

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**



**Estudios de estructura y composición de
heteroestructuras In(N)/InGaN/Si para tecnología
solar basada en nuevos conceptos**

Juan Jesús Jiménez Ríos

Máster Interuniversitario en Química, Curso 2013/2014

Trabajo Fin de Máster

Tutores

Dr. Francisco M. Morales Sánchez

Dr. José Manuel Manuel Delgado

**Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica y Química Inorgánica**



MÁSTER INTERUNIVERSITARIO EN QUÍMICA

MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

CURSO ACADÉMICO:

2013/2014

CONVOCATORIA:

1ª

2ª

UNIVERSIDAD:

Universidad de Cádiz

TÍTULO DEL TRABAJO:

Estudios de estructura y composición de heteroestructuras In(N)/InGaN/Si para tecnología solar basada en nuevos conceptos

ESTUDIANTE:

Juan Jesús Jiménez Ríos

TUTOR(es):

Dr. Francisco M. Morales Sánchez
Dr. José Manuel Manuel Delgado

Fecha: 17/7/2014

VºBº Tutor(es)

Fdo: Dr. Francisco M. Morales Sánchez

Fdo: Dr. José Manuel Manuel Delgado

El estudiante

Fdo: Juan Jesús Jiménez Ríos

Índice de contenidos

1. Resumen (español e inglés).	2
2. Introducción.	6
2.1. Materiales semiconductores y optoelectrónica.	6
2.2. Semiconductores III-N.	10
2.3. El InGaN como semiconductor y su problemática.	12
2.4. El nitruro de indio: crecimiento y propiedades electrónicas.	15
2.5. Defectos estructurales en semiconductores III-N.	17
3. Objetivos e hipótesis del trabajo y motivación del estudio.	20
4. Parte experimental: materiales y métodos.	24
4.1. Crecimiento de las muestras por epitaxia de haces moleculares.	24
4.2. Metodología e instrumentación usados en preparación de muestras para TEM.	28
4.3. El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).	34
4.4. Equipos TEM utilizados.	36
4.5. Técnicas de caracterización.	37
4.5.1. Técnicas TEM/STEM.	37
4.5.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional (CTEM).	37
4.5.1.2. Difracción de Electrones en Área Seleccionada (SAED).	38
4.5.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).	39
4.5.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido (STEM).	40
4.5.1.4. a Detección Anular de Electrones de Alto Ángulo en modo de Campo Oscuro (HAADF).	40
4.5.1.4. b Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	41
4.5.2. Técnicas de caracterización no basadas en haces electrónicos: Difracción de Rayos X (XRD), Difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD), Mapeado de Espacio Recíproco (RSM), Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL).	41
5. Resultados y discusión.	44
5.1. Estudios y resultados sobre muestras sin optimizar.	44
5.2. Caracterización de muestras optimizadas de InGaN.	62
5.3. Control de la composición y propiedades ópticas en capas de InGaN.	75
5.4. Desarrollo de nuevas heteroestructuras basadas en el sistema InN/InGaN/Si: crecimiento de QDs y otras nanoestructuras.	87
6. Conclusiones (español e inglés).	104
7. Producción científica asociada al trabajo.	110
8. Bibliografía consultada.	113

PRESENTACIÓN

La actividad y los resultados recogidos en la presente memoria de Trabajo Fin de Máster son el fruto del trabajo desarrollado durante el curso académico 2012/13 y especialmente durante el curso 2013/14, en el contexto de mi trabajo de investigación como estudiante del Máster Interuniversitario en Química, especialidad de “Química de los Materiales”, impartido por las universidades de Cádiz, Almería, Huelva, Jaén y Córdoba, y coordinado por esta última. El trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz (UCA) bajo la tutorización de los doctores Francisco Miguel Morales Sánchez y José Manuel Manuel Delgado, del área de conocimiento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, y vinculados al 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).

El trabajo se desarrolló en el contexto de las actividades del Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P09-TEP-5403 dirigido por el Dr. Francisco M. Morales Sánchez, 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), actualmente finalizada, que coordinó el Prof. Dr. Naci Balkan de la Universidad de Essex (Reino Unido) y a la cual han pertenecido los directores del presente Trabajo de Fin de Máster; en el caso del Dr. F. M. Morales, además, como miembro del Comité de Gestión en España. Las labores se realizaron en colaboración con el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM-UPM), en coordinación con el equipo liderado por los Prof. Dr. Richard Nötzel y Prof. Dr. Enrique Calleja.

Puerto Real, Cádiz, 17 de julio de 2014

Gdo. Juan Jesús Jiménez Ríos, autor.

Dr. Francisco M. Morales Sánchez, tutor.
Profesor Titular de Universidad

Dr. José M. Manuel Delgado, tutor.
Investigador Contratado

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 radares, lámparas de dispositivos emisores de luz (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). Estos compuestos presentan amplias posibilidades de emisión o detección en una amplia zona del espectro electromagnético que engloba a las regiones 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 material potencial candidato para la consecución de nuevas celdas solares fotovoltaicas de multiunión; y una realidad mejorable usada en fuentes de emisión monocromáticas entre el ultravioleta y el infrarrojo, en función de la composición de la aleación, pasando por el ansiado color verde, algo que ya han conseguido algunos investigadores en forma de emisores LED [1] o como láseres de diodo [2]. 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. Sin embargo, 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. Estos problemas se agravan cuando se trata de obtener el InGaN directamente sobre silicio, lo que conllevaría una serie de ventajas industriales por ser este 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. Esto provoca la formación de mezclas de componentes indeseadas y grandes porosidades en las intercaras debido a fenómenos de difusión atómica. Aunque existen algunas alternativas para crecer capas delgadas de InGaN sobre Si reduciendo la densidad de los defectos que se puedan generar, son de alto coste y reducen drásticamente la eficacia del dispositivo, motivos que impiden su fabricación y la comercialización de dispositivos basados en el sistema InGaN/Si a gran escala. Debido a estos inconvenientes, los pocos trabajos de investigación más recientes sobre el crecimiento en película delgada de InGaN rico en InN se centran en sistemas donde dicho compuesto se crece sobre sustratos menos problemáticos, como el propio nitruro de galio [3].

En el presente trabajo, se presenta el estudio de cinco heteroestructuras InGaN/Si mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y otras técnicas asociadas, centrándose en dos aspectos concretos de las mismas: se realizará una caracterización de la intercapa (nitruro de silicio) a nivel atómico, así como de las capas de InGaN que se han crecido sobre sustratos de silicio y que contienen fracciones molares progresivamente superiores de nitruro de indio. Esto se ha podido conseguir en base a diferentes técnicas de análisis estructural y composicional que servirán para evaluar la calidad cristalina y homogeneidad composicional de las muestras bajo estudio. En función de la muestra estudiada, se encuentran diferentes heteroestructuras InN/InGaN (p.ej.: puntos cuánticos de InN) que han sido crecidas mediante una novedosa técnica recientemente documentada por investigadores del ISOM-UPM [4]. Dicha técnica ha dado lugar a diferentes investigaciones con fructíferos resultados [5–9].

1. SUMMARY

Thanks to the continuous improvements and discoveries of new, useful semiconductors for many devices (lasers, photovoltaic solar cells, electronic components for radars, LED emitters...) 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 widely studied. These compounds show great emission/detection capacities 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 of developing 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 material for the successful development of new multijunction photovoltaic solar cells and an improvable reality used in emission sources operative between the ultraviolet and the infrared, as a function of the alloy composition. This even makes possible the creation of green monochromatic light emitters, which have already been manufactured by some researchers as a LED emitter [1] or as a laser diode [2]. This alloy is relatively easy to grow as a homogeneous single crystal on surfaces like sapphire with low or moderately high indium quantities. Nevertheless, 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 growing InGaN directly on silicon, which is the most commonly used substrate at the semiconductor industry and its use would imply several technological advantages. Additionally to the previously commented problems, others are: a large lattice mismatch between the InGaN and the Si (so high mechanical strains are involved during the manufacturing process), and the fact that the silicon is chemically reactive with the precursor elements of the nitrides at the temperatures often used during III-N growth. This issue originates undesirable mixtures of components and extended high porosities (caused by atomic diffusion phenomena) within the interfaces. Although there are some alternatives to improve the growth of

InGaN thin films on Si by reducing the quantities of these mentioned defects, they imply a high economical and may also drastically decrease the efficiency of the product as a semiconductor. These facts make InGaN, considering its integration inside electronic devices based upon silicon, to be not still ready for its manufacturing and commercialization on a large scale. Because of these issues, the most recent works about In-rich InGaN thin films are focused on systems where this alloy has been grown on less troublesome substrates, like gallium nitride itself [3].

In this work, a study based on Transmission Electron Microscopy (TEM) and other associated techniques of five InGaN/Si heterostructures is presented. This study is mainly focused on two objectives: a characterization of the interlayer (silicon nitride) at an atomic level, as well as a study of the InGaN layers which have been grown on silicon substrates and which contain progressively superior indium nitride molar fractions. Crystal quality and compositional homogeneity of these samples was studied through several structural and compositional analysis techniques. As a function of the sample under study, different InN/InGaN heterostructures (i.e.: InN quantum dots) have been identified. These samples have been grown by a recently reported novel methodology from the ISOM-UPM [4]. This technique has led to different research with fruitful results [5–9].

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 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 a 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 que 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 de energías 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*, alcanzará el nivel de menor energía de la de conducción, permitiendo que el material conduzca la electricidad. La figura 1, mostrada a continuación, permite entender fácilmente la diferencia entre los

tres tipos de materiales enunciados al comienzo en función de sus propiedades eléctricas.

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, hace que el material sea aislante. No obstante, 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.

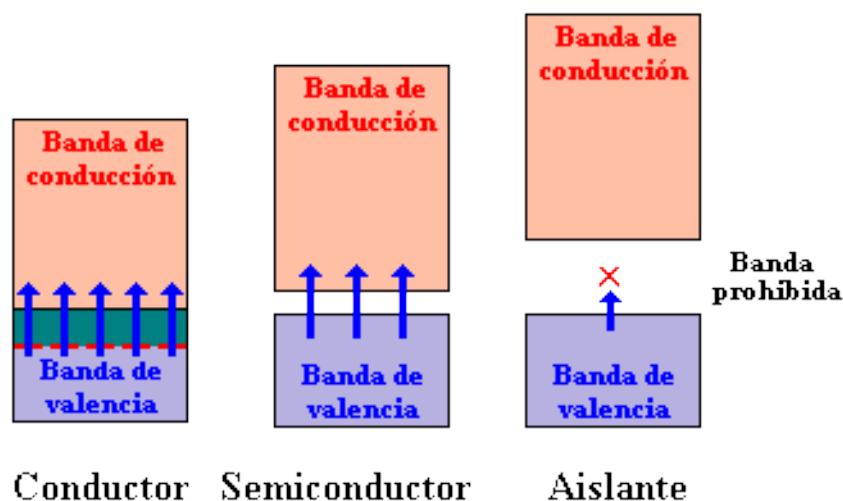


Figura 1. Diagramas de bandas de materiales conductores, aislantes y semiconductores: el espacio entre bandas es clave para definir un material en base a su comportamiento electrónico.

