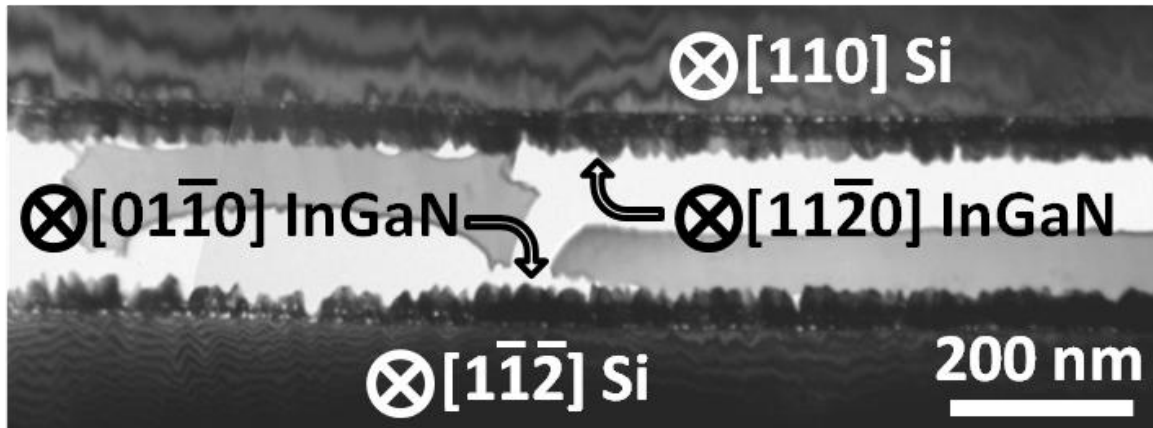
Primeramente, se muestran en las figuras 9 y 10 las imágenes de campo brillante (BF, Bright Field) tomadas en los ejes de zona  $[01\bar{1}0]$  y  $[11\bar{2}0]$  del InGaN de la preparación XTEM, donde pueden distinguirse las tres capas constituyentes del sistema bajo estudio y sus espesores. El eje de zona es una dirección cristalográfica principal perpendicular a un plano cristalográfico. Las figuras 9, 10 y 11 permiten la observación general de las nanoparedes de InGaN. En la figura 10 se observa, utilizando la escala, que el espesor de la capa de InGaN es de 480 nm, valor muy cercano al obtenido a partir de las micrografías SEM, aunque dada la irregularidad de la superficie vista en dicha figura, es un resultado que puede variar, dependiendo del lugar donde se realice la medida. Las fases cristalinas y sus respectivas relaciones epitaxiales vistas en cada imagen se obtuvieron a partir de los diagramas SAED, estudiados en el apartado 5.1.3.2.



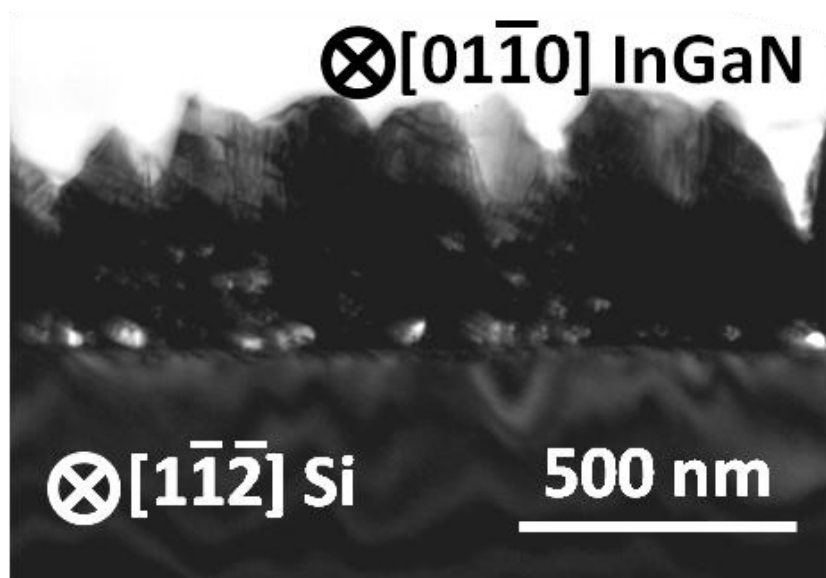
**Figura 8:** Fotografías de la oblea original de la muestra sin preparar sobre papel milimetrado (a), e imágenes de microscopía óptica del aspecto de una preparación PVTEM (b) y otra XTEM (c), estando soportadas sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro.

Por otra parte, si se quiere estudiar la presencia de defectos estructurales habituales en nitruros (dislocaciones de propagación, de arista, de hélice y mixtas), es preciso trabajar bajo condición TEM de contraste de difracción de doble haz, ya explicada en la parte experimental. Para el presente estudio, se consiguieron condiciones de doble haz excitando la reflexión (estrictamente es un haz difractado, pero se llama así por tradición)  $g = 0002$ , fácilmente localizable cuando se observa la difracción del nitruro al orientarlo en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$  III-N (figura 11(a)), o para  $g = 11\bar{2}0$  cerca de  $[0001]$  III-N (figura 11(b)) lo que permitió observar algunas dislocaciones de propagación como las que se distinguen en la figura 11.

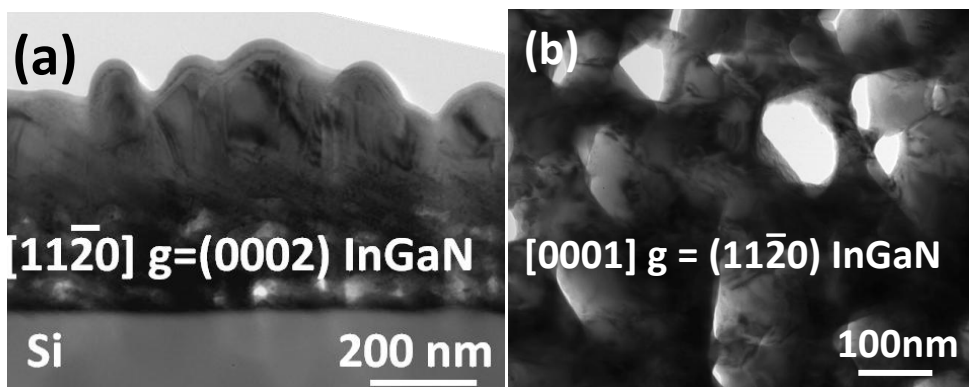
Determinar la presencia de dislocaciones es muy importante, porque permite saber si el crecimiento epitaxial de un material (InGaN, en el presente trabajo) sobre un determinado sustrato ha sido bueno o malo. No obstante, como ya se mencionó en la introducción, la densidad de estos defectos no es especialmente relevante en el caso de los semiconductores III-N, por lo que basta con establecer si los hay o no en la estructura en estudio para una caracterización completa de la misma.



**Figura 9:** Imagen panorámica CTEM de la preparación XTEM de la muestra A, en la que es posible registrar dos porciones enfrentadas de la heteroestructura, cada una de ellas orientada en una dirección distinta, ambas paralelas a las intercaras.



**Figura 10:** Imagen ampliada CTEM de la muestra A en XTEM que permite, dado el aumento, confirmar el espesor promedio medido por SEM para la capa de InGaN. Son visibles en la capa de InGaN una rugosidad apreciable y zonas huecas de material cerca de la intercara con el Si.



**Figura 11:** Imágenes BF de contraste de difracción mediante doble haz, en las que se intuyen dislocaciones de propagación con componente de hélice, o de arista, en la capa de InGaN proyectada en XTEM (a) y PVTEM (b), respectivamente. En la preparación en visión planar (b) la capa adelgazada muestra agujeros facetados que recuerdan a la simetría hexagonal de la estructura wurtzita, mientras que el material que permanece corresponde a las nanoparedes.

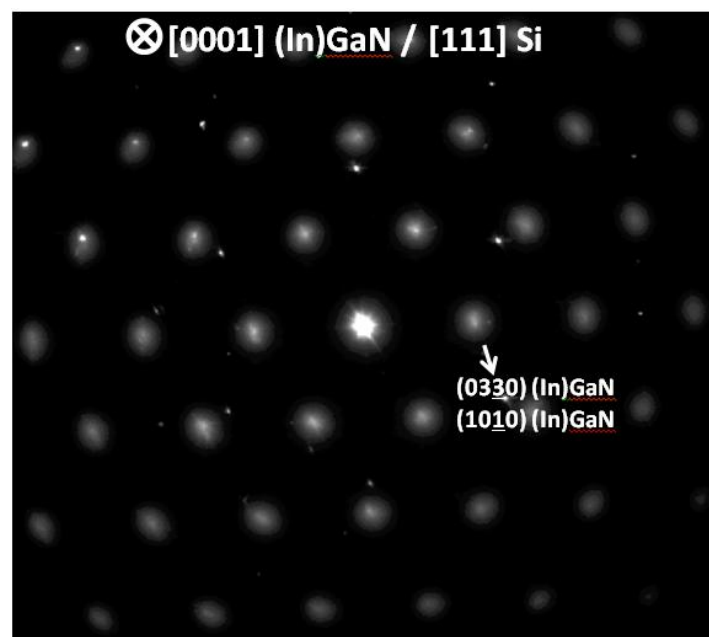
### 5.1.3.2 Resultados SAED

La identificación de las fases cristalinas, así como de las relaciones epitaxiales entre las mismas, se llevó a cabo mediante el estudio de los diagramas de SAED registrados en ambas muestras, mostrados en las figuras 12 (para PVTEM) y 13 (para XTEM en dos orientaciones distintas). Cada muestra permitió identificar las siguientes relaciones cristalográficas:

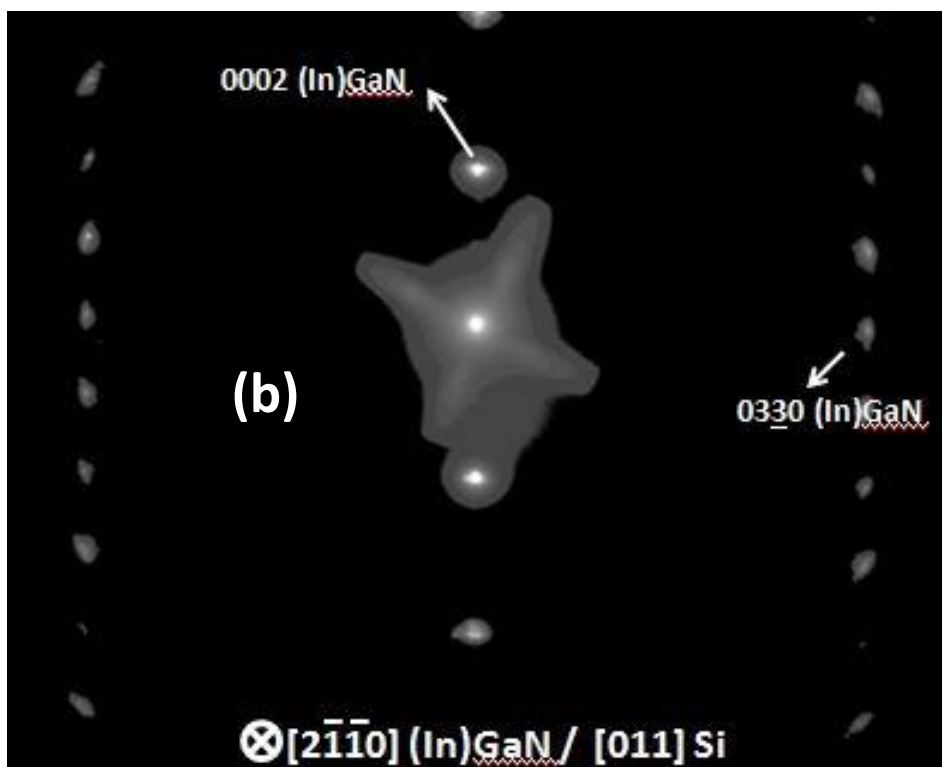
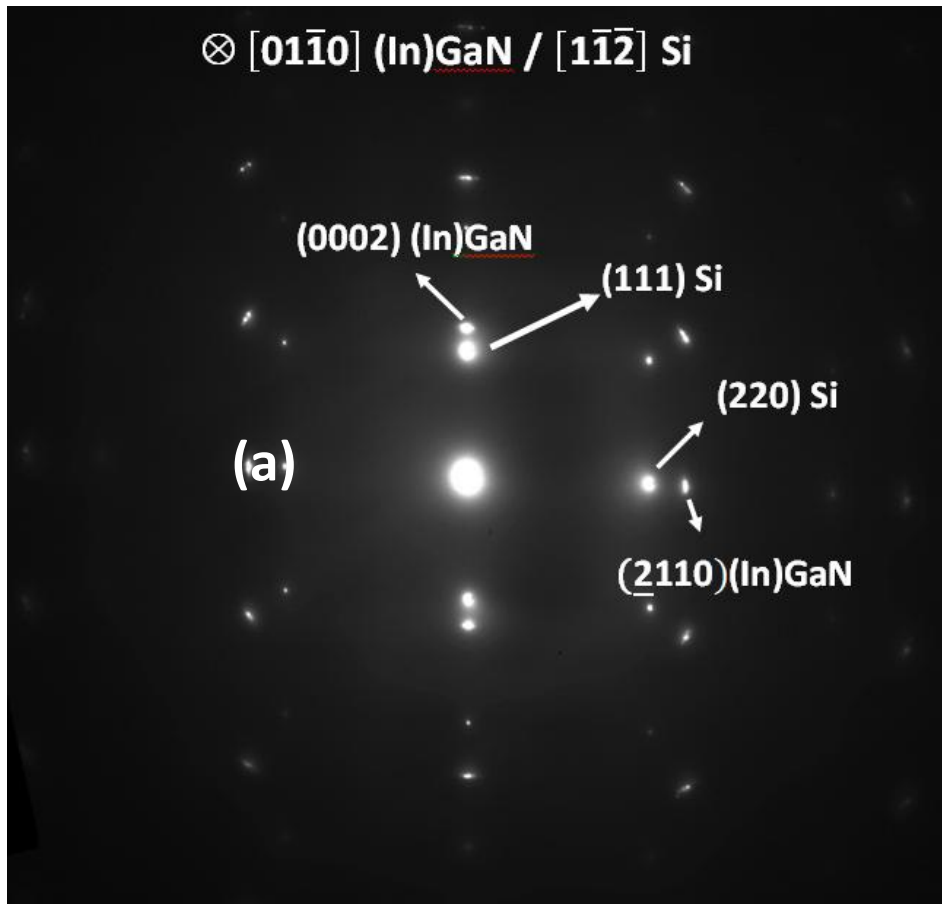
- **XTEM:**  $[1\bar{1}\bar{2}]$  Si /  $[01\bar{1}0]$  III-N y  $[110]$  Si /  $[11\bar{2}0]$  III-N
- **PVTEM:**  $[111]$  Si /  $[0001]$  III-N (relación de orientaciones en la dirección de crecimiento)