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. Este fenómeno lo dotaría 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 simbolizado anteriormente en la figura 1) o indirecto (el salto requiere aún más aporte energético externo debido a la desalineación 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 semiconductores con *bandgap* directo como material activo, propiedad que no cumplen algunos materiales electrónicos tan empleados como el mismo 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. Este proceso se conoce como dopado, y acaba dando lugar a semiconductores extrínsecos que pueden tener un exceso de carga electrónica (semiconductor tipo n) o un exceso de huecos (semiconductor tipo p). Ambos tipos de dopado favorecen la probabilidad de recombinación en el material.

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 de semiconductores,

formados por combinaciones de hasta cinco elementos diferentes, pero complementarios entre sí. Este es el punto de partida para la creación de dispositivos en optoelectrónica, como los diodos LED (de Light Emission Diode) o los diodos láser, basados en uniones p-n presentes intrínsecamente o introducidas mediante dopado de la estructura de estos materiales.

Los compuestos y aleaciones de semiconductores que existen actualmente 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...) y otras muchas opciones disponibles entre las combinaciones electroneutras 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*.

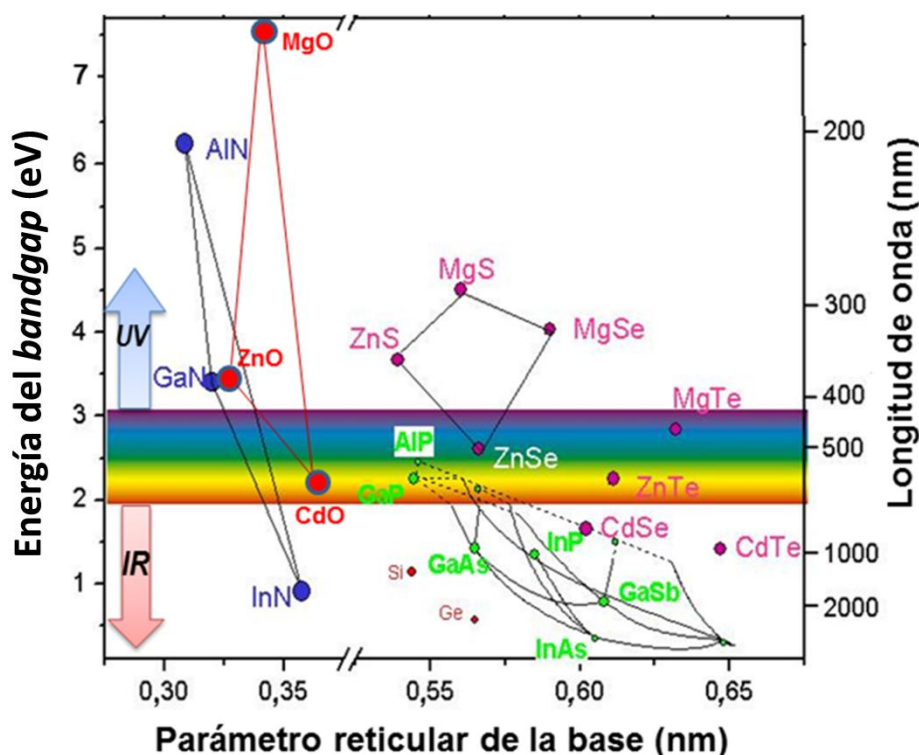


Figura 2. Relación entre parámetro reticular, *bandgap* y longitud de onda de emisión característica de varios semiconductores binarios. Las líneas representan posibles compuestos ternarios entre los que constituyen los binarios, indicados en los puntos.

Actualmente, los compuestos semiconductores son un buen punto de partida para la mejora de cualquier dispositivo que contenga componentes electrónicos, gracias precisamente al amplio abanico de opciones que pueden escogerse y que están

dispuestas a lo largo de gran parte del espectro electromagnético, como se observa en la figura anterior. Dentro del rango situado entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano se encuentran el GaN y el InN, y su aleación ternaria, el InGaN, como el material intermedio de los dos semiconductores binarios que ha sido estudiado 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 sólidos semiconductores: 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. Un ejemplo de ello se encuentra en los nitruros del primer tipo: cuando el nitrógeno, de bajo radio atómico, se introduce en la estructura del semiconductor, el *bandgap* del semiconductor disminuye, la estructura se distorsiona y las características ópticas mejoran [10]. 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 a partir de AlN, GaN e InN. Esto permite también controlar el *bandgap*, y por ende, la longitud de onda a la que serán activos los materiales, haciendo posible que, mediante su uso, se mejore y optimice la optoelectrónica de dispositivos como láseres, radares o receptores inalámbricos [11].

Nitruro de indio, InN: Es un material activo en la región del infrarrojo ($E_g = 0,68$ eV), y se ha determinado teóricamente que es el mejor de los nitruros en cuanto a ciertas propiedades electrónicas [12]. A esto contribuye que en su seno, el electrón tiene una baja masa efectiva [13] que se traduce en una elevada movilidad electrónica, entre otras propiedades ventajosas [13,14]. Esto hace que el InN sea un buen candidato en el futuro para muchos dispositivos e instrumentos que se basen en electrónica de alta potencia o frecuencia. Como principal inconveniente, el InN presenta una marcada inestabilidad térmica respecto a sus procesos de fabricación y es un material que ha venido siendo difícil de crecer epitaxialmente a gran escala sin que aparezcan defectos estructurales extensos, tales como dislocaciones de propagación, muy típicas en estos materiales [15].

Nitruro de galio, GaN: A diferencia del anterior, su actividad optoelectrónica se centra en la región del ultravioleta cercano y el azul ($E_g = 3,45$ eV). 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. Su uso no ha dejado de crecer desde el impulso que tuvo su investigación a principios de los años 90 gracias a los trabajos de Shuji Nakamura, inventor de los emisores LED [16,17]. Si bien habitualmente presenta también una elevada densidad de defectos estructurales conforme el material se va creciendo, su eficiencia optoelectrónica apenas se ve mermada. Esto le otorga un gran interés industrial y hace que hoy día sea una realidad en todo tipo de dispositivos y aparatos (Blu-Ray[®], semáforos, faros de coche, sistemas de iluminación domésticos, láseres, etc.).

En general, la fabricación actual de dispositivos basados en nitruros del grupo III no queda exenta de 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 gran tamaño y de composición y constante reticular similares a la del propio material a depositar) donde puedan crecerse estas aleaciones sin que se desarrollen demasiados defectos estructurales. Estos defectos son 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 para tales propósitos [18,19]. Sin embargo, desde el punto de vista del crecimiento de epicapas de GaN, una mejor opción en la actualidad es el zafiro [20–22] o el SiC, ya que las diferencias en parámetros de red y conductividad térmica entre GaN y Si son excesivamente elevadas (en torno al 17%). Habitualmente, se obtienen heteroepitaxias con alta densidad de defectos y tensiones en el material III-N, lo que conlleva un empeoramiento de las propiedades optoelectrónicas [23].

Desde el 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 cinc-blenda), pero termodinámicamente está menos favorecida en los binarios, y menos aún en el ternario InGaN.

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 en función de sus composiciones, haciéndolas especialmente interesantes desde el punto de vista ingenieril. En general, como ya se ha comentado, estas aleaciones $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ presentan un gran potencial para la mejora de LEDs y láseres de diodo en las regiones del azul y cercanías del verde [1,2,24,25] así como en celdas solares de multiunión o tándem, entre otros instrumentos fotónicos [27–32].

Al igual que ocurre con los nitruros binarios, o incluso en mayor medida, 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 para cantidades relativamente elevadas de In, porque la temperatura de crecimiento del GaN es muy diferente de la del InN y también difieren considerablemente en su miscibilidad a nivel termodinámico [26,33]. El InGaN se ha conseguido crecer, por ejemplo, sobre zafiro o sobre plantillas de GaN, pero normalmente con composiciones no homogéneas [34,35]. Los trabajos acerca del crecimiento como película delgada y químicamente homogénea de InGaN sobre silicio son muy escasos, siendo más típico encontrar estudios donde se crecen otras aleaciones ternarias [18,19] o InGaN a través de una metodología bastante compleja [36–38]. En este sentido, incluso algunos trabajos no sustentan los resultados declarados en base a la insuficiencia de las técnicas utilizadas para determinar la calidad cristalina del InGaN sobre Si, lo que los hace poco fiables [39].
- Existe un elevado desajuste reticular entre ambas redes (InGaN y Si, más a medida que aumente la cantidad relativa de In en el InGaN), dificultando la introducción de indio en una proporción elevada sin que aparezca una gran densidad de defectos durante el crecimiento directo del InGaN sobre el Si. Como consecuencia principal del crecimiento heteroepitaxial, la calidad del material a crecer depende notablemente de las propiedades del sustrato (constantes reticulares, coeficientes de expansión térmica...). Esto hace necesario sopesar las distintas opciones disponibles a la hora de llevar a cabo el crecimiento sobre Si, como ya se ha hecho en el caso del GaN puro [40]. Entre estas posibles estrategias cabe destacar que es

común disponer elementos de materiales que tengan un parámetro reticular intermedio entre la capa a crecer y el sustrato, normalmente conocidas como capas amortiguadoras o *buffer*, para que actúe de amortiguador de las tensiones debidas a los defectos reticulares.

- También se ha observado la generación espontánea de una película fina superficial de SiN_x cuando se expone el sustrato de Si, debidamente preparado, al nitrógeno gaseoso molecular o a radicales de N pertenecientes a un plasma, en un rango concreto de temperaturas. Este fenómeno puede aprovecharse para evitar la interferencia del sustrato por su reactividad química, ya que idealmente, durante la deposición del InGaN, el silicio no debería jugar ningún otro papel más allá de servir como un soporte para el crecimiento epitaxial. Este problema de reactividad ya se puede evitar de por sí disponiendo algunos elementos intermedios en la intercara, comúnmente denominados como amortiguadores químicos (otro tipo de *buffer*), que actúen como barreras selladoras del Si para impedir su posible difusión hacia la superficie reactiva antes de depositar el nitruro durante el proceso: AlN, AlAs, GaAs o SiC, entre otros [40,41]. La presencia de capas intermedias de SiN_x durante el crecimiento del InGaN puede ser la clave para que no se necesite el uso de ninguna de estas otras capas intermedias, y se consigan los mismos resultados, pero evitando las pérdidas de rendimiento optoelectrónico que suelen derivarse del empleo de sustancias casi aislantes eléctricamente, como el AlN o el SiC (*wide bandgap*).