El principal interés de estos diagramas radica en que permiten determinar y confirmar la estructura cristalina del InGaN (tipo wurtzita, HCP) así como las constantes reticulares del mismo material tanto en situación de relajación ( $a_0$ ,  $c_0$ ) como cuando esté sometida a pequeñas tensiones ( $a$ ,  $c$ ). Por otra parte, es oportuno destacar que el  $\text{SiN}_x$  no aparece en ningún diagrama, algo que puede explicarse a priori por su poca cantidad relativa de volumen difractante, pero aún más por su espesor y su estructura, que es amorfa y, por tanto, no contribuye a la difracción, como se demostrará más adelante.

Las medidas directas de las distancias entre los planos atómicos reflejados en los diagramas SAED permiten obtener aproximadamente los parámetros reticulares  $a$  y  $c$  de la fracción mayoritaria de la capa de InGaN, utilizando valores conocidos de la constante reticular  $a$  del silicio como referencia de la medida, aunque estas medidas pueden tener errores a partir de las milésimas de Å [35]. No obstante, es habitual considerar los datos de HRXRD cuando se cuenta con ellos, como es el caso. Se debe señalar que la medida de parámetros reticulares a partir de ambos métodos de difracción se encontraron en gran acuerdo.



**Figura 12:** Diagrama de SAED de la preparación PVTEM de la muestra A, observada desde el eje de zona  $[0001]$  del InGaN.



**Figura 13:** Diagramas de SAED de la muestra A en XTEM, recopilados con el InGaN orientado en el eje de zona  $[01\bar{1}0]$  (a) y  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  (b). Emplear varios ejes de zona equivalentes entre sí ayuda siempre a una caracterización más amplia de la estructura, revelando las relaciones epitaxiales entre sustrato y epicapa.

Dados los altos espesores de la capa de InGaN se puede considerar que se encuentra en estado relajado y por tanto, para el caso en estudio, se puede calcular la composición de la capa con la ley de Vegard, que obedece a la siguiente expresión:

$$c_0^{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = x c_0^{\text{InN}} + (1-x) c_0^{\text{GaN}}$$

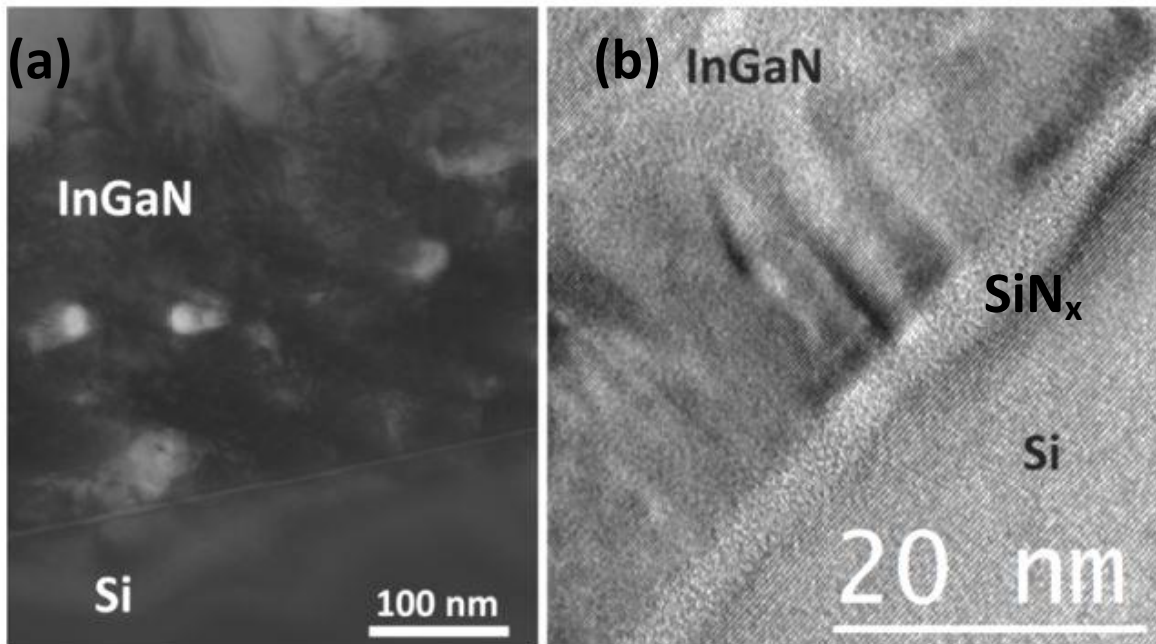
Donde  $c_0$  se corresponde con el parámetro reticular  $c$  de la estructura hexagonal del InGaN (o  $a$ , si se usa  $a_0$ ) en ausencia de tensiones. Esta ecuación permite calcular el valor de  $x$ , es decir, la proporción de nitruro de indio en la aleación ternaria.

En este sentido, la fracción mayoritaria trae asociado un parámetro  $c$  de  $c_0=5,1915 \text{ \AA}$ , que corresponde a un porcentaje de InN del 1,2%, mientras que la otra porción minoritaria del InGaN con un parámetro de  $c_0=5,3545 \text{ \AA}$  se resuelve para  $x=0,3267$  (un 33% de InN). En estos cálculos se usan valores fiables para las constantes de los binarios  $c_0^{\text{GaN}}=5,1850 \text{ \AA}$  y  $c_0^{\text{InN}} = 5,70374 \text{ \AA}$  [35]. No obstante, es necesario recurrir a otras técnicas que sean capaces de realizar un análisis en regiones pequeñas del material para confirmar la existencia de esas zonas ricas en indio, dado que los diagramas de SAED solo ofrecieron señal de la fase mayoritaria de las capas de InGaN. Este estudio se contempla en el apartado 5.1.4.2, donde se muestran los resultados y conclusiones más relevantes de la caracterización química del sistema por STEM, HAADF y EDX.

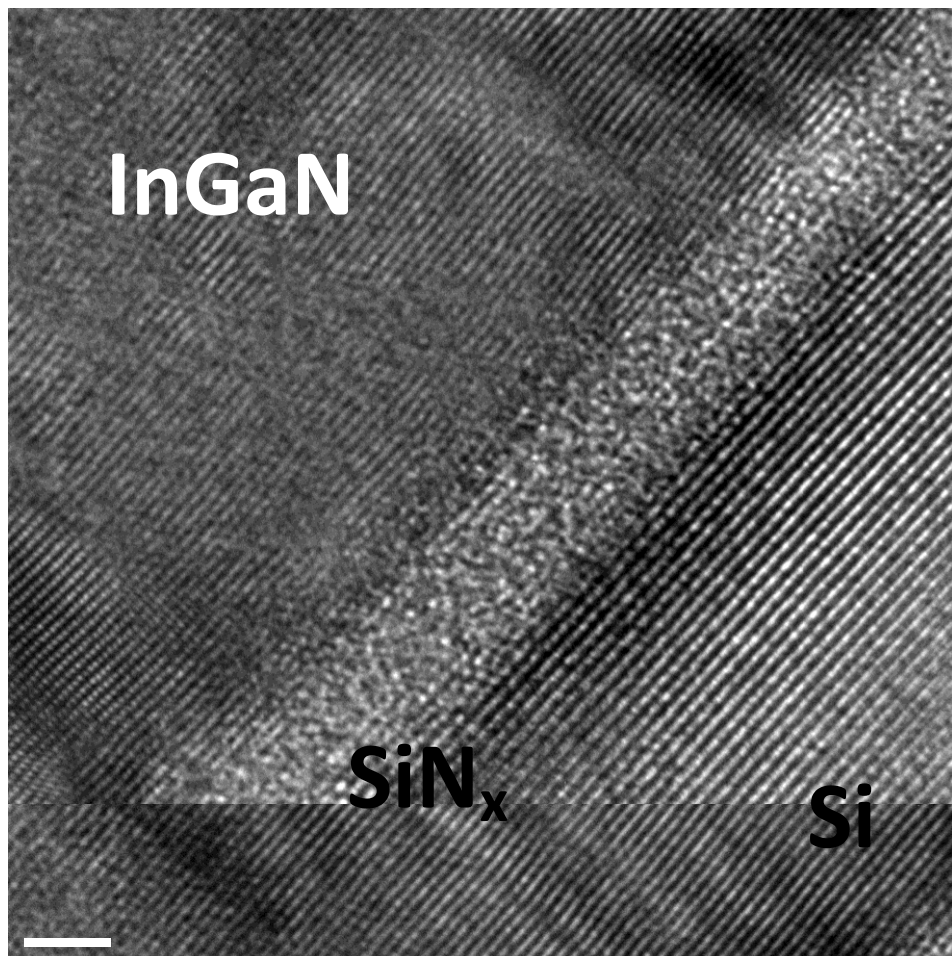
### 5.1.3.3 Resultados HRTEM

Las imágenes de las intercaras de la heteroestructura de la muestra A obtenidas por esta técnica se muestran en las figuras 14 y 15, donde se identifican las fases sólidas presentes en la vista XTEM. Atendiendo a las micrográficas TEM de bajo aumento (figura 14(a)) la intercapa entre el InGaN y el substrato de silicio es abrupta y de espesor constante, por lo que el proceso de nitruración del silicio debe haber sido homogéneo. A escala atómica, la intercapa de  $\text{SiN}_x$  formada durante el crecimiento de la muestra posee una estructura amorfa con un espesor aproximado de 2,5 nm.