Pese a todos los inconvenientes señalados, el InGaN con baja fracción molar de InN es hoy día un material muy presente en optoelectrónica de consumo. El control de la composición de esta aleación conlleva un especial interés de cara a la mejora de cuatro sectores tecnológicos de gran impacto en la actualidad:

Emisores LED en la zona del verde: A la hora de generar luz blanca, lo habitual durante la fabricación del dispositivo LED es encapsular un material semiconductor que emita en la zona del azul (como el GaN puro [17]) junto con un gas fosforado que se excite con esta radiación visible; 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, permitieran obtener una luz de mejor calidad y de

cualquier color abordable mediante la tecnología RGB. El InGaN con alto contenido en indio parece ser un buen candidato para lograr fuentes en el verde [42] habiendo algunos investigadores que ya han conseguido fabricar sistemas electrónicos emisores a esta longitud de onda [1]. No obstante, sigue existiendo una necesidad evidente en encontrar un material para este rango de longitudes de onda en los que no se consigue emisión directa con eficiencia por parte de ninguno de los sistemas semiconductores disponibles, un abismo tecnológico de ineficacia conocido popularmente como el “green gap” [43]. Asimismo, como se aprecia en la figura 2, controlar la proporción entre InN y GaN permitiría la fabricación de fuentes emisoras en todo el espectro visible, con la enorme versatilidad que ello supondría para esta aleación ternaria, y expresamente en el verde.

Celdas solares fotovoltaicas de unión múltiple: Las intercaras InGaN/Si pueden constituir de por sí la base de nuevos dispositivos fotovoltaicos, entre ellos, de celdas solares de multiunión (MJSC: Multi-Junction Solar Cells), ya que dispondrían de dos materiales que aprovechan partes críticas del espectro de emisión del Sol (de 1 a 3,5 eV). Como se ha comentado, hasta el momento, la mayoría de uniones exitosas entre estos materiales (con calidad moderada en la capa de InGaN) se ha conseguido disponiendo en su intercara un elemento aislante eléctrico, pero la unión mediante el uso de un material conductor es indispensable para el funcionamiento idóneo de estos dispositivos. El hecho de fabricar el tándem de unión simple $\text{In}_{0,46}\text{Ga}_{0,54}\text{N}(1,8\text{eV})/\text{Si}(1,1\text{eV})$, y el de doble unión $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N}(2,5\text{eV})/\text{In}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}(1,3-1,4\text{ eV})/\text{Si}(1,1\text{eV})$, con estas composiciones ideales, procurarían las máximas eficiencias de conversión para cada una de las configuraciones, superando el valor del 35% en el caso de la celda de doble unión [27].

Telecomunicaciones: La gran mayoría de dispositivos destinados a las telecomunicaciones (radares, satélites, teléfonos móviles...) trabaja emitiendo en la región del infrarrojo. Como se puede ver en la figura 2, un incremento en el porcentaje de InN en la composición del InGaN hace que la emisión del material se desplace hacia el espectro infrarrojo, convirtiéndolo en un semiconductor muy interesante de cara al desarrollo de nuevos dispositivos basados en el nitruro de indio [44].

Biosensores: Generalmente, el sensor químico se define como un dispositivo que convierte información química en una señal analítica útil para su interpretación. Se puede desglosar en dos componentes básicos: un receptor que reconozca la sustancia a

analizar, y un transductor que transforme la señal química en otra que sea medible por un instrumento. Si el receptor es de naturaleza biológica (enzimas, anticuerpos...) el dispositivo se conoce entonces como biosensor. En el caso del nitruro de indio y galio, algunos investigadores han descubierto que los puntos cuánticos de InGaN o InN son capaces, cuando son funcionalizados con las enzimas adecuadas para constituir el biosensor, de determinar rápidamente y con gran precisión la concentración de colesterol [45] o de glucosa [46], lo que resulta de interés para futuras aplicaciones médicas. Fuera de este ámbito, sistemas estructuralmente más complejos, como los hilos cuánticos de GaN/InGaN, también resultan prometedores candidatos como sensores optoquímicos para la detección de hidrógeno o de hidrocarburos [47].

En líneas generales, son dos los factores decisivos en el rendimiento de todos los dispositivos mencionados: la densidad de defectos estructurales (aunque, sorprendentemente, el hecho de contener una gran cantidad de dislocaciones no es un factor muy penalizador en LEDS basados en GaN [48]) y la forma en que se crece el InGaN dentro de la arquitectura del propio dispositivo. 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 [35].

2.4. El nitruro de indio: crecimiento y propiedades optoelectrónicas

En un principio, este fue el menos estudiado de los compuestos III-N por dos razones principales, habiéndose mencionado ya brevemente una de ellas en la sección 2.2.:

- A raíz de los estudios que se hicieron para calcular su *bandgap* a mediados de los años 80 [49] y que posteriormente fueron corroborados por otros investigadores [50], se acordó establecerlo como 1,89 eV. Con el tiempo, otros grupos determinaron, a través de medidas en capas de calidad cristalina mejorada [14,51,52] que el *bandgap* del InN se hallaría realmente entre 0,65 y 0,9 eV, valores muy inferiores que ya sí dotaban de más interés a este compuesto de cara a su uso en diodos láser de alta velocidad, fotodiodos o telecomunicaciones.
- El crecimiento de este compuesto se ve fuertemente dificultado por los desajustes reticulares y de los coeficientes de expansión térmica frente a los sustratos más habituales (zafiro, Si, GaAs...) así como por la temperatura de síntesis. Su marcada

inestabilidad térmica [53] requiere una temperatura de crecimiento tan baja (unos 500 °C) que la tasa de descomposición para el NH_3 (la fuente de nitrógeno que se utiliza) no es lo suficientemente elevada como para lograr una nitruración adecuada. Este hecho supone un riesgo de precipitación de indio metálico (el que no llega a reaccionar con el N por no haber suficiente aporte), y a su vez se favorece la posterior formación de óxidos de indio con el oxígeno ambiental [54,55].

Como se comentó al final de la sección 2.2, este compuesto, al igual que el resto de materiales III-N, puede presentarse bajo dos estructuras cristalinas principales: una termodinámicamente más estable (tipo wurtzita, red HCP) y otra metaestable (tipo cúbica, FCC). Si bien su crecimiento se ve dificultado por las razones ya descritas, hay varios motivos por los que es interesante controlar la fabricación de esta segunda variante cúbica. En primer lugar, los estudios teóricos realizados por Bagayoko et al. predicen unas propiedades electrónicas superiores a las que posee la fase hexagonal [56]. Posteriormente, las investigaciones de O'Leary et al. concluyeron que, por su mayor isotropía, el InN de este tipo permite un transporte electrónico especialmente elevado, haciéndolo un buen candidato para dispositivos de alta velocidad [57]. Otro aspecto de gran interés, ya enfocando este material a heteroestructuras más complejas, viene dado por la sinergia que se daría entre el InN y el InGaN respecto a la optoelectrónica del material: Shih-Wei Feng, en un trabajo teórico reciente [58], realizó un estudio acerca del efecto del tamaño de los puntos cuánticos (Quantum Dots, QDs) de InN cúbico sobre su estructura de bandas, y predijo que, a medida que se hacen más pequeños, el efecto que ejercerá el tamaño sobre dicha estructura de bandas será mucho más notorio, lo que implicaría repercusiones directas sobre sus propiedades optoelectrónicas. Esta teoría se aplicó también a clústeres de InGaN ricos en indio con conclusiones similares, de modo que cabe esperar una actividad optoelectrónica superior en aquellos sistemas donde se crece InN cúbico sobre una película delgada de InGaN. Sumándole a este hecho que este compuesto posee propiedades muy peculiares, como una gran acumulación intrínseca de carga superficial [59] o una notable resistencia a la radiación [60], no es de extrañar que la investigación sobre dicho material se encuentre actualmente mucho más activa que hace una década.

2.5. Defectos estructurales en semiconductores III-N

Toda imperfección que altere el orden de una red puede considerarse como un defecto estructural en el material. Esto implica la existencia de enlaces distorsionados, regiones vacías, zonas con mayor densidad atómica, y otras discontinuidades dentro de la estructura cristalina. Atendiendo a sus dimensiones, los defectos pueden clasificarse de la siguiente forma:

0D (Defectos puntuales): Afectan, como su nombre indica, a regiones tan pequeñas que pueden considerarse como puntos o nodos singulares de una red cristalina, lo que significa que son defectos asociados a posiciones atómicas aisladas. Es decir, es una categoría que incluye a aquellos defectos que implican la ausencia de un átomo o ión en la red (vacantes) o a la presencia de átomos en puntos de la red que no le corresponden (defectos intersticiales y sustitucionales).

1D (Defectos lineales): La red se distorsiona alrededor de una línea, conocida como dislocación. Juegan un papel fundamental para entender el comportamiento mecánico de todo material, y pueden clasificarse en base a la dirección que sigue la distorsión de la red respecto a la que sigue la dislocación propiamente dicha, constituida por un semiplano adicional de átomos. De esta forma, se tienen dislocaciones de arista (perpendiculares a la deformación) de hélice (paralelas) o mixtas. En el ámbito de los materiales obtenidos de forma heteroepitaxial, aquellos defectos lineales que alcanzan a extenderse más allá de la intercara substrato/material se conocen como dislocaciones de propagación (*Threading Dislocations*, TDs) y pueden ser de cualquier carácter anteriormente mencionado.

2D (Defectos superficiales): Es una discontinuidad mayor que un enlace atómico que se extiende a dos dimensiones del espacio, por lo que involucra a superficies, englobando a los propios planos atómicos del material (defectos planares, en este caso). De entre todos los existentes, destacan los bordes de grano (fronteras entre dominios cristalinos orientados en distintas direcciones), y los fallos de apilamiento (interrupciones de las secuencias características de empaquetamiento de una red cristalina, obteniéndose un apilamiento en el material distinto al habitual).

3D (Defectos volumétricos): Suelen generarse durante la fabricación de un material, y son sensiblemente más grandes que los anteriores. Este grupo comprende las grietas, poros, fisuras, precipitados, e inclusiones de otros sólidos en la estructura del material.