El hecho de tener intercaras  $\text{Si/SiN}_x/\text{InGaN}$  abruptas no deja de ser un buen resultado a la hora de crecer epitaxialmente el material sobre este substrato, ya que implica que, a nivel atómico, no ha habido fenómenos de interdifusión ni se han formado rugosidades entre los dos materiales, lo que contribuiría a una mejor cristalinidad del sistema. Aun así, como se ha señalado primeramente, parte de la intercapa (mostrada en la figura 15) es amorfa, puesto que no se observó ningún tipo de franjas correspondientes a planos atómicos. Aparentemente esto llevaría a una situación contradictoria, ya que no se esperaría el crecimiento epitaxial de InGaN sobre una capa amorfa, pero se ha comprobado que no se debe a un efecto de desenfoque en el propio microscopio, a un artefacto local, o incluso a un error en la preparación de la muestra electrón-transparente. No obstante, esta intercapa parece ser el secreto del éxito de estas estructuras, y en estos momentos están planificados nuevos experimentos para resolver este enigmático modo de crecimiento cristalino sin replicación de la estructura de orden atómico de la base.



**Figura 14:** Micrografía BF a alto aumento (no HRTEM) en eje de zona  $[11\bar{2}0]$ : La línea recta más clara de la parte inferior corresponde a la intercapa Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN (a). Micrografía de HRTEM de la intercapa Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN: Se puede observar cómo, mientras el InGaN y el Si muestran franjas asociadas a planos atómicos (propios de una estructura cristalina) en el caso de la capa de SiN<sub>x</sub> solamente se ve una estructura atómica desordenada, amorfa (b).



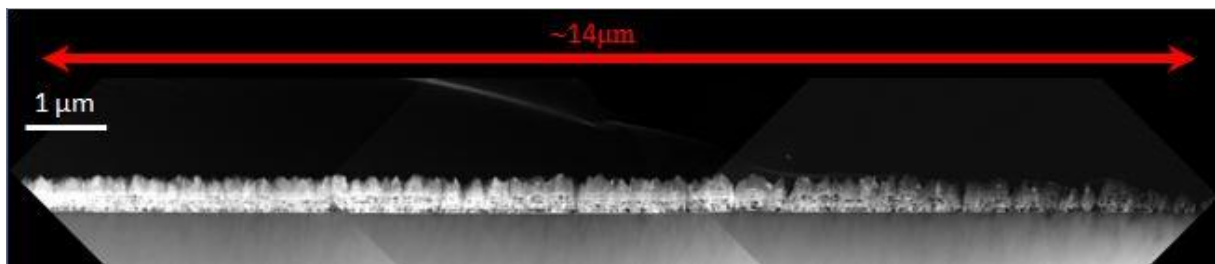
**Figura 15:** Imagen de HRTEM ampliada de la intercapa Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN, definida por la franja delimitada entre las dos regiones laterales de la micrografía.

#### 5.1.4. Caracterización química por STEM: HAADF, EDX

Se continúa el estudio con la caracterización química de la muestra con las dos técnicas en modo STEM ya explicadas, donde se busca determinar las proporciones de InN y GaN en diferentes regiones de la misma con resoluciones más locales que las obtenidas mediante SAED y HRXRD.

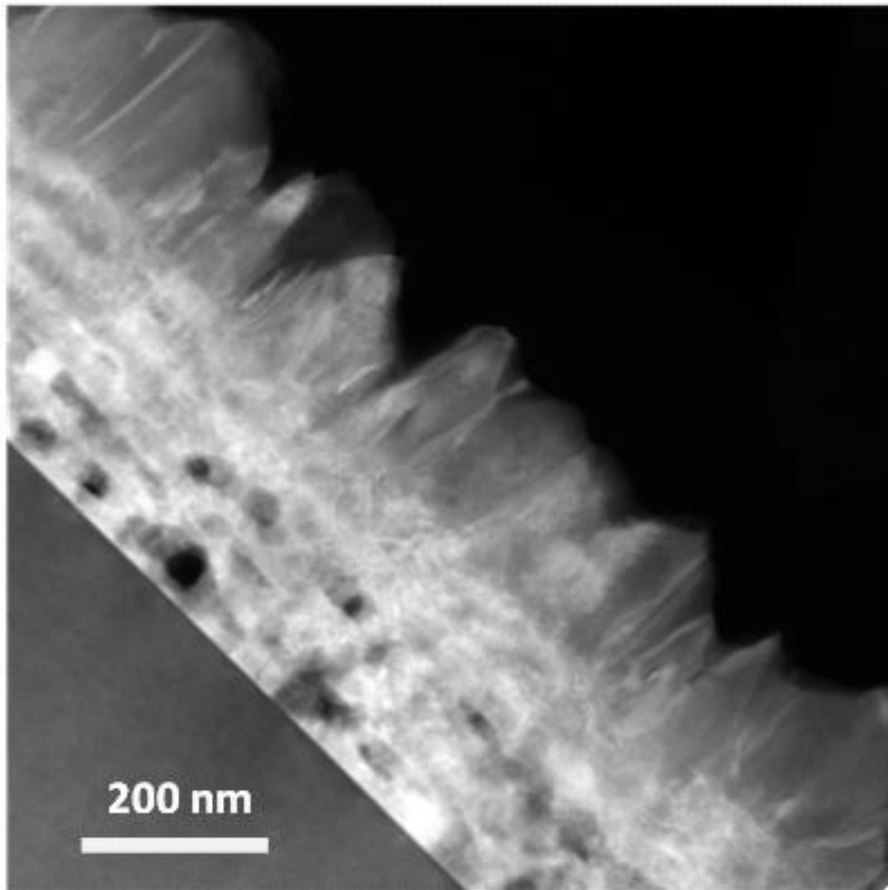
##### 5.1.4.1. Imágenes HAADF

Las figuras 16 y 17 son imágenes HAADF de la muestra A preparada en XTEM, mientras que las imágenes de la figura 18 se asocian a la preparación PVTEM con diferentes espesores de la capa de InGaN.

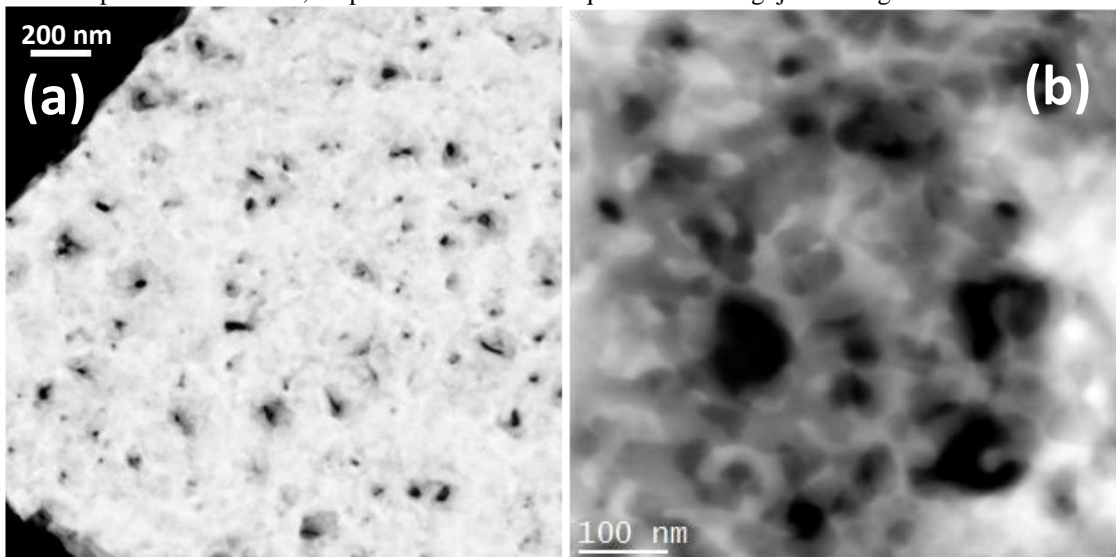


**Figura 16:** Imagen de HAADF de una sección del sistema Si/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/InGaN en la muestra A preparada por XTEM. La capa central, de color más claro, es el InGaN en estudio, y puede observarse un espesor oscilante de la misma indicativo de unas cantidades relativas de In y Ga muy variables.





**Figura 17:** Imagen HAADF a mayor aumento de una de las regiones intermedias de la capa presentada en la figura 16. Se observan variaciones en el espesor del InGaN, así como varios puntos negros donde la composición debe ser completamente distinta, no pudiéndose descartar que éstos sean agujeros o regiones exentas de material.



**Figura 18:** (a) Imagen HAADF de la muestra PVTEM en regiones de mayor espesor (más de 100 nm desde la superficie). Nótese aquí el menor contraste entre zonas claras y oscuras debido al mayor grosor de la muestra en estudio. (b) Imagen HAADF PVTEM en una zona más electrón-transparente de la preparación (espesor inferior a 100 nm).

A partir de estas imágenes, y basándose en el fundamento de la formación de los contrastes en imágenes HAADF (por el que se sabe que la intensidad de las imágenes es proporcional al espesor de la muestra y al cuadrado del número atómico de los elementos presentes), si el espesor fuera constante

(lo cual ha podido verse que no es el caso), sería posible determinar la composición química del sistema, pero en las circunstancias dadas (InGaN en forma de “nanowalls”) podría decirse que las imágenes HAADF dan información meramente cualitativa en cuanto a su composición, siendo imposible distinguir si los contrastes en las imágenes HAADF se deben a cambios en la composición del InGaN, o al espesor del mismo (ya que las nanoparedes de InGaN disminuyen su espesor a lo largo de la dirección de crecimiento). Se necesita, por tanto, recurrir a un estudio por otra técnica de análisis elemental mediante nanosonda (EDX) para obtener resultados composicionales locales y cuantitativos.

#### 5.1.4.2 Resultados EDX

Los espectros de EDX se pueden registrar bajo dos modalidades: puntual (se toman en un punto concreto con la sonda de tamaño nanométrico) o lineal (“linescan”) (la sonda recorre un camino prefijado recto y van tomándose valores de composición promedio en cada punto). La diferencia entre ambas formas de trabajo radica en el número de cuentas o señales de rayos X recolectadas que se toman por cada punto sobre el que se encuentra la sonda, siendo típico emplear más de 3000 cuentas en los espectros puntuales, y de 100 a 300 en los *linescans*. Así, es importante distinguir la utilidad de cada tipo, puesto que los resultados cuantitativos solamente serán fiables empleando un número de cuentas lo suficientemente elevado. Los *linescans*, por su parte, darán resultados orientativos.

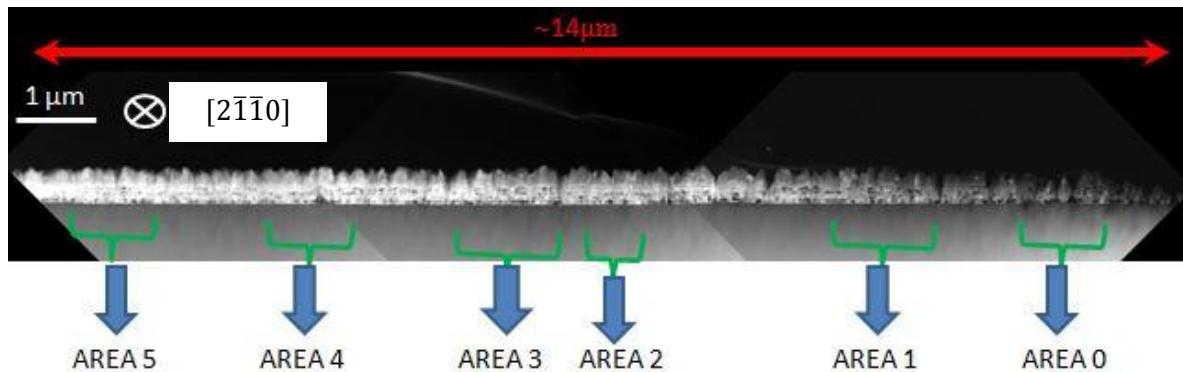
Los análisis cuantitativos se realizaron, pues, tanto en las zonas más oscuras como en las más claras del InGaN según aparecen en las imágenes HAADF, tratando estadísticamente los resultados obtenidos de 10 o más espectros para cada tipo de zona (oscura o clara). Los resultados de los análisis de EDX de estas regiones en la muestra preparada por PVTEM se recogen en la tabla 1. El error absoluto máximo de estas cuantificaciones, considerando el detector usado y que son estimaciones sin patrón (“*standardless*”) es de un 2% para los porcentajes de GaN e InN promedio determinados.