En el contexto del presente trabajo y los semiconductores III-N en general, resultan de interés las dislocaciones de propagación. Dichos defectos se relacionan directamente con el proceso de crecimiento epitaxial, que es como se conoce al método con el que puede fabricarse un material cristalino sobre otro mediante su deposición en forma de capa monocristalina delgada y uniforme (epicapa) que mantiene una coherencia cristalográfica con el cristal sobre el que se dispone (substrato). Cuando se trata de una heteroepitaxia (substrato y epicapa son materiales distintos) las diferencias en parámetros reticulares de ambos materiales determinan el modo de crecimiento de la epicapa: si el desajuste no es excesivamente elevado, se dice que el régimen de crecimiento es pseudomórfico, lo que significa que la epicapa mantiene los mismos parámetros reticulares del substrato a cambio de deformarse levemente por la existencia de tensiones. Conforme el espesor de la epicapa aumenta, también lo hará la cantidad de energía elástica que almacena la capa como consecuencia de esa distorsión, que acabará liberándose sobre la intercara en forma de defectos lineales llamados dislocaciones de desajuste (*Misfit Dislocations*, MDs) una vez se alcance un valor crítico (*Critical Layer Thickness*, CLT) [61]. Es en este punto cuando la capa ya se considera relajada (no deformada) a cambio de generarse defectos en la intercara y en la capa que llevan el sistema a una energía menor. Cuando el desajuste entre ambos cristales es moderado o grande, el espesor crítico será muy bajo o nulo.

Entre estos defectos que se desarrollan, son muy habituales la generación de TDs y de fallos de apilamiento situados en las fronteras entre dominios (*Domain Boundaries*, DBs), que se forman entre zonas cristalinas que tienen pequeñas desorientaciones cristalográficas como resultado de una coalescencia previa de islas [62]. Como ya se ha ido indicando en secciones anteriores, cabe destacar que la presencia de una alta densidad de TDs no supone un problema excesivamente grave de cara al funcionamiento de dispositivos optoelectrónicos basados en nitruros estequiométricos. Atendiendo al caso del GaN, que puede considerarse como el material más desarrollado y estudiado de todos los III-N, pocas veces se han descrito volúmenes con una densidad de TDs menor que 10^{-5}cm^{-2} , debido a que no se dispone en el mercado de grandes volúmenes de GaN que se puedan usar como substrato sobre el que crecer

homoepitaxialmente dicho nitruro. Esta cantidad de dislocaciones es impensable para que obleas de Si o GaAs (en los que la finalidad no es optoelectrónica) puedan desempeñar una función electrónica.

En cuanto a los defectos planares y volumétricos, además de los fallos de apilamiento, pueden destacarse tres que aparecen típicamente en capas de InGaN, así como otros nitruros ternarios y cuaternarios:

Domain Structures, DS: Supone la presencia de mezclas de fases hexagonales y cúbicas dentro de la estructura cristalina, o que la disposición sea de varios granos de una misma fase desorientados entre sí con bajos ángulos (en este caso también conocido como estructura mosaico de pseudogranos).

Phase Separation, PS [63,64]: Se observa la separación o segregación de fases con distinta composición química, lo que significa que la distribución de componentes en la epicapa no es homogénea. En muchos casos, por sus dimensiones y características periódicas puede observarse claramente una PS con modulación composicional, incluso a escala micrométrica.

Atomic Ordering, AO [65]: Consiste en que los átomos de regiones locales del material se reordenan, conformando una estructura cristalina diferente de la que consideraría como la correspondiente al cristal perfecto. Tanto este defecto como el anterior son consecuencia directa de las diferencias de miscibilidad entre los componentes de la aleación (GaN e InN, en el caso que ocupa el presente trabajo) e incluso cabe esperar la presencia conjunta de ambos. El efecto de AO más habitual en aleaciones ternarias y cuaternarias III-N es que dos átomos del grupo III que deben ocupar posiciones aleatorias, ocupen de manera preferente unas posiciones concretas. Un ejemplo de ello consistiría en la formación de columnas de átomos del mismo tipo alineados en fila, constituyendo este un tipo de ordenamiento atómico no previsto.

3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS DEL TRABAJO Y MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO

Este trabajo consiste en el estudio de cinco muestras diferentes de capas delgadas de InGaN crecidas sobre silicio con diferentes composiciones y configuraciones estructurales, principalmente mediante su caracterización por TEM. Las primeras investigaciones de estas muestras se iniciaron en el curso académico inmediatamente anterior al que se ha confeccionado la presente memoria, habiendo quedado recogido a un nivel de mayor detalle el estudio de dos de las cinco muestras en el propio trabajo de fin de grado del estudiante de máster [66]. En este sentido, esas dos primeras muestras del conjunto, caracterizadas exhaustivamente en el trabajo de grado, se fabricaron con objeto de estudiar la posibilidad de fabricar capas de InGaN directamente (sin capa amortiguadora intermedia) sobre sustratos de silicio para su futura integración en diferentes tipos de dispositivos. En dicho estudio, se marcaron también dos aspectos de gran relevancia a abordar para futuras investigaciones: (i) optimizar el proceso de fabricación de InGaN sobre silicio para generar capas de composiciones controlables, constituyéndose así una ingeniería del *bandgap*; y (ii) mejorar las características electrónicas del material introduciendo nuevos componentes en la superficie de la aleación, en forma de nanocristales de indio y puntos cuánticos de nitruro de indio, lo que abre las puertas a un potencial avance en el rendimiento de futuros sistemas semiconductores útiles para celdas fotovoltaicas, otros dispositivos optoelectrónicos y también en dispositivos en el campo de las telecomunicaciones.

Respecto a estos dos aspectos (i) y (ii), cabe señalar el interés en su complementariedad. Por ejemplo, pensando en tecnología solar fotovoltaica, un control preciso en la composición del InGaN que se pueda sintetizar permitiría fabricar las estructuras de interés para MJSC de $\text{In}_{0,46}\text{Ga}_{0,54}\text{N}/\text{Si}$ y $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N}/\text{In}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}/\text{Si}$ ya comentadas. Si se consiguiesen depositar nanocristales de In sobre las superficies de las capas de InGaN optimizadas, en algunos casos se podría conseguir mediante la nitruración de estos nanocristales una nueva ruta de generación de puntos cuánticos de InN. Por otro lado, el mero hecho de depositar InN por otras técnicas más asentadas tendría también un beneficio implícito. Asimismo, los QDs de InN también son de provecho en telecomunicaciones de $1,55 \mu\text{m}$ para competir con los arseniuros, los materiales actualmente utilizados. También sería de gran interés el conseguir apilar los QDs de InN optimizados usando espaciadores

de InGaN, porque con apilamientos múltiples de 10 capas, se podrían obtener efectividades similares a un apilamiento de 100 períodos de materiales arseniuros, debido al menor coeficiente de absorción de los compuestos III-N. Se espera que estas variantes doten a los dispositivos fotovoltaicos que las contengan de una serie de ventajas añadidas. En el caso concreto de celdas solares, por un lado, los puntos cuánticos de InN servirán para expandir el espectro de sensibilidad de la celda MJSC (activos en el rango de 1-1,1 eV). También resultarán útiles para la generación de bandas intermedias de energía para otros tipos de celdas solares como las IBSC (*Intermediate Band Solar Cells*) que ofrezcan actividad opto-electrónica adicional dentro de la banda prohibida gracias a la presencia de estos QDs. Por otro lado, las partículas metálicas de In contribuirán a generar fenómenos de resonancia mediante plasmones superficiales, y este efecto ayudará a que el dispositivo actúe con mayor eficiencia debido al campo eléctrico mejorado, a su carácter bidimensional y a la capacidad de almacenamiento de luz en espacios reducidos que estos nanocristales aportan.

Así, en nuestros estudios previos [5,6,66] se determinó que una táctica innovadora y útil para conseguir uniones InGaN/Si de calidad consiste en la nitruración de la superficie del Si como paso previo al crecimiento epitaxial del InGaN. Esto se relaciona directamente con el objetivo principal del trabajo realizado: aportar a los tecnólogos encargados de fabricar el material semiconductor InGaN información complementaria, pero igualmente imprescindible, que permita lograr una mejora en la calidad de estas aleaciones ternarias tanto desde el punto de vista de su homogeneidad a nivel de microestructura como de la estructura cristalina en sí. Asimismo, se busca lograr una composición química en el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que abarque el mayor rango de posibilidades ($0 < x < 1$), pero que, en cada caso, sea invariante a nivel local y macroscópico. Es preciso señalar que los resultados pertenecientes al estudio de las dos primeras muestras estudiadas en el curso anterior aquí se describen como un resumen de los mismos, con el propósito de describir con claridad el proceso de optimización del crecimiento de las muestras, así como la mejora obtenida en los mismos en base a los nuevos experimentos realizados. Se puede adelantar, considerando las observaciones y hallazgos realizados, y que se presentan a lo largo del trabajo, que este objetivo se ha conseguido, habiéndose determinado los parámetros de fabricación idóneos para estos materiales. Principalmente, se hizo uso de temperaturas de fabricación diferentes de las tradicionalmente empleadas para crecer estos nitruros. Las técnicas empleadas tanto

para el crecimiento de las muestras como para su estudio estructural y composicional serán definidas en el siguiente capítulo de la memoria, 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 completa caracterización de las heteroestructuras.

Este trabajo es fruto de la colaboración durante dos años entre el grupo de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz (CIM-UCA) y el departamento de Ingeniería Electrónica del Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM-UPM). Los investigadores de esta última institución fueron quienes llevaron a cabo la fabricación de las heteroestructuras semiconductoras que dieron lugar a las cinco muestras preparadas e investigadas en las dependencias de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la UCA, en concreto en sus secciones “Laboratorio de Preparación de muestras para microscopías” (LPM) y “División de Microscopía Electrónica” (DME) así como en los laboratorios propios del grupo CIM-UCA. Estas muestras, previamente, fueron también estudiadas mediante otras técnicas desde el ISOM-UPM (SEM, HRXRD, PL, RSM). Las características de las muestras cambiaron conforme los investigadores de la UPM progresaban en sus experimentos, cuyo principal objetivo era crecer capas de InGaN sobre un sustrato de silicio, al estar este presente en prácticamente la totalidad (aproximadamente un 95%) de los circuitos integrados que se utilizan en la actualidad para cualquier componente electrónico. Como primera iteración, se consiguió crecer capas de este material, pero con espesores y superficies muy irregulares. Es de esta fase de la que procede la primera de las cinco muestras expuestas en el presente trabajo. Tras la contribución realizada desde la UCA, los parámetros de crecimiento se reconfiguraron para conseguir, en intentos posteriores, capas de InGaN menos rugosas y con una composición más uniforme que se confirmó al caracterizar la segunda muestra. A partir de este punto, la optimización del proceso llevó a aumentar el porcentaje de In hasta un 25% de InN, y a intentar depositar nanocristales de indio sobre la capa de InGaN (tercera muestra). Una nitruración posterior de estos nanocristales daría lugar a la formación de puntos cuánticos de InN (cuarta muestra) que a raíz de los resultados obtenidos, se comprobó que mejoraban notablemente la luminiscencia del material. Finalmente, en la quinta muestra, los crecedores consiguieron variar la composición de la capa de InGaN hasta alcanzar un 75% de InN, valor sin precedentes hasta la fecha en

sistemas InGaN/Si, así como crecer de nuevo puntos cuánticos de InN que cristalizaron bajo el politipo cinc-blenda (cúbico), hecho que pocos investigadores han logrado hasta la fecha.