Componente	Zonas brillantes (Región menos espesa)		Zonas oscuras (Región más gruesa)	
	%GaN	%InN	%GaN	%InN
Promedio	93,4	6,6	94,6	5,3
Desv.estándar	1,5	1,5	1,2	1,2
Máximo	95,2	8,7	96	6,9
Mínimo	91,3	4,8	93	4,0

**Tabla 1:** Resultados de las composiciones promedio medidas por EDX en diferentes regiones de la preparación PVTEM de la muestra A, utilizando una zona barrida por la sonda STEM de 5x5nm<sup>2</sup>.

El análisis de la muestra en XTEM, por su parte, permitió conseguir resultados complementarios. Para ello, se registraron varios espectros EDX en un total de 6 regiones por encima de la intercara

Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN, indicadas en la figura 19, que corresponde a la figura 16, aunque señalando las zonas tan alejadas en las que se tomaron los espectros.



**Figura 19:** Perfil de la intercara Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN de la muestra A, donde se indican las áreas del InGaN sobre las que se realizaron varios espectros de EDX. El área 2 es la presentada a mayor aumento en la figura 17.

A partir del análisis de HRXRD, y tras la observación de las imágenes HAADF, se esperaban identificar al menos dos zonas en el InGaN donde la proporción de indio fuese radicalmente distinta. En líneas generales, se dividió el sistema estudiado en dos regiones: una superior que abarcase los primeros 200 nm desde la superficie, y otra inferior con los 280 nm restantes. Dentro de cada región, se tomaron al menos:

- Dos espectros EDX puntuales (uno cerca de la superficie y otro en alguna zona donde la imagen HAADF fuese muy brillante). De esta forma, se podrá saber si, por una parte, el indio es detectable en las partes más delgadas (las superficiales) y si, por el otro lado, el brillo variable observado en las imágenes de HAADF se debe a cambios de espesor del material o a las cantidades variantes de Ga/In presentes. Se evidencia aquí que ambas técnicas se complementan en muy buena medida para corroborar los resultados de una con los de la otra.
- Un espectro EDX puntual en lo que podían ser agujeros de material dentro de la capa de InGaN (o *voids*) anteriormente mencionados, para ver si contienen o no material.
- Un espectro EDX por *linescan* para comprobar la heterogeneidad composicional de cada área de la capa, al menos a nivel cualitativo.

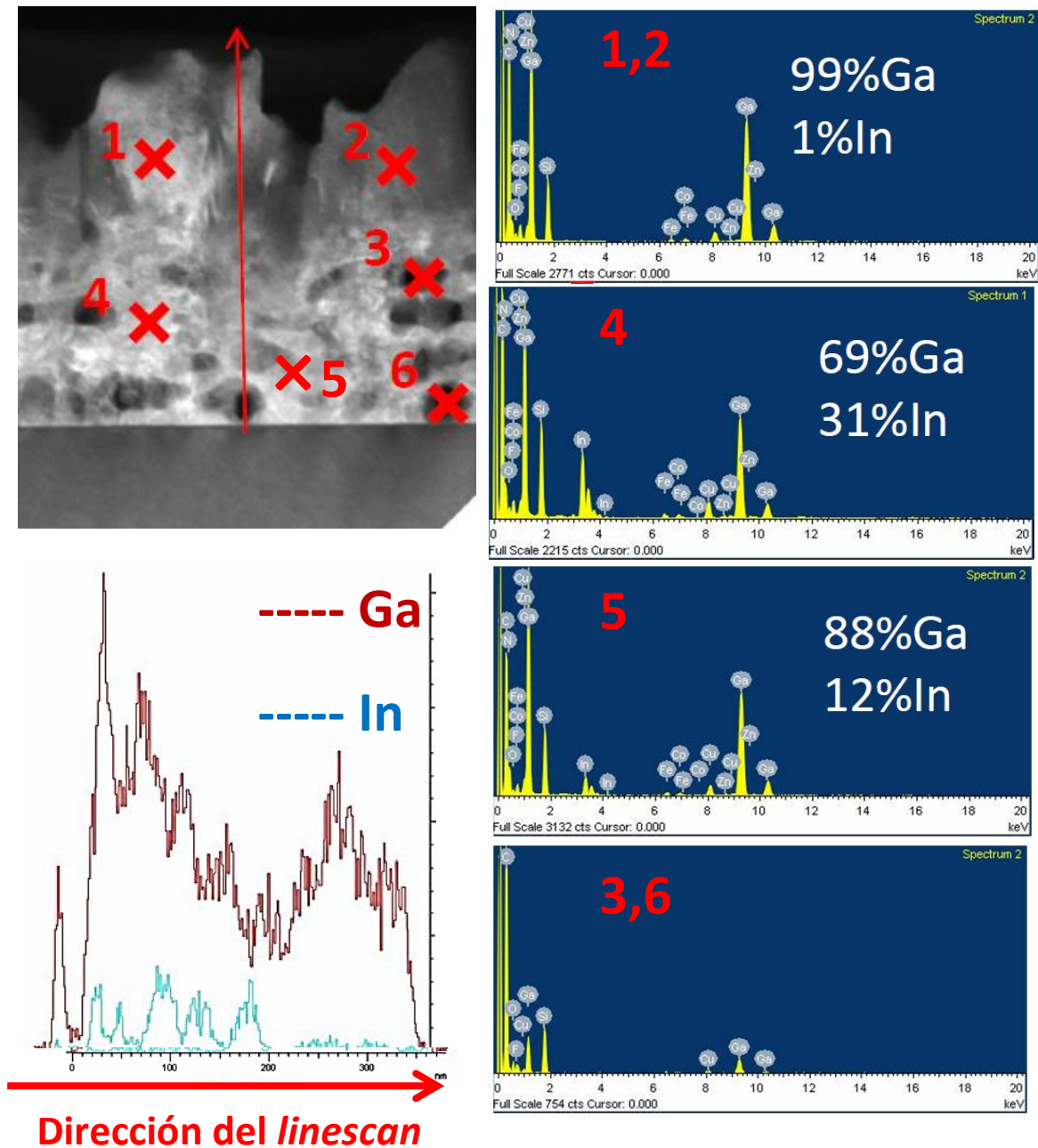
En este sentido, la figura 20 corresponde a la zona llamada “área 3” ampliada, con indicaciones de dónde se registraron los espectros EDX puntuales (cruces rojas) y el barrido lineal (flecha roja). En la figura se muestran varios de estos espectros puntuales donde se pueden identificar las señales asociables al indio y al galio y se presentan sus proporciones relativas, y la representación gráfica del *linescan* de EDX.

Todos los datos de cuantificación mediante EDX puntuales del área 2 de la figura 19 se presentan en la tabla 2. Merece la pena comentar los datos de las dos tablas en su conjunto. De la tabla 1, se puede concluir que incluso las zonas menos brillantes en las imágenes HAADF en PVTEM deben contener

en su proyección casi todo el conjunto del material presente en la capa de InGaN, ya que su contenido químico promedio es muy similar al resultante del análisis en las zonas gruesas. Por tanto, se trata de una capa de composición promedio  $\text{In}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}$  muy estable (baja desviación estándar) en la dirección [0001]. También es estable la composición tipo encontrada en la zona superior de la capa ( $\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{N}$ ), por lo que ésta debe ser la fase identificada como mayoritaria en ambos tipos de experimentos de difracción (HRXRD y SAED), encontrándose una gran correspondencia con la composición calculada mediante aplicación de la ley de Vegard ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x=0,012$ ). No obstante, la zona inferior de la capa proyectada en XTEM demuestra ser bastante heterogénea. Además de que en promedio su cantidad relativa de Ga respecto al indio baja como cabría esperar (%GaN=82, %InN=18), la desviación estándar es mucho mayor (alrededor del 12% en esta y el resto de áreas del InGaN), habiéndose incluso llegado a registrar zonas locales con un 41% en InN, lo mismo que varias zonas mostraron valores de aproximadamente un 8% de InN, lo que concuerda bastante bien con la emisión observada mediante PL para la muestra A. Debe advertirse que son más escasas las zonas con un alto contenido en InN que las de moderado o bajo porcentaje en InN.

Componente	Zona superior (300-480 nm)		Zona inferior (hasta 300 nm)	
	%GaN	%InN	%GaN	%InN
<b>Promedio</b>	97,4	2,6	81,8	18,2
<b>Desv.estándar</b>	2,2	2,2	11,8	11,8
<b>Máximo</b>	99,4	6,5	92	37
<b>Mínimo</b>	93,5	0,6	63	8,0

**Tabla 2:** Resultados promediados de los EDX sobre las principales dos zonas establecidas en la muestra XTEM.



**Figura 20:** Micrografía HAADF del área 3 ampliada, con varios espectros puntuales de EDX representativos de cada uno de los puntos estudiados de esta región del sistema, y una representación gráfica del barrido lineal que se realizó en dicha zona donde pueden seguirse las tendencias composicionales de esta muestra.

Como se mencionó, algunas de las zonas analizadas, como los puntos 3 y 5 de la figura 20, parecen agujeros sin material en su interior, hecho que se confirma por la falta de señal en los espectros puntuales. Atendiendo al *linescan* de la figura 20, se observan grandes fluctuaciones en la intensidad de ambas señales (In y Ga) en la zona inferior de la capa de InGaN, lo que significa que se han detectado zonas cerca de la intercara Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN donde la muestra tiene agujeros (*voids*) o regiones con variaciones muy bruscas de los elementos buscados. En cambio, en la zona superior se observa que la señal de In es casi inapreciable, y la del Ga se mantiene más constante. Se concluyó por tanto que los *voids* detectados por SEM son, efectivamente, agujeros carentes de material alguno, y que el espesor de la muestra cambia radicalmente a lo largo de la dirección de crecimiento de la epicapa. Aun

así, es lógico que el espesor aumente a medida que se avanza desde la intercara Si/SiN<sub>x</sub>/InGaN hasta la superficie del InGaN, debido a las características de la preparación de la muestra XTEM, pero los cambios de intensidad en las imágenes HAADF se explican también por las variaciones composicionales del material y no sólo por su espesor variable.

## **5.2 Resultados del estudio de la muestra B**

### **5.2.1 Aspectos sobre la fabricación de la muestra B**

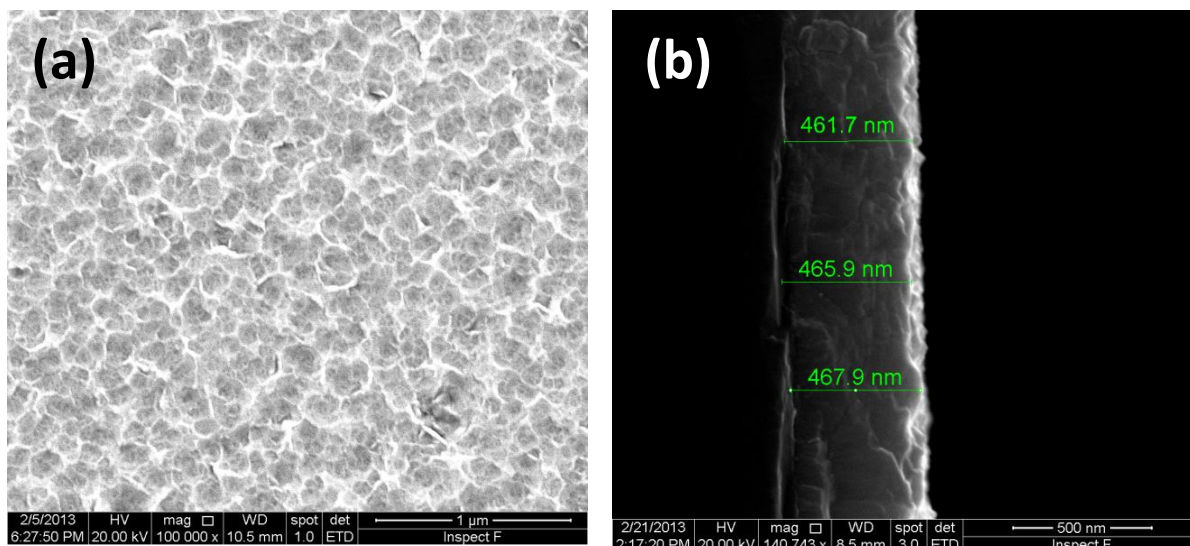
La segunda muestra suministrada por el ISOM se preparó por la misma técnica que la anterior (PAMBE), siendo la diferencia más notoria en este caso la temperatura de crecimiento del InGaN sobre el sustrato. La capa de SiN<sub>x</sub> se formó bajo las mismas condiciones que la de la primera muestra, pero el InGaN se creció durante una hora, bajo cuatro pares de flujos atómicos de Ga e In (respectivamente, entre 2,1 y  $5,2 \cdot 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>s; y entre 1,3 y  $1,8 \cdot 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>s), y también a cuatro temperaturas de crecimiento diferentes (entre 313 y 337 °C, frente a los 450 °C de la primera muestra). Esto permitió controlar la incorporación del indio a las capas de InGaN al variar la estequiometría de los metales que se estaban depositando sobre el silicio, dando lugar a cuatro muestras distintas cuyas fracciones molares promedio de InN variaron entre el 9 y el 51%, siendo una de ellas denominada como muestra B, y la que fue seleccionada para ser caracterizada en detalle mediante TEM, y de la que se hablará a continuación, aunque se mencionarán las otras tres muestras puntualmente.