En principio, las diferencias más destacables entre las muestras se encontraba en las características de la fabricación; el proceso para obtener las dos primeras muestras sirvió para determinar los parámetros óptimos de crecimiento de la capa de InGaN. Dichos parámetros fueron los empleados, por tanto, para fabricar el resto de muestras. Por otra parte, como ya se ha indicado anteriormente, cada muestra se caracteriza por poseer una serie de componentes diferenciales justo sobre la capa de InGaN, como puntos cuánticos de InN o mesetas de geometría hexagonal. Estos rasgos servirán para identificar de forma inequívoca todas las muestras conforme sean expuestas en este trabajo. Es oportuno señalar que todas las muestras forman parte de grupos de muestras más amplios y fueron seleccionadas específicamente por los investigadores del ISOM-UPM para su estudio más profundo por TEM. En este sentido, los estudios realizados en el grupo CIM-UCA han sido trascendentales para realizar la ingeniería de estos sistemas InGaN/Si y finalmente conseguir un producto de InGaN optimizado, cuya composición química y estructura pueda controlarse por completo con la intención de fabricar $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en el rango $0 < x < 1$. Esta operación se puede definir como “ingeniería de *bandgap*”: variar una propiedad concreta de una aleación (p.ej.: su composición química) lleva a poder fijar otra serie de características, como su *bandgap* o sus parámetros reticulares, haciendo que el material sea útil para desempeñar una función modulada que lo haga útil en un nicho tecnológico concreto.

4. PARTE EXPERIMENTAL: MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado van a describirse las técnicas experimentales empleadas durante la fabricación y estudio de las cinco muestras, así como una serie de conceptos teóricos fundamentales asociados a las mismas.

4.1. Crecimiento de las muestras por epitaxia de haces moleculares

Los materiales fabricados en el ISOM-UPM se prepararon por la técnica denominada epitaxia de haces moleculares asistida por plasma generado por radiofrecuencia (Radio Frequency-generated Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, RF-PAMBE). Dicha técnica se basa en la generación de capas monocristalinas ultradelgadas y epitaxiales sobre sustratos monocristalinos con precisión atómica, utilizando para ello varios haces moleculares o atómicos que se proyectan hacia el sustrato en el vacío. Los átomos de los compuestos o elementos precursores de estos haces, al ionizarse en presencia de un plasma a alta temperatura, se depositan sobre la superficie del sustrato, creciendo así una capa uniforme y de poco espesor. Durante el crecimiento de las capas, se suele emitir dentro de la cámara, evacuada en condiciones de ultra-alto vacío (UHV), un haz de electrones acelerados que inciden sobre las primeras capas atómicas con un ángulo rasante determinado, y cuya señal de interferencia constructiva se recoge con un detector de difracción de electrones de alta energía en modo de reflexión (RHEED). De este modo, la visualización en directo de los diagramas de difracción que se van formando permite controlar en cada momento las condiciones idóneas de crecimiento, variando sus parámetros según convenga. 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 320 a 450 °C) en comparación con los que se utilizan habitualmente (más de 600 °C) para crecer materiales III-N mediante la técnica de MBE [67,68]. En el caso de otras técnicas, como MOCVD, las temperaturas de crecimiento son aún mayores (hasta 1000 °C). Antes de ello, la superficie del Si (111) se limpió de óxido nativo manteniendo el sustrato evacuado a 800 °C durante 30 minutos, en todos los casos de las muestras que atañen al presente trabajo. Tras el crecimiento del InGaN durante una hora, las muestras se enfriaron progresivamente hasta temperatura ambiente. La

velocidad de enfriamiento es una etapa crucial si se realiza desde altas temperaturas (en torno a 700 °C) puesto que una excesiva puede llevar incluso a la fractura de la oblea si los coeficientes de dilatación térmica de silicio e InGaN son significativamente diferentes [40]. En el caso de estas muestras, que se enfrían desde menos de 500 °C hasta temperatura ambiente, este efecto no se da a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/min, que puede considerarse un valor moderado.

La presión de trabajo: Es imprescindible operar en condiciones de UHV para que no aparezcan impurezas sobre el sustrato y así lograr un crecimiento epitaxial óptimo del material, algo que se consiguió con el uso de un equipo comercial MECA 2000 para crecimiento por PAMBE.

El flujo y craqueo del N₂: El nitrógeno molecular es químicamente inerte, por lo que se hace necesario disociarlo a radicales monoatómicos. En los crecimientos de las muestras bajo estudio se consigue hacer reactivo el N mediante una fuente que genera un plasma mediante radiofrecuencias (RF) actuando a una potencia de 350 W.

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. Este flujo se puede expresar también en forma de BEP (Beam Equivalent Pressure) que es la presión a la que subiría la presión base de la cámara tras las entradas de los elementos que participan durante el crecimiento si estas ocurriesen de forma individual.

La estructura final que se esperaba en las muestras se recoge en la figura 3, donde se indica que el InGaN crece sobre una capa fina de SiN_x. La dirección de crecimiento del nitruro coincide con su dirección [0001], lo que le da un carácter polar. Por otro lado, el cristal de silicio se dispone con la dirección [111] orientada a lo largo de la dirección de crecimiento de la heteroestructura. Los trapecios amarillos en un lateral de la figura representan las estructuras adicionales crecidas sobre la superficie del InGaN en algunas de las muestras. Una gran ventaja del MBE es que se consigue un alto control sobre el flujo de los elementos III y N constituyentes, lo que permite obtener epitaxias de buena calidad.



Figura 3. Esquema genérico de las heteroestructuras caracterizadas. El estudio se centrará en las capas crecidas por MBE (SiN_x , InGaN, In y/o InN, el substrato es una oblea comercial).

Es evidente que las estructuras así 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 substrato sobre el que se da el crecimiento epitaxial de la muestra (Si (111)), la epicapa o capa superior de material crecido (InGaN), y una capa intermedia, denominada habitualmente como amortiguadora (*buffer*), necesaria para a la vez sellar químicamente y reducir el desajuste reticular entre substrato y material. El hecho de no tener la clásica capa *buffer* intermedia es lo que diferencia a estas muestras, y lo que supone la mayor novedad al respecto vistos más tarde para su utilidad tecnológica, su efectividad como sellante químico, y su idoneidad para conseguir una epitaxia aun siendo amorfa.

Si bien las técnicas empleadas en su estudio son idénticas para las cinco muestras estudiadas, es preciso señalar que el crecimiento de ambas fue llevado a cabo por el ISOM-UPM, mientras que la preparación de las mismas para la caracterización estructural y química, descrita en el siguiente apartado, se desarrolló en las dependencias LPM y DME de los SCCYT. De las especificaciones concretas tras la fabricación de cada una de las cinco muestras estudiadas se hablará a continuación.

El sistema MECA 2000 para crecer las estructuras de InGaN (0001) sobre Si (111), mediante PAMBE, está equipado con una fuente activa de radiofrecuencias de plasma de nitrógeno comercial. Tras cargar el substrato en la cámara de crecimiento, se aumentó la temperatura a 800 °C, para eliminar todo el óxido superficial residual (nativo), y posteriormente, se elevó la temperatura hasta 850 °C durante 20 minutos con la intención de estabilizar la temperatura de nitruración. El siguiente paso del proceso de crecimiento consiste en exponer el substrato, manteniendo la temperatura, a un flujo activo de nitrógeno. Para todas las muestras, las condiciones de nitruración por las que se obtiene una capa superficial de SiN_x son iguales: se aplica un flujo de $5,7 \cdot 10^{14}$ átomos / cm^2s de un plasma de nitrógeno activo. Este plasma fue generado por radiofrecuencias a una potencia de 350W, a partir de un flujo de 0,9 sccm (cm^3/min) de

gas N_2 . La capa de SiN_x se formó durante 5 minutos, hasta alcanzar un espesor nominal de 2 nm, aunque, como se comprobó durante la caracterización estructural de las muestras, se encontraron ligeras variaciones de este valor, posiblemente debidas a fluctuaciones en las condiciones experimentales o a rugosidades del sustrato utilizado. Más que una deposición de material al uso, la lámina de nitruro se consigue por la difusión de N en las primeras capas del Si.

El crecimiento de las capas de InGaN, posteriormente, se realizó a distintas temperaturas y flujos de nitrógeno y átomos del grupo III. Para la primera muestra, se usó una temperatura de sustrato de 450 °C, una velocidad de crecimiento de 0,45 $\mu\text{m/h}$, y unos flujos para In, Ga y N de 1,5 nm/min; 6,0 nm/min; y 9,8 nm/min, respectivamente. Posteriormente se creció una serie de capas de InGaN 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^2s ; y entre 1,3 y $1,8 \cdot 10^{14}$ átomos/ cm^2s), y también a cuatro temperaturas de crecimiento diferentes (entre 313 y 480°C). Estas temperaturas más bajas contribuyen al mejor control de la incorporación del indio a las capas de InGaN, al variar la estequiometría de los metales que se estaban depositando sobre el Si y sus proporciones relativas, dando lugar a cuatro capas distintas con fracciones molares promedio de InN entre el 9 y el 51%. Una de estas muestras fue la seleccionada por el ISOM-UPM como segunda muestra para su caracterización por TEM. Para las capas de las tres últimas muestras, las condiciones de crecimiento del InGaN fueron similares a la de la primera muestra, con un matiz: la formación de estructuras con indio sobre la capa de InGaN requieren emplear un flujo adicional de este elemento (manteniendo el de nitrógeno para la nitruración de estas estructuras) durante diez segundos antes de enfriar la oblea y finalizar el proceso. La tabla 1 recopila las condiciones de crecimiento de las cinco capas de InGaN anotadas con (a): temperaturas del sustrato (T_s), BEP de In y Ga, y las velocidades de crecimiento hasta el espesor de capa indicado. Las filas en las que se añade la notación (b) al nombre de la muestra indican las condiciones de crecimiento y espesores promedio de las estructuras con In sobre las capas de las tres últimas muestras. La notación (*) en la primera fila indica que no se dispone de los BEP de esta muestra, quedando recogidos en forma de flujos atómicos al comienzo del párrafo. Por otra parte, es preciso explicar el intervalo de temperaturas marcado en la segunda muestra: utilizar una temperatura de sustrato de en torno a 450 °C es un buen compromiso entre calidad cristalina y evitar problemas de separación de fases. Sin

embargo, tiempo después de haberse fabricado esta muestra, desde el ISOM se comprobó que el termopar de la cámara de crecimiento no funcionaba correctamente, por lo que se desconoce la temperatura exacta a la que se fabricó esta muestra y el resto del conjunto de la que procede.