### **5.2.2 Caracterización inicial: SEM, XRD, PL**

Siguiendo el mismo procedimiento que para la muestra A, se caracterizará a continuación la topografía, espesor y propiedades ópticas de la capa de InGaN de la muestra B. Los pormenores de la caracterización estructural y de la composición química se recogen en los puntos 5.2.3 y 5.2.4.

#### **5.2.2.1 Resultados SEM**

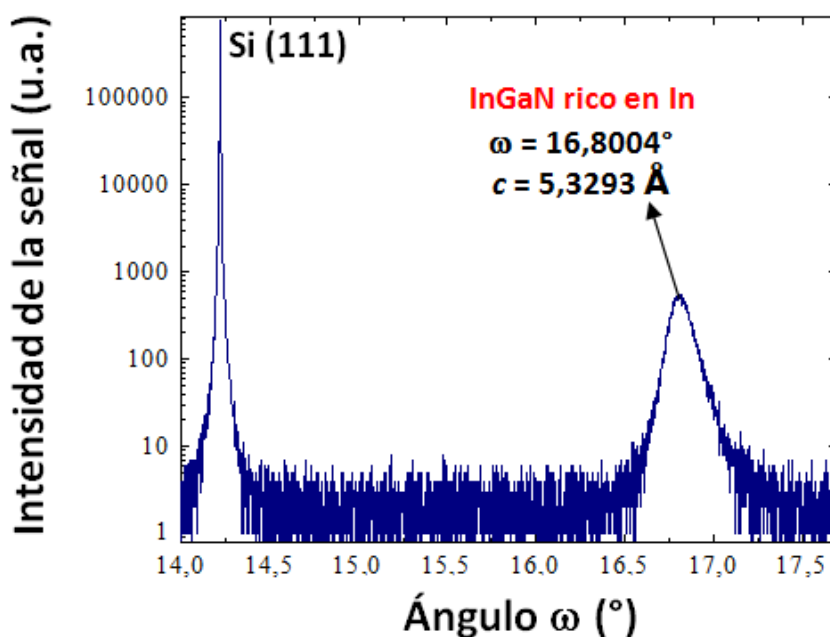
Este estudio fue realizado para poder comparar las estructuras de la primera y segunda muestra estudiadas y confirmar que se volvía a conseguir la misma micro- y nano-estructura. En la figura 21(a) se observa la imagen obtenida mediante SEM del aspecto superficial de la capa de InGaN. En este caso, sin aparecer la estructura superficial característica de nanoparedes, se observa una rugosidad relativamente apreciable. Asimismo, en la figura 21(b) se muestra otra micrografía SEM de la que se determinó el espesor de la capa de InGaN crecida en tres zonas distintas. Los resultados son variables, pero las capas en distintas zonas de la sección transversal no bajan de los 461 nm ni sobrepasan los 468 nm de espesor, por lo que se puede afirmar que son medidas muy parecidas entre sí y que se tiene una capa muy homogénea en espesor, algo que no ocurrió en la muestra A, en la que las fluctuaciones en espesor superaba en ocasiones los 20-30 nm.



**Figura 21:** Micrografías SEM de la superficie del InGaN(a) y de la capa vista de perfil con indicaciones de tres medidas del espesor, para la muestra B (b).

### 5.2.2.2 Resultados HRXRD

La figura 22 corresponde al diagrama de difracción de rayos X de esta segunda muestra, donde ya solamente se aprecian dos picos: uno de nuevo asignable al Si (111), y otro un poco más ancho y menos intenso que corresponde a un único cristal de InGaN rico en indio (aproximadamente de un 28% en InN si se considera la capa relajada y la ley de Vegard como se hizo anteriormente). No obstante, para esta muestra también fue posible medir el parámetro  $a$  a partir de reflexiones asimétricas y considerando la teoría elástica para un  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $c=5,3293 \text{ \AA}$ , y  $a=3,2486 \text{ \AA}$ , se puede calcular con  $x=0,24$  [35], para un cristal sometido a leves deformaciones biaxiales de magnitudes porcentuales  $\epsilon_c=0,39$  (extendido en el eje  $c$ ) y  $\epsilon_a=-0,71$  (comprimido en el eje  $a$ ). Como compromiso, en adelante se asignará a esta capa una composición de  $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ .



**Figura 22:** Diagrama de HRXRD de la muestra B.

Del diagrama mostrado en la figura 22 se extraen prácticamente las mismas conclusiones que en el primer estudio:

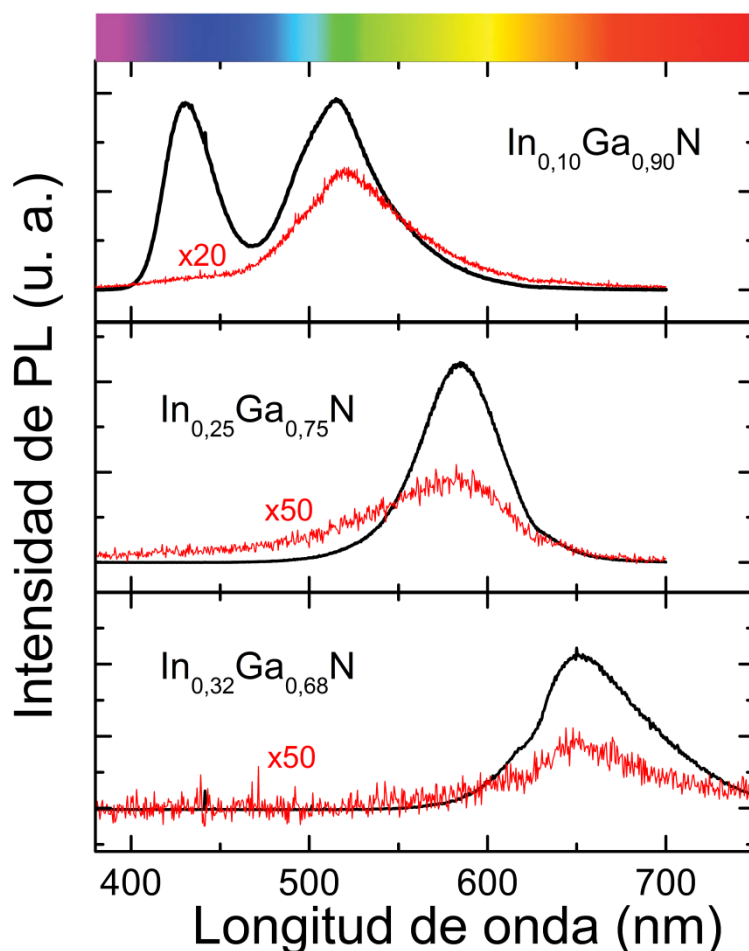
- Sigue existiendo una capa de Si (111) monocristalino que ayuda a que se produzca el crecimiento epitaxial del InGaN sobre dicho sustrato.
- La capa intermedia de  $\text{SiN}_x$ , si se formó, sigue sin ser observable mediante esta técnica, probablemente por ser amorfa, policristalina o demasiado delgada como para ser detectada por XRD.
- La única señal asociable al InGaN rico en In es mucho más intensa y está bastante mejor definida (menor FWHM) que la obtenida para la primera muestra (figura 6), por lo que se espera que la composición del material crecido en este caso sea también mucho más homogénea.

### 5.2.2.3 Resultados PL

En la figura 23 se recogen las curvas de fotoluminiscencia registradas a temperatura ambiente y a 7 K para la muestra B (figura central con etiqueta  $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ ) y otras dos del mismo conjunto y distintas fracciones molares en GaN/InN también a temperatura ambiente y a temperatura cercana al cero absoluto. El espectro correspondiente a la caracterización de este trabajo, comprende a diferencia del de la muestra A, un único pico de emisión centrado a 590 nm (temperatura ambiente, muy débil) y a 584 nm (7 K, más intenso). Estas longitudes de emisión corresponden, aproximadamente, a composiciones en InN situadas entre el 26 y el 28% en fracción molar, acercándose más que la muestra A a la emisión en la zona del verde (figura 2) y al porcentaje óptimo para lograr una eficiencia energética superior al 40% en celdas solares fotovoltaicas, que está asociado a un 46% de InN [21]. Merece la pena indicar que otra de las muestras crecidas dentro de esta misma serie, cuyo espectro de PL no se presenta aquí, llegó incluso a presentar emisión a temperatura ambiente (algo que no es todavía fácil de conseguir para la aleación ternaria de indio y galio) con una composición homogénea del nitruro de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{N}$ .

La mejora en cuanto a calidad optoelectrónica es evidente; se ha pasado de un material multifásico (con al menos dos regiones claramente distinguibles en cuanto a la cantidad de InN presente) que emitía bien prácticamente a la misma longitud de onda que el GaN puro, a un material monofásico donde la emisión ya está mucho más centrada en un punto intermedio entre el InN y el GaN, que es lo que se buscaba desde el principio a la hora de controlar la proporción entre ambos compuestos y que ya se ha conseguido en este caso con mejores resultados que en el primer estudio, donde la composición en InN estaba todavía lejos de la óptima y no era en absoluto representativa de una composición homogénea del material. Es claro que ya no se tiene InGaN comparable con un GaN casi puro, sino la aleación ternaria homogénea buscada inicialmente.





**Figura 23:** Curvas de fotoluminiscencia de tres muestras de InGaN crecido sobre Si (111) de distinta composición. La gráfica central corresponde a la emisividad de la muestra B. El efecto de la temperatura es muy notorio, ya que la emisión cerca del cero absoluto no se ve tan influenciada por efectos radiativos que se deban a defectos estructurales en el material. No obstante, la emisión es monocromática, intensa y cercana al verde incluso a temperatura ambiente (véase la correspondencia entre longitud de onda y color del espectro visible).

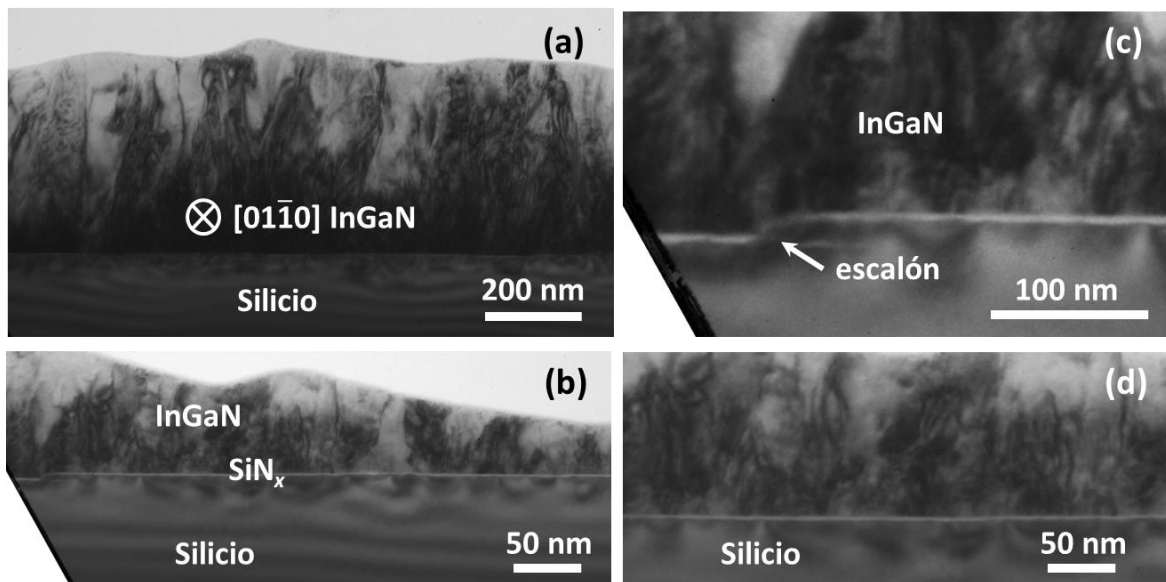
### 5.2.3 Caracterización estructural: CTEM, SAED, HRTEM

Para este segundo estudio, los intentos de preparación de muestras TEM dieron lugar a dos preparaciones electrón-transparentes (una en disposición XTEM y otra PVTEM) a partir de trozos extraídos de la estructura depositada en un cuarto de oblea de Si (111) de una pulgada de diámetro, del mismo aspecto que la expuesta anteriormente en la figura 8. Todas las técnicas que implican el uso del TEM o su variante STEM (SAED, CTEM, HAADF, HRTEM...) se llevaron a cabo en los microscopios electrónicos JEOL 1200EX y JEOL 2010-F.

#### 5.2.3.1 Resultados CTEM

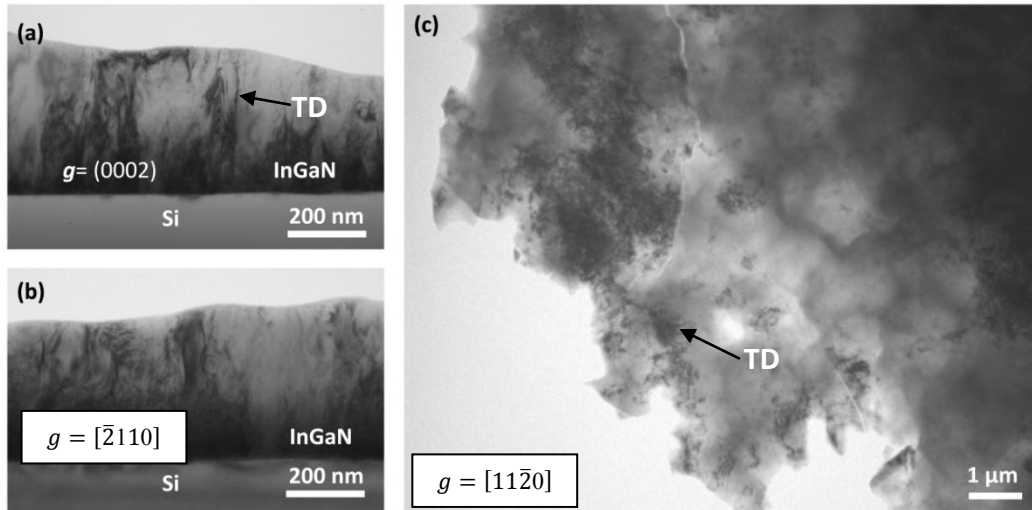
Las imágenes de la figura 30, mostradas a continuación, corresponden a las micrografías CTEM en modo BF que se tomaron para la preparación XTEM, y en cada una hay un aspecto especialmente destacable en cuanto a la caracterización estructural de la muestra B.

- **Figura 30(a):** De imágenes como esta se pudo estimar un espesor de la capa de InGaN de aproximadamente 450 nm, y pese a no ser completamente lisa en superficie, esta medida concuerda bastante bien, al menos a nivel microscópico, con el espesor estimado por SEM (entre 460 y 470 nm).
- **Figura 30(b):** Esta imagen sirve para confirmar que las tres fases esperadas (Si (111), SiN<sub>x</sub> y InGaN) se han formado adecuadamente, de manera apilada, y no parece que se hayan “mezclado” entre sí, lo que confirmaría un buen crecimiento epitaxial.
- **Figura 30(c):** Aquí se puede observar la aparición de algunos “saltos” o “escalones” a nivel atómico de la capa de SiN<sub>x</sub> sobre el Si (111), haciendo que no sea completamente recta. A priori, no se puede saber sólo con esta técnica si este tipo de artefacto que solo se ha encontrado ocasionalmente tendrá algún efecto negativo para la muestra sólo con esta técnica.
- **Figura 30(d):** Es otra micrografía representativa del conjunto global de la muestra donde se pueden observar a menos aumentos algunos de los mencionados escalones atómicos.



**Figuras 30(a-d):** Micrografías BF-XTEM de la muestra B, con su InGaN orientado a lo largo del eje de zona  $[01\bar{1}0]$ .

A partir del análisis de estas imágenes y contando con los resultados hasta aquí expuestos, se puede afirmar con bastante seguridad que la capa de InGaN es de mayor calidad que la conseguida en la muestra A, por homogeneidad y porque tampoco se observan huecos exentos de material en su interior. Asimismo, esta capa ha desarrollado cierta densidad de dislocaciones de propagación, que como ya se dijo en la introducción del presente trabajo, son muy características de este tipo de sistemas cuando se encuentran en estado monocristalino. Dichas dislocaciones se pueden ver en la figura 31, donde al igual que en el primer estudio, se inclina la muestra para lograr condiciones de doble haz y contraste de difracción (2B-DC-BF) empleando la excitación de distintas reflexiones  $g$  cercanas a diferentes ejes de zona de la capa III-N.



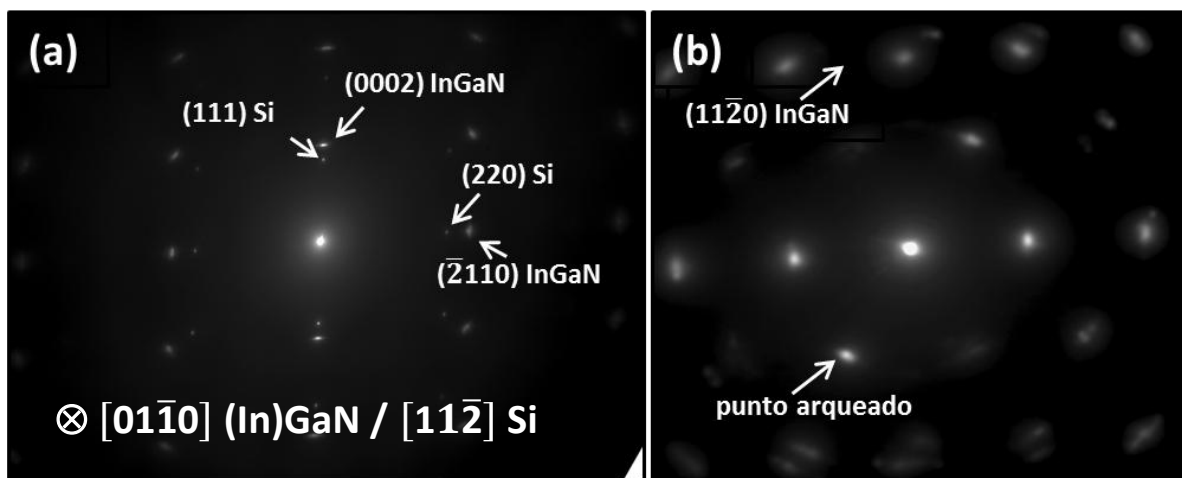
**Figura 31(a-c):** Micrograffías recopiladas en condiciones 2B-DC-BF del sistema donde se muestran dislocaciones de propagación (TD) para las reflexiones mostradas en XTEM cerca del eje de zona  $[01\bar{1}0]$  [(a) y (b)], y en PVTEM cerca del eje de zona  $[0001]$  III-N (c). Se aprecian dislocaciones de propagación, de tipo helicoidales y mixtas (a), y de tipo borde y mixtas (b y c).

### 5.2.3.2 Resultados SAED

Al igual que en el primer estudio, la identificación de las fases cristalinas y las relaciones epitaxiales entre las mismas se llevó a cabo registrando sus diagramas de SAED en las diferentes preparaciones, dando lugar a imágenes de difracción como las que se presentan en la figura 32 para XTEM (a) o PVTEM (b). El análisis de cada caso permitió encontrar las siguientes relaciones cristalográficas:

- **XTEM:**  $[11\bar{2}]$  Si /  $[01\bar{1}0]$  III-N y  $[1\bar{1}0]$  Si /  $[\bar{2}110]$  III-N
- **PVTEM:**  $[111]$  Si /  $[0001]$  III-N (relación de orientaciones en la dirección de crecimiento)

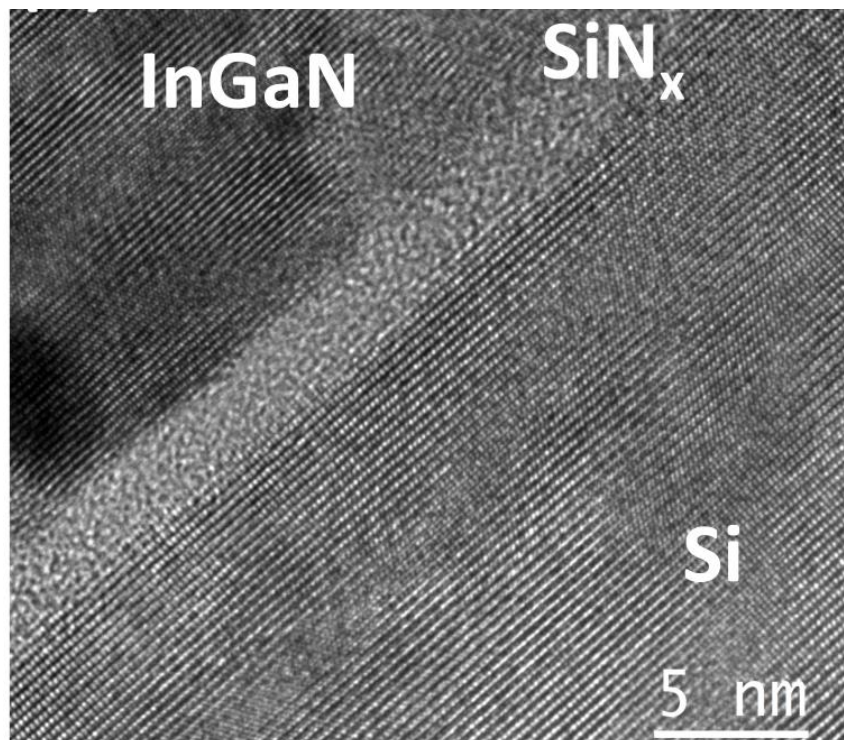
En esta ocasión, también se puede afirmar que las constantes reticulares de esta muestra son comparables a las obtenidas por HRXRD.