Muestra	T _s / °C	BEP In / torr	BEP Ga / torr	Espesor / nm	Vel. Crecimiento / nm s ⁻¹
M1(*)	450	--	--	450	0,125
M2	320-480	7,45·10 ⁻⁸	2,96·10 ⁻⁷	465	0,129
M3	480	7,45·10 ⁻⁸	3,09·10 ⁻⁷	375	0,100
M3(b)	480	1,02·10 ⁻⁷	--	20	2,000
M4	480	7,45·10 ⁻⁸	3,09·10 ⁻⁷	350	0,010
M4(b)	480	1,02·10 ⁻⁷	--	12	1,200
M5	450	2,64·10 ⁻⁷	1,12·10 ⁻⁷	475	0,130
M5(b)	450	2,64·10 ⁻⁷	--	3,5	0,350

Tabla 1. Condiciones de crecimiento de las cinco muestras (notación definida en tabla 2).

La tabla 2 recoge, para las muestras presentadas en el presente trabajo, la equivalencia de notación en el presente documento y el código usado por los investigadores del ISOM-UPM en comunicaciones científicas acerca de estas heteroestructuras [5–8].

Muestra	Código ISOM-UPM
M1	ME
M2	M64
M3	M125
M4	M129
M5	M208

Tabla 2. Equivalencia de notaciones UCA / ISOM-UPM.

4.2. Metodología e instrumentación usados en preparación de muestras para TEM

La maquinaria y herramientas usadas para la preparación TEM del material se encuentran ubicadas en los laboratorios propios del grupo CIM-UCA y en el LPM de los SCCYT-UCA. Para caracterizar estructuralmente una muestra de un semiconductor u otros sólidos a escala micro o nanoscópica, una técnica muy versátil y potente para ello es la microscopía electrónica, lo que implica someter la muestra a diferentes tratamientos previos a poder estudiarla. En un microscopio, la partícula incidente usada determina tanto la resolución espacial como energética de la medida. En el caso de

utilizar electrones, en cuyo caso ya se habla de microscopía electrónica, habitualmente se tiene, ignorando las aberraciones en las lentes del instrumento, una resolución teórica del orden de unos pocos picómetros (10^{-12} m) muy superior a la conseguida con fotones (microscopía óptica). Por tanto, se tiene con esta técnica un apoyo ideal para el estudio de estructuras incluso hasta la escala nanométrica, aunque ciertos materiales, como los que poseen propiedades magnéticas, no pueden analizarse por esta técnica, debiéndose recurrir a otras alternativas. Considerando, además, que el electrón interactúa de una forma u otra en función del material, pueden emplearse diferentes subtécnicas derivadas que permiten una caracterización más profunda del mismo a distintos niveles estructurales y químicos. Existen dos tipos básicos de microscopía electrónica, dependiendo de la geometría de detección de las partículas resultantes de la interacción electrón-muestra:

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): La imagen obtenida se forma por una sonda o haz de electrones que recorre la superficie en un movimiento sistemático de barrido. Las señales que se obtienen son variadas, y se definen según la interacción que han tenido con los átomos de la muestra bajo estudio (electrones retrodispersados, secundarios, rayos X, electrones Auger...). Según el tipo de señal, la información que se recoge en el detector habilitado para ello, situado entre dicho material y la fuente de electrones, permitirá visualizar la topografía, composición química, cristalografía, etc., de un material con resoluciones superiores a las que se consiguen con el microscopio óptico (normalmente hasta pocas decenas de nanómetros). En comparación con la metodología requerida para preparar una muestra para su observación en TEM, la preparación para SEM es un proceso más simple (requiere menos pasos).

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): En este caso, no se trabaja con las interferencias de los electrones provenientes de la superficie de la muestra, sino que se trabaja con aquellos electrones que alcanzan un detector localizado tras la muestra, teniendo estos que atravesarla al estar en el transcurso de su camino óptico. De nuevo, en función de la interacción electrón-muestra, la señal procedente de la misma se recogerá en el detector en forma de imágenes, espectros, diagramas de difracción, etc., pudiéndose localizar, al igual que en un SEM, algún tipo de detector entre la muestra y la sonda para determinadas técnicas, como es el caso del EDX. Tanto en esta modalidad de microscopía como en la anterior, la resolución se puede mejorar a través de dos vías: aumentando la velocidad que alcanzan los electrones (voltajes de aceleración

superiores) o corrigiendo las aberraciones ópticas de las lentes, siendo esta segunda opción la más eficaz en la actualidad. En el caso del TEM, bajo las condiciones adecuadas, su resolución puede llegar a superar el orden subnanométrico y permitir la observación, por ejemplo, del potencial proyectado de las columnas de átomos constituyentes de un material cristalino. Su configuración permite el uso de diferentes complementos en el montaje técnico, capaces de ofrecer información adicional.

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. Esta preparación tiene como objetivo el reducir su espesor hasta el punto de permitir que los electrones puedan atravesar el material por completo. El espesor final de la muestra para que cumpla la condición de electrón-transparencia depende del voltaje al que se aceleren los electrones en el microscopio, y el tipo de material bajo estudio. 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 semiconductoras [69].

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 es obtener una muestra cuya imagen, al observarla en el microscopio, sea un corte transversal de la estructura presente en la misma, donde se podrán distinguir, como se expuso en la figura 3, las distintas secciones de la muestra (epicapa, intercapa y sustrato). A través de las imágenes obtenidas para esta disposición, en función de la orientación que tenga la muestra respecto al haz, será más o menos laborioso extraer información como la composición de la capa, su espesor, su calidad cristalina, etc.

PVTEM (“*Planar-View*”): Esta preparación permite observar la estructura del material en la dirección perpendicular a la anterior disposición, como por ejemplo, en la dirección paralela a la de crecimiento de la capa de InGaN sobre el Si. La imagen devuelta por el microscopio sería una vista “cenital” de su estructura en base a ese plano de crecimiento. Es otra opción, igual de válida que la preparación XTEM, para caracterizar la estructura, que además permite una identificación complementaria de defectos estructurales observados desde otras orientaciones.

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 de transmisión:

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. Una vez se han preparado dos de estos listones de la muestra de interés, la operación se repite con listones extraídos de obleas de silicio, hasta disponer de seis fragmentos adicionales que servirán de soporte para la muestra. Se limpian todos los trozos con un disolvente adecuado, y se pegan entre sí con un adhesivo de tipo epoxi 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 un conjunto que se conoce como balsa. Esta etapa es propia de la preparación por XTEM, al ser la que permitirá observar cortes transversales de la muestra. Los pasos de la preparación PVTEM de la muestra, junto con los siguientes pasos de preparación para la disposición XTEM, se describen a continuación.

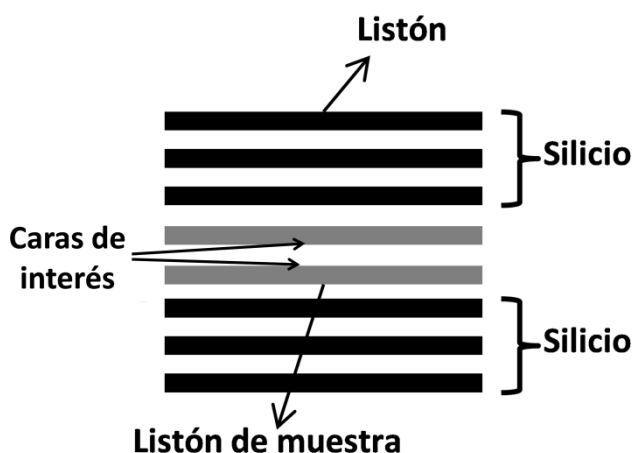


Figura 4. Montaje final de la balsa de listones en preparaciones XTEM de muestras de interés soportadas sobre silicio. Los listones centrales se unen por las caras activas o de interés que contienen el material a estudiar en sus superficies.

Desbaste mecánico y pulido: El siguiente paso consiste en reducir el espesor de la balsa, 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 la empresa GatanTM) donde se ubica 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. Procurando limpiar con agua entre el paso de una lija a otra, hay que adelgazar la balsa hasta que esta tenga unos 500 μm de espesor. Para ello, la muestra se extrae del *Disc-Grinder* con unas pinzas (de aquí en adelante la muestra ya es demasiado frágil como para ser manipulada con las manos) y se lleva a una cortadora de ultrasonidos. Este instrumento se utiliza para cortar una sección circular de 3 mm de diámetro (el mismo que tendrá el portamuestras del microscopio electrónico) que se volverá entonces a lijar hasta unos 100 μm de espesor. En el caso de la preparación PVTEM, se corta directamente un cilindro de muestra de 3 mm de diámetro, se pega al portamuestras por la cara activa y se lija hasta unos 50 o 60 μm . Se procede entonces como se indica en el siguiente párrafo, pero trabajando por la cara no activa (la que no contiene el material a estudiar en cuestión, sino el substrato).

El siguiente paso es generar una superficie 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, llegándose en este caso a los 15 μm de espesor como máximo en el centro del valle que forma el hoyuelo central que se realiza haciendo girar muelas cilíndricas sobre la muestra, que a su vez gira sobre sí misma. Hecho esto, se pega una rejilla anular de cobre o molibdeno 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 una pequeña zona submilimétrica en la muestra bombardeando la zona más delgada de la misma con haces de iones Ar^+ acelerados entre 1 y 3 keV, 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 áreas del tamaño de micras, de espesor uniforme por debajo de los 200 nm, y por tanto electrón-transparentes dados los voltajes de aceleración de electrones utilizados. Esta zona se conoce como playa de la muestra TEM. Como esta región de perfil tiene el aspecto de una cuña, el espesor mínimo teórico es de cero nanómetros en su extremo. Se considera que una preparación es óptima para su observación al microscopio cuando el espesor de la playa es igual o inferior a 50 nanómetros.

Con la intención de poner en práctica su eficacia y compararlo con el método tradicional arriba descrito, una de las muestras en disposición XTEM fue preparada a

través de otro proceso más automatizado, propuesto por la empresa Technoorg-Linda. Dicho proceso comienza igual que el método tradicional (clivado y pegado de balsas). Una vez preparado el conjunto, se utiliza una microsierra de diamante y se corta la mayor cantidad posible de piezas. A cada una de estas piezas se le coloca una rejilla de titanio mediante el uso de unas herramientas específicas que servirán para acomodar e inmovilizar la muestra en la rejilla. Tras esto, la muestra se pega a la rejilla utilizando un pegamento en polvo que polimeriza subiendo la temperatura. Transcurrido un tiempo que depende de la temperatura marcada en la microestufa (en torno a minutos) el pegamento se habrá secado, momento en que se retiran los restos sobrantes del mismo con otra herramienta específica.