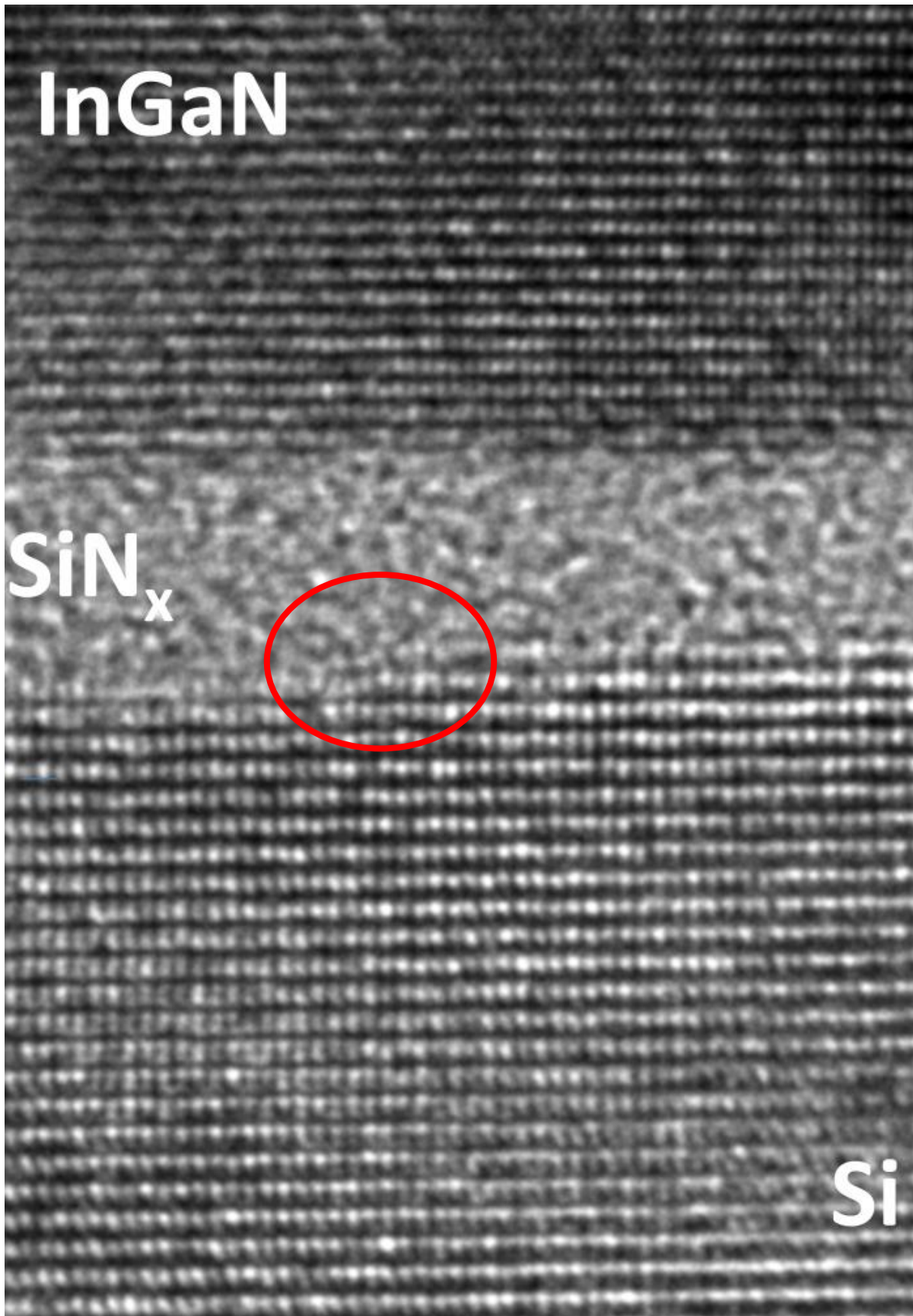
**Figura 32:** Diagramas de SAED recopilados a lo largo del eje de zona  $[11\bar{2}]$ Si/ $01\bar{1}0$ InGaN (a), y del eje de zona  $[0001]$  InGaN (b). Nótese en este último caso que los puntos de difracción están un poco arqueados, posiblemente debido a pequeñas rotaciones o inclinaciones de grano que otorgan cierta mosaicidad a la estructura a pesar de su alta calidad cristalina.

### 5.2.3.3 Resultados HRTEM

A través del análisis de las micrografías de HRTEM, se estudió el orden atómico de la intercapa de  $\text{SiN}_x$  y de tanto del Si como del monocristal de InGaN. De nuevo, se concluye que la intercapa de  $\text{SiN}_x$  es completamente amorfa, como se muestra en la figura 33 y, con más detalle, en la figura 34, y que su espesor promedio es de 2,2 nm. Es destacable apuntar que en la figura 34 se puede apreciar, como si de un escalón se tratase, un “salto” a nivel atómico en la superficie del Si, aunque este escalón no parece haberse extendido a la estructura atómica del InGaN, algo que es habitual en otros sistemas de multicapas cristalinas en los que no suele haber un tampón amorfo como el que con los presentes métodos se consigue, y que puede tener consecuencias nefastas, como la generación de un fallo de apilamiento u otros tipos de defectos planares. En este sentido, la intercapa amorfa parece tener un efecto muy beneficioso. Por tanto, aunque este tipo de discontinuidades no se observaron en la muestra A, tampoco puede concluirse que sean un inconveniente. Las distancias entre las capas atómicas del InGaN pudieron medirse, como ya se comentó previamente, utilizando como referencia de calibración las obtenidas para la estructura relajada del silicio. Los claros contrastes entre las columnas atómicas en ambos cristales se resolvieron al mismo tiempo, lo que se traduce en una heteroepitaxia perfecta. Esto es, el InGaN ha sido crecido sobre el Si (111) sin apenas desfase entre estructuras, habiendo coherencia entre ambas redes incluso con la interrupción estructural que supone el emplazamiento de la nanocapa intermedia de  $\text{SiN}_x$ .



**Figura 33.** Micrografía de HRTEM de las intercaras entre los tres materiales en las direcciones  $[11\bar{2}]\text{Si}/[01\bar{1}0]\text{InGaN}$ . El InGaN parece perder o variar parcialmente su cristalinidad en algunas regiones. Estos efectos pueden deberse a artefactos (anomalías imprevistas) provocados por pequeños cambios locales en el espesor a raíz de un *ion-milling* heterogéneo durante la preparación de la muestra, a daños provocados por exposiciones excesivamente largas al haz de electrones, o a regiones donde se han vuelto a dar rotaciones y/o inclinaciones entre los subgranos de la estructura mosaico.



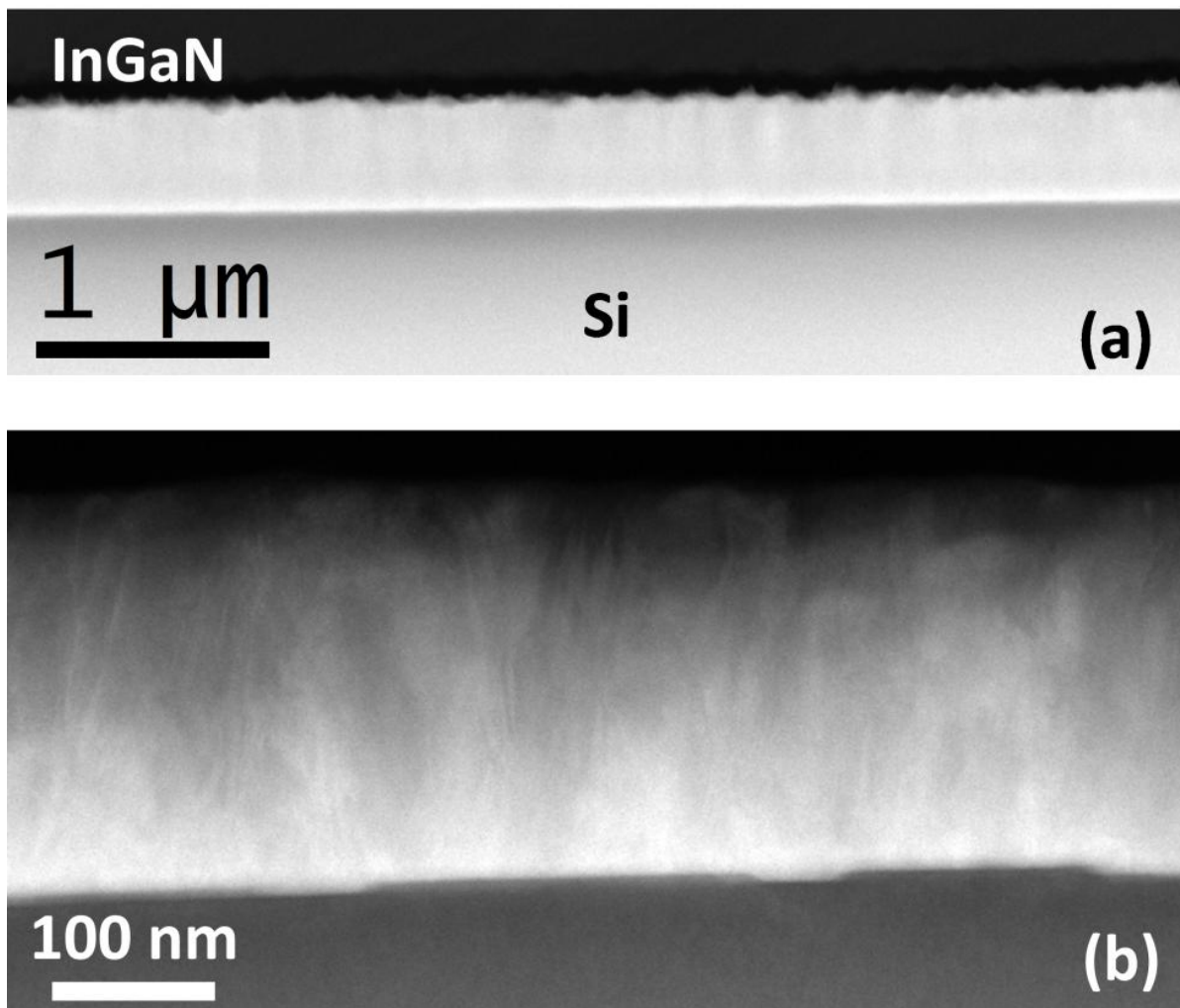
**Figura 34.** Imagen de HRTEM a muy alto aumento del sustrato y las dos capas, en los ejes de zona  $[1\bar{1}2]\text{Si}/[01\bar{1}0]\text{InGaN}$  donde se ven claramente las columnas atómicas distintivas de los dos monocristales epitaxiales y la naturaleza amorfa del nitruro de silicio. En el centro de la imagen, se localiza inscrito un salto o escalón atómico de la superficie del Si (111) que no tiene consecuencias en el cristal de InGaN.

#### 5.2.4. Caracterización química por STEM: HAADF, EDX

Al igual que en el caso anterior, se busca con estas técnicas la determinación de las proporciones en peso en galio e indio en la capa de InGaN crecida en esta segunda muestra. Dados los buenos resultados obtenidos en cuanto a su estructura y composición homogénea a raíz de lo expuesto en el análisis XRD, se espera que esta muestra sea una clara mejora respecto a la primera.

##### 5.2.4.1 Imágenes HAADF

Las fotografías registradas por HAADF muestran que la epicapa de InGaN es químicamente homogénea, como se revela en la figura 35(a), puesto que las únicas diferencias observadas en el contraste de estas imágenes se deben a dislocaciones o a pequeños cambios en el espesor de la preparación observables en la figura 35(b). Las intercaras son abruptas y no hay entremezclado discernible entre las diferentes capas.



**Figura 41:** Imágenes de HAADF de la muestra B preparada en orientación XTEM. En comparación a las obtenidas para la muestra A (figuras 16 y 17) hay una distribución mucho más homogénea del contraste claro/oscuro, indicativo de una composición del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  menos fluctuante.

### 5.2.4.2 Resultados por EDX

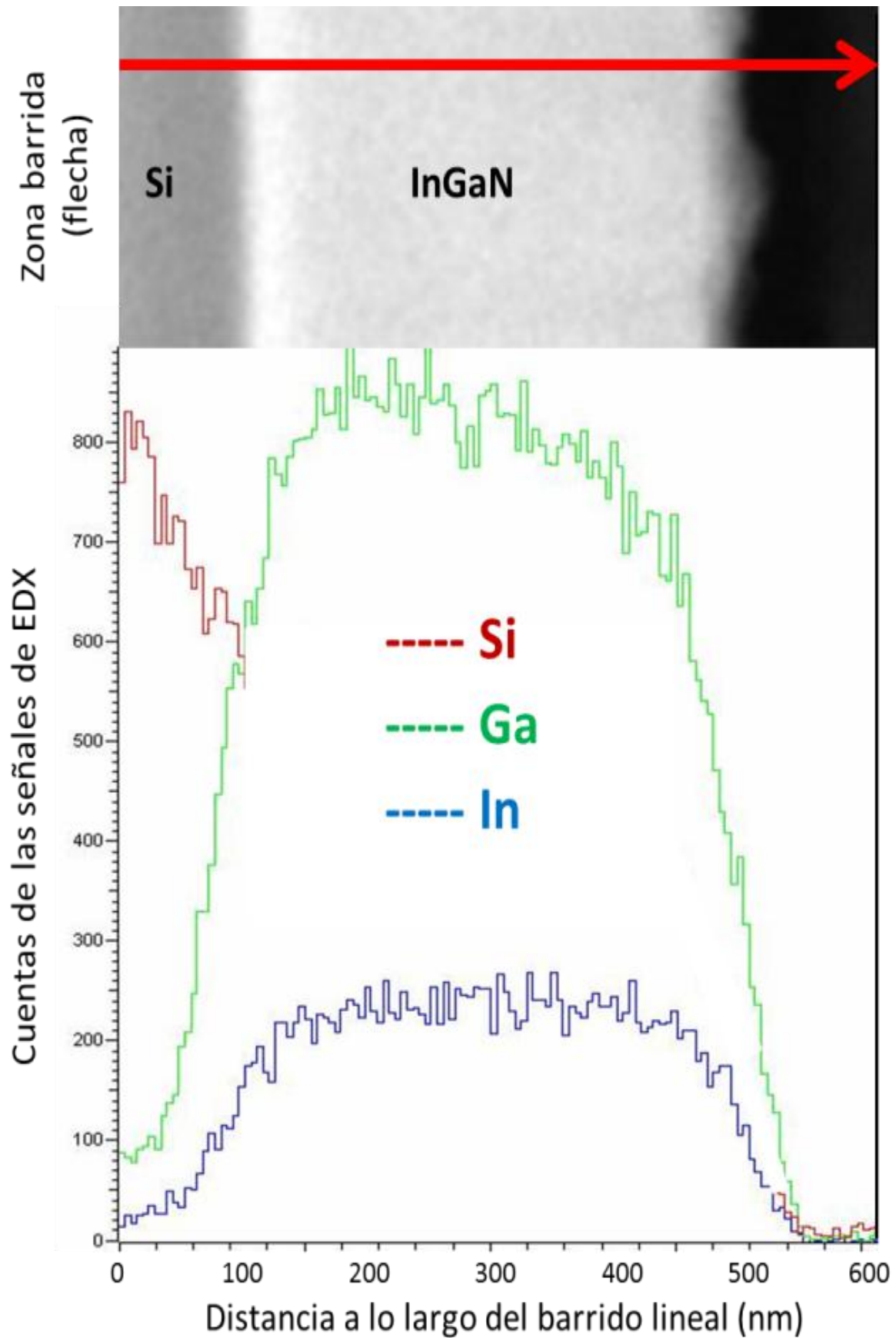
Se utilizó el análisis de EDX en modalidad STEM en diez localizaciones distintas a lo largo de la capa de InGaN, utilizando una sonda y una zona barrida de las mismas dimensiones que en el primer estudio, y procurando que se tomaran, al menos, 3000 cuentas en cada análisis. De los resultados de estos ensayos, recogidos en la tabla 3, se extrae que la composición promedio es del  $24,8 \pm 0,2\%$  en InN dentro del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Espectro	%GaN	%InN (x)
1	76,2	23,8
2	75,1	24,9
3	75,8	24,2
4	74,8	25,2
5	74,5	25,5
6	75,2	24,8
7	75,3	24,7
8	75,6	24,4
9	75,2	24,7
10	74,7	25,3
<b>Promedio</b>	<b>75,2</b>	<b>24,8</b>
<b>Desv.estándar</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>
<b>Máximo</b>	<b>76,2</b>	<b>25,5</b>
<b>Mínimo</b>	<b>74,5</b>	<b>23,8</b>