A partir de este punto, el método de Technoorg-Linda converge con el tradicional, pudiéndose realizar el adelgazamiento del conjunto muestra-rejilla por la vía anteriormente descrita, o utilizando una máquina automática provista por la empresa, la MicroPol modelo MC2. Esta máquina realiza desbastes mecánicos con una intensidad y duración previamente fijadas por el usuario. Este método tiene como principal ventaja el aprovechamiento superior de la muestra inicial (puede obtenerse un mínimo de media docena de preparaciones si se miden bien los cortes con microsierra) y el soporte de una rejilla desde prácticamente el inicio del proceso, previniendo de fracturas. Como aspectos en contra, es un método ligeramente más complicado que el tradicional (las rejillas son fáciles de romper si no se manipulan con cuidado) y más costoso por el empleo de instrumentos adicionales (MicroPol, microestufa para preparar el pegamento y pegar la muestra a la rejilla...). El uso de lijadora automática es el principal inconveniente de este método, ya que hace menos flexible el proceso de desbaste (hay que hacer predicciones entre el tiempo y la intensidad de cada operación, atendiendo además al material en sí). No obstante, no es objetivo de este trabajo determinar cuál de las dos vías es más eficaz para la obtención de muestras preparadas para TEM.

Desde la UCA, el estudio de las muestras por técnicas de microscopía electrónica empezó con la metodología arriba descrita (método tradicional para cuatro de las muestras, y método de Technoorg-Linda para la quinta). Esto implicó emplear varios intentos en la preparación de muestras TEM para el estudio, partiendo de obleas de diámetros variables, similares a la mostrada en la figura 5a, consiguiéndose siempre un mínimo de dos preparaciones electrón-transparentes con el mismo aspecto que el de una muestra en disposición PVTEM (b) y otra en disposición XTEM (c). La figura (d)

muestra una preparación XTEM por el método de Technoorg-Linda, donde se distingue la rejilla de titanio que aloja a los listones de muestra.

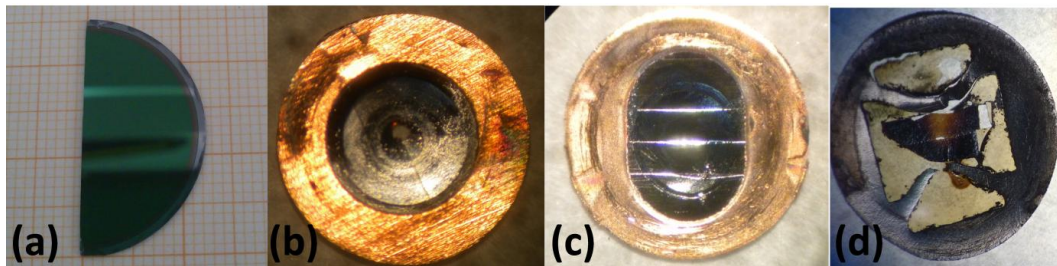


Figura 5. Fotografías de una oblea de muestra sin preparar sobre papel milimetrado (a), e imágenes de microscopía óptica del aspecto de una preparación PVTEM (b) y otra XTEM (c), estando soportadas en rejillas de cobre de 3 mm de diámetro o en una de titanio (d).

4.3. El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Desde que Knoll y Ruska propusieran un primer sistema de microscopía electrónica [70], este instrumento no ha dejado de evolucionar hasta convertirse en, prácticamente, laboratorios a pequeña escala por el amplio abanico de técnicas disponibles en la mayoría de los equipos disponibles en el mercado. En la actualidad, son muchas las partes que pueden distinguirse en un microscopio electrónico de transmisión, como puede observarse en la figura 6, que es una representación del corte en perfil de este instrumento en cuanto a sus componentes típicos y secciones.

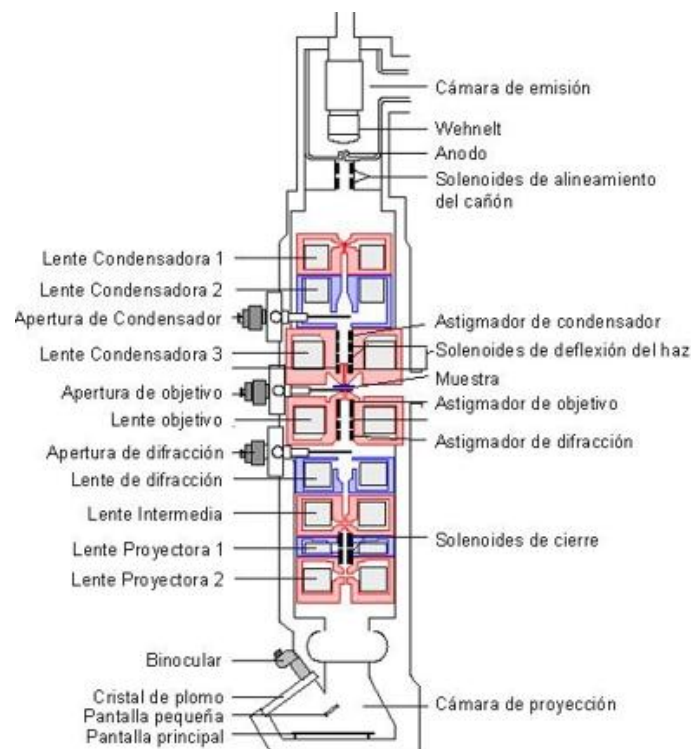


Figura 6. Sistema de lentes de un microscopio electrónico de transmisión. Esquema tomado de la referencia [71].

Esta figura puede desglosarse en varias partes atendiendo a sus funciones. Toda la columna se mantiene en ultra-alto vacío para que el medio no absorba ni disperse a los electrones colimados en un haz. En la parte superior del equipo se localiza el filamento o cañón de electrones, que es el encargado de generar el haz de electrones que interactuará más tarde con la muestra. El filamento puede trabajar mediante dos efectos, en función del modelo de microscopio: emisión termoiónica (el filamento, de wolframio, W, o de hexaboruro de lantano, LaB₆, se somete a una diferencia de potencial y se calienta para emitir los electrones), o bien por emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG, donde se aplica un campo eléctrico para arrancar los electrones del filamento y otro para acelerarlos). La principal diferencia entre ambas fuentes es que la de FEG genera un haz mucho más brillante, monocromático y coherente a cambio de un coste económico muy superior. El cilindro etiquetado como Wehnelt sirve para controlar la orientación del haz, mientras que la diferencia de potencial aplicada al ánodo (habitualmente de 80 a 200 kV) determinará la aceleración que tomarán los electrones en la columna. Como se ha comentado, esto influye directamente en la resolución máxima que podrá alcanzarse en el microscopio. La siguiente sección importante del microscopio se encuentra en las bobinas electromagnéticas que actúan de lentes en la óptica del haz de electrones. Las primeras son las lentes condensadoras, una serie de espiras que se colocan en torno a solenoides para generar flujos magnéticos específicos que hacen que la sonda sea lo más estrecha posible antes de atravesar la muestra por la zona electrón-transparente (playa). A la salida de la muestra, una o varias lentes objetivo se encargan de focalizar y ampliar la señal procedente de la interacción electrón-muestra. Posteriormente, la señal será tratada por una serie de lentes intermedias para, por ejemplo, escoger un modo de imagen (SAED, BF, DF...) antes de alcanzar las lentes proyectoras. Estas lentes, como su propio nombre indica, expanden el haz hasta una pantalla fluorescente localizada en la parte inferior de la columna que se encarga de mostrar la imagen o diagrama final. El resultado de todo el proceso, en función de la configuración de lentes escogida, será un diagrama de difracción de la estructura interna de la muestra o una micrografía proyectada asociada al contraste provocado por la interacción de uno o varios de los haces con el material. Estos resultados se pueden recoger bien a través de una cámara CCD para adquirir imágenes en formato electrónico, o bien por medio de placas fotográficas que pueden revelarse y escanearse posteriormente.

4.4. Equipos TEM utilizados

El instrumental usado, además del empleado para la preparación de muestras, consiste en tres microscopios electrónicos de transmisión (ilustrados a continuación en la figura 7), localizados en las dependencias de los SCCYT-UCA:

JEOL 1200-EX: Posee un filamento de wolframio que genera el haz de electrones por efecto termoiónico. Alcanza hasta los 120 kV de voltaje y se destina, fundamentalmente, al estudio por contraste de difracción y a la difracción de electrones. El portamuestras, de entrada lateral a la columna, cuenta con un goniómetro de doble inclinación, con un rango de giro de $\pm 60^\circ$.

JEOL JEM 2010-FEG: Este microscopio usa una fuente de electrones de efecto de campo, procedente de un filamento de LaB_6 . Trabaja a 200 kV y también se ha usado para contraste de difracción, TEM de alta resolución y análisis composicional, y su resolución máxima alcanza los 1,9 Å. El rango de giro de su goniómetro, también de entrada lateral y de doble inclinación, es de $\pm 24^\circ$.

JEOL JEM-2100 LaB₆: También trabaja por efecto termoiónico, pero el filamento que contiene el cañón es de LaB_6 . Alcanza los 200 kV de voltaje de aceleración y se utiliza para contraste de difracción, TEM de alta resolución y análisis composicional, con una resolución máxima de 2,5 Å. Admite módulos opcionales para control remoto y experimentos de reconstrucción 3D. El rango de giro del goniómetro de doble inclinación es de $\pm 30^\circ$.