**Tabla 3.** Resultados de las medidas de EDX del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de la muestra B.

Los valores máximos y mínimos de composición detectados representan menos de un 2% de diferencia (lo que entra dentro del error absoluto cometido por la técnica), por lo que se confirma la alta homogeneidad composicional de la capa de InGaN. Comparando este promedio con el 23,9% deducido a partir del diagrama HRXRD (figura 22) es claro que los resultados son positivamente complementarios, y puede afirmarse de nuevo la formación de esa capa homogénea de composición aproximada  $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ .

Los análisis de EDX por *linescan*, por su parte, confirman también la homogeneidad de la epicapa, ya que las medidas de las señales asociadas al galio y al indio a lo largo del camino seguido por la sonda se mantienen sin fluctuaciones notables. Este hecho se muestra en la figura 42, donde se expone un espectro en *linescan* realizado con, aproximadamente, 1000 cuentas por punto analizado con la sonda a lo largo de la capa. Es oportuno destacar que también se presenta para la zona del sustrato, asociada al silicio.



**Figura 42:** Barrido lineal de EDX-STEM correspondiente al recorrido realizado por la sonda para recopilar los datos del análisis por esta modalidad de trabajo. Al igual que en el primer estudio, el lado izquierdo de la gráfica corresponde a las zonas más cercanas al sustrato.



## 6. CONCLUSIONES

A raíz de los resultados obtenidos, la principal conclusión que puede destacarse es que el crecimiento del InGaN de buena calidad, con cantidades moderadas o altas de In, sobre silicio, es ya una realidad mucho más factible que hace unos años gracias a la nueva metodología propuesta por los especialistas del ISOM, especialmente en el caso de la muestra B y otras realizadas en la misma serie de crecimientos. Considerado este hecho, pueden enumerarse una serie de conclusiones:

- La proporción en InN, determinante de la actividad optoelectrónica del material, ha sido sensiblemente superior a las que se consiguen habitualmente (menos de un 25% en InN) en ambas muestras (hasta un 40% en el primer estudio). Es destacable la labor del ISOM a la hora de optimizar el crecimiento de este material para la segunda serie de muestras, ya que se ha logrado para la muestra B, que es la de mejor calidad de la serie, en torno a un 25% de InN incorporado al InGaN con una baja dispersión incluso habiéndose conseguido capas homogéneas de  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ , mientras que el primer estudio dio lugar a una distribución muy dispar del In y el Ga, con regiones muy pobres o muy ricas en las proporciones de dichos elementos. La clave para lograr esta mejora siempre se encontró, fundamentalmente, en un drástico descenso de la temperatura de crecimiento de la capa de InGaN, lo que inhibió cinéticamente la incorporación selectiva del indio, y por ende, la aparición de heterogeneidades composicionales, en la microestructura del material.
- El estudio de los diagramas de SAED ha permitido determinar que el crecimiento del InGaN sobre Si (111) ha sido epitaxial, en vista del alineamiento de las reflexiones asociadas a las fases cristalinas de sustrato y compuesto III-N, que “encajan” desde la perspectiva de sus morfologías.
- La caracterización estructural es relativamente sencilla de conseguir hoy día gracias a las técnicas convencionales y avanzadas basadas en la microscopía electrónica o en la difracción de rayos X de las que se disponen, haciéndolas muy atractivas para el estudio de muchos materiales.
- La optimización de las condiciones experimentales fue evidente a la vista de los resultados obtenidos por PL; se pasó de un material con actividad optoelectrónica en varias regiones a otro fuertemente emisor en la zona del verde (más propio de un InGaN más rico en InN), lo que abre las puertas a una futura integración del InGaN en la actual tecnología del silicio.

Se puede concluir que el trabajo de colaboración entre las dos entidades implicadas en estos estudios ha sido completamente satisfactorio; por parte del ISOM, se ha logrado un nuevo método de crecimiento que permite un InGaN de concentración relativamente elevada en indio sin necesidad de disponer capas amortiguadoras intermedias, algo que hasta la fecha era prácticamente imposible con Si como sustrato. El trabajo de la UCA, centrado en determinar la estructura y composición del material a varias escalas, desde micro hasta nano, y en si el crecimiento del mismo era el buscado desde el principio, ha sido fundamental para establecer el nicho de interés del InGaN en la optoelectrónica. Esta labor completa la ingeniería del material, que engloba todo el proceso comprendido entre el crecimiento de las muestras y su caracterización estructural-composicional.

## 7. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] P. Kumar, P. E. D. Soto, V. J. Gómez, N. H. Alvi, E. Calleja, R. Nötzel, *Applied Physics Express*, 6, 035501 (2013).
- [2] P. E. D. Soto, P. Kumar, V. J. Gómez, N. H. Alvi, J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, *Applied Physics Letters*, 102, 173105 (2013).
- [3] P. Aseev, P. Kumar, P. E. D. Soto, V. J. Gómez, N. H. Alvi, E. Calleja, R. Nötzel, J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, *artículo enviado a Advanced Functional Materials* (2013).
- [4] F. M. Morales, J. M. Manuel, J. G. Lozano, D. González, R. Félix, J. J. Jiménez, R. García, Charla invitada y reseña en el libro de resúmenes (ref. IT13, página 123) del evento: *International Conference on Electron Microscopy and XXXIV Annual Meeting of the Electron Microscope Society of India (EMSI)*, Calcuta, India, 2-5 de Julio de 2013.
- [5] J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, P. E. D. Soto, P. Kumar, R. Nötzel, Charla aceptada y reseña en el libro de resúmenes (ref. symposium A4.II) del evento: *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2013)*, Sevilla, 8-13 de Septiembre de 2013.
- [6] J. S. Harris Jr, *Semiconductor Science and Technology*, 17, 880 (2002).
- [7] H. Yue, Z. Jinfeng, S. Bo, L. Xinyu, *Journal of Semiconductors*, 33, 8 (2012).
- [8] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *Applied Physics Letters*, 80, 3967-3969 (2002).
- [9] S. N. Mohammad, H. Morkoc, *Progress in Quantum Electronics*, 20, 361-525, (1996).
- [10] M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller, *Journal of Applied Physics*, 113, 033501 (2013).
- [11] S. Nakamura, *Microelectronics Journal*, 25, 651-659 (1994).
- [12] S. Nakamura, *Diamond and Related Materials*, 5, 496-500 (1996).
- [13] J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, *Journal of Crystal Growth* 357 (2012) 35-41
- [14] H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Lüigt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart, *Journal of Crystal Growth*, 217, 1-2, 13-25 (2000).
- [15] M. Umeno, T. Egawa, H. Ishikawa, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4, 6, 459-466 (2001).
- [16] A. T. Schremer, J. A. Smart, Y. Wang, O. Ambacher, N. C. MacDonald, J. R. Shealy, *Applied Physics Letters*, 76, 6, 736 (2000).
- [17] C. A. Tran, A. Osinski, R. F. Karlicek, I. Berishev, *Applied Physics Letters*, 75 (11) (1999), p. 1494
- [18] D. Deng, N. Yu, Y. Wang, X. Zou, H. Kuo, P. Chen, K. Lau., *Applied Physics Letters*, 96, 201106 (2010).
- [19] T. Kehagias, *Physica E*, 42, 2197-2202 (2010).

- [20] Th. Kehagias, I. Kerasiotis, A. P. Vajpeyi, I. Hausler, W. Neumann, A. Georgakilas, G. P. Dimitrakopoulos and Ph. Komninou, *Physica Status Solidi C*, 7, 1305 (2010).
- [21] L. Hsu, W. Walukiewicz, *Journal of Applied Physics*, 104, 024507 (2008).
- [22] J. W. Ager III, L. A. Reichertz, Yi Cui, Y. E. Romanyuk et al., *Physica Status Solidi C*, 6, S413 (2009).
- [23] X. Ni, J. Lee, M. Wu, X. Li, R. Shimada, Ü. Özgür, A. A. Baski, H. Morkoç, T. Paskova, G. Mulholland, K. R. Evans, *Applied Physics Letters*, 95, 101106 (2009).
- [24] M. Nawaz, A. Ahmad, *Semiconductor Science and Technology*, 27, 035019 (2012).
- [25] G. Wang, C. Xiong, J. Liua, F. Jiang, *Applied Surface Science*, 257, 8675 (2011).
- [26] Y. Yao, J. D. Aldousy, D. Wonz, J. M. Redwing, W. Linhart et al., *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*, 002617 – 002620 (2012).
- [27] H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, T. Ikari, *Journal of Crystal Growth*, 301–302, 473–477 (2007)
- [28] H. J. Kim, Y. Shin, S. Y. Kwon, H. J. Kim, S. Choi, S. Hong, C. S. Kim, J. Yoon, H. Cheong, E. Yoon, *Journal of Crystal Growth*, 310, 3004–3008 (2008).
- [29] L. Liu, J. H. Edgar, *Materials Science and Engineering R*, 37, 61–127 (2002).
- [30] X. Wang, A. Yoshikawa, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 48/49, 42-103 (2004).
- [31] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, et al., *Acta Materialia*, 61, 945-951 (2013).
- [32] M. Auf der Maur, K. Lorenz, A. Di Carlo, *Optical and Quantum Electronics*, 44, 3-5, 83-88 (2012).
- [33] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, D. A. Steigerwald, *Applied Physics Letters*, 66, 10, 1249 (1995).
- [34] K. Kim, M. C. Schmidt, H. Sato, F. Wu, N. Fellows et al., *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, 1, 3, 125-127 (2007).
- [35] F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, *Acta Materialia*, 57, 5681-5692 (2009).
- [36] Ž. Gačević, V. J. Gómez, N. G. Lepetit, P. E. D. Soto, A. Bengoechea, S. Fernández-Garrido, R. Nötzel, E. Calleja, *Journal of Crystal Growth*, 364, 123-127 (2013).
- [37] A. Romano, J. Vanhellefont, H. Bender, *Ultramicroscopy*, 31, 183-192 (1989).
- [38] E. M. James, N. D. Browning, *Ultramicroscopy*, 78, 111 (1999).
- [39] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, *Physical Review Letters*, 64, 938 (1990).
- [40] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 97, 061301 (2005).