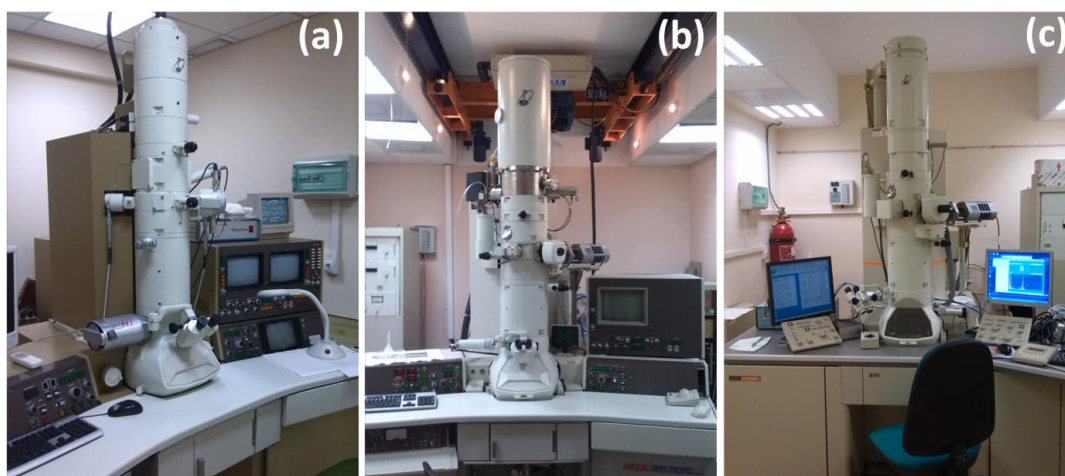


Figura 7. Fotografías tomadas en los SCCYT-UCA de los microscopios electrónicos de transmisión JEOL 1200-EX (a) JEOL JEM 2010-FEG (b) y JEOL JEM-2100 LaB₆ (c).

Los dos últimos microscopios tienen módulos EDX, aunque los espectros de EDX que se analizaron en el contexto de este trabajo de investigación solamente se han registrado con el que está equipado el microscopio JEOL 2010-FEG (INCAPentaFET-x3). Por otra parte, dicho modelo 2010-FEG dispone de una unidad para realizar STEM, así como detector HAADF para la aplicación de dichas técnicas. De forma complementaria a este instrumental, se han usado programas informáticos de tratamiento de imagen, principalmente GATAN-Digital Micrograph (que también se usa como controlador de los microscopios JEOL 2011 y JEOL 2010-FEG). Para el tratamiento de datos y cálculos matemáticos que completan el estudio TEM, se han usado los programas informáticos MSOffice Excel, Matlab, Origin y Mathematica.

4.5. Técnicas de caracterización

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

4.5.1. Técnicas derivadas del TEM

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

4.5.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional (CTEM)

Toda señal recogida en la pantalla situada al final de la columna será debida única y exclusivamente al haz de electrones que ha sido transmitido cuando atraviesa la muestra. Esto quiere decir que lo que se observa en pantalla es una proyección de todo lo que no ha sido atravesado por el haz. El microscopio dispone de múltiples aperturas y filtros para escoger aquellos haces que sean de interés (no dispersados, dispersados elástica e inelásticamente...). Así, manejando las aperturas de las lentes objetivo, por ejemplo, se puede trabajar con aquellos haces que se desvíen por familias de planos concretas de un cristal. De esta forma, empleando las configuraciones adecuadas del

sistema de lentes, se posibilita la operación bajo diferentes modos de trabajo, que dan distintos tipos de información acerca del material:

Contraste de difracción (Diffraction Contrast, DC): Se seleccionan aquellos haces difractados que se asocian a una misma familia concreta de planos cristalográficos. Si con la apertura de objetivo se seleccionan 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, se dice que se está trabajando bajo condición de campo brillante (Bright Field, BF). El resultado de esto es una imagen con fondos claros y contrastes oscuros, representativa de la estructura atómica en esa dirección, es decir, de la presencia de defectos estructurales, intercaras, etc. Si se selecciona uno de los haces difractados en lugar del transmitido, se estará operando bajo condición de campo oscuro (Dark Field, DF) lo que da lugar a un contraste invertido en la imagen que permite discernir mejor las imperfecciones, ahora de un color claro, sobre un fondo oscuro. Orientando la muestra a lo largo de uno de sus ejes de zona (dirección cristalográfica principal perpendicular a un plano cristalográfico) se obtendrá una micrografía BF-XTEM (o PVTEM) en eje de zona.

Contraste de difracción en 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). A partir de ese punto, se pueden realizar las operaciones pertinentes para alcanzar de nuevo condiciones de BF o DF. La principal diferencia respecto al contraste de difracción convencional es que en esta modalidad se pueden conseguir imágenes donde el contraste debido a defectos cristalinos es más alto que si la muestra se orienta a lo largo de un eje de zona. Es un efecto especialmente notorio en el caso de las dislocaciones de propagación, típicas de los semiconductores III-N.

4.5.1.2. Difracción de Electrones en Área Seleccionada (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 sólida, lo que dará lugar a una serie de brillos, anillos, puntos o reflexiones. En cristales, estos son puntos periódicamente ordenados que corresponden a haces difractados por familias de planos cristalinos, y se distribuyen en

torno a una posición central con una intensidad que se va atenuando en direcciones radiales según una función delta de Dirac. Ello lleva a la formación de un diagrama consistente en un patrón de puntos (dependiente del orden de la estructura del material) en torno a uno central más intenso (haz transmitido). En un material cristalino, el origen de estos diagramas viene dado por el cumplimiento de la ley de Bragg (si bien los materiales no cristalinos también forman diagramas de difracción de electrones aunque no la cumplan), una relación matemática que establece la condición que tiene 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 la correspondiente reflexión en el diagrama de difracción). Si se utiliza una apertura tal que recopile la señal proveniente de una región aislada de la zona electrón-transparente, se obtendrá un diagrama de difracción de área seleccionada (SAED). Interpretándolo adecuadamente, el diagrama de SAED permitirá recabar información estructural a nivel local del material en observación, incluyendo sus constantes reticulares, relación con otras fases cristalinas, simetría, defectos estructurales, etc. En nuestros estudios, 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) [72].

4.5.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Esta variante del TEM, consistente en conseguir condiciones de Contraste de Fase (Phase Contrast, PC) se emplea seleccionando, con la apertura de objetivo, el haz transmitido y las primeras reflexiones vecinas al haz central. 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 tanto, posibilita la caracterización estructural a nivel atómico. Por contra, la formación de la imagen es muy sensible a muchos factores (orientación de la muestra, espesor, aberraciones de las lentes del microscopio...) y, por tanto, su interpretación debe realizarse con prudencia, apoyándose muchas veces en simulaciones computacionales de la estructura cristalina.

4.5.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido (STEM)

Es una modalidad del TEM donde el haz electrónico puede concentrarse, formando una sonda, en un punto de la muestra electrón-transparente, lo que permite realizar barridos como en un SEM. 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.

4.5.1.4. a. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Esta técnica se basa en la interacción inelástica (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. Se deja así 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 spectrum*, 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. No obstante, se debe precisar que en este caso la señal analizada no se recopila en el plano posterior a la muestra, sino que son señales retrodispersadas provenientes de la interacción electrón-muestra.

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 y mapeado (“*linescan*” y “*mapping*”) (la sonda recorre un camino prefijado recto, o formando un área, y se toman 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. Lo más habitual es emplear más de 3000 cuentas en los espectros puntuales, y menos de 1000 en los otros casos. 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* y mapas, por su parte, darán resultados orientativos, pero útiles para ver panorámicas y tendencias en la composición de un material conforme variamos la posición de la sonda.

4.5.1.4. b. Detección Anular de Electrones de Alto Ángulo en modo de Campo Oscuro (HAADF)

Dado que el haz de electrones no se comporta ópticamente de la misma forma que el empleado en TEM (en STEM se trata de un haz convergente, mientras que en TEM es 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 por la muestra en un ángulo lo suficientemente elevado (entre 50 y 200 mrad). El interés principal de esto, demostrable matemáticamente [73,74], es que la imagen de HAADF resultante presentará una intensidad aproximadamente proporcional al cuadrado del peso molecular. De esta forma puede obtenerse información de tipo cualitativo acerca de la composición química de la muestra en estudio, ya que el contraste en las imágenes será asociable a una diferencia en el peso atómico efectivo. No obstante, hay que tener en cuenta que una variación en el espesor también afecta significativamente a la intensidad de la imagen HAADF, siendo necesario tener esto en cuenta para evitar que la información en esa imagen se malinterprete. En los últimos años, la técnica ha llegado a refinarse lo suficiente como para poder extraerse información química a nivel cuantitativo [75].

4.5.2. Técnicas de caracterización no basadas en haces electrónicos: Difracción de Rayos X (XRD), Difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD), Mapeado de Espacio Recíproco (RSM), Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

Finalmente, se dedicarán algunas líneas a tres técnicas de caracterización, no basadas en el uso de haces electrónicos acelerados, fundamentales para la extracción de resultados complementarios y para la discusión del conjunto de los resultados obtenidos en el estudio. Estas técnicas fueron empleadas por los investigadores del ISOM-UPM.

Difracción de Rayos X (XRD): Se hace incidir, variando el ángulo respecto a la muestra, un haz de rayos X generado desde una fuente. La interacción sólido-rayos X se registra en un difractograma: si una familia de planos del material satisface la ley de Bragg en un ángulo determinado, se apreciará un pico en el diagrama a ese ángulo. La intensidad de estos picos es directamente proporcional al carácter cristalino de la muestra, y mediante el tratamiento adecuado, permiten conocer las familias de planos que están difractando a ese ángulo. 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): Este tipo de difractograma se obtiene con equipos para la obtención de XRD que, por razones de fabricación, resultan tener una mayor precisión que otros equipos similares. El resultado es un diagrama donde podrán distinguirse señales entre ángulos mucho más próximos, lo que significa que se identifican planos atómicos de índices mayores, múltiplos de los más simples (p.ej.: familias (0004) o (0006) respecto a la familia de planos (0002), típicamente hallada para una red hexagonal por XRD).

Mapeado de Espacio Recíproco (RSM): Es una subtécnica del HRXRD, en la que los picos asociados a reflexiones de Bragg (observables por XRD convencional) y dos direcciones cristalográficas perpendiculares se llevan ahora a mapas bidimensionales. Para ello, se realiza un barrido donde la fuente de rayos X va variando su ángulo de incidencia sobre la muestra a valores fijos del ángulo de difracción (o viceversa). Los resultados se recopilan en un gráfico bidimensional donde se introduce un tercer eje, asociable a la intensidad de esa reflexión que originalmente se representaría como un punto en un diagrama de difracción típico. El resultado de su aplicación al estudio de un material monocristalino es un mapa bidimensional del espacio recíproco de su estructura cristalina y con una elevada resolución. Para cada reflexión, el RSM da información muy precisa acerca de los parámetros reticulares del material (incluso con mayor precisión que la que se obtiene mediante SAED). El análisis de un RSM posibilita la distinción de defectos estructurales en estructuras tipo mosaico (aquellas que producen dispersión difusa a lo largo del eje de detección de los rayos X). Incluso permite detectar las variaciones en los parámetros reticulares producidas por efectos relacionados con la aleación entre átomos individuales de compuestos sólidos [76,77].

En el contexto de este trabajo, es una técnica muy útil, porque ofrece información directa de los parámetros a y c de las capas III-N crecidas, permitiendo determinar con rapidez si la epicapa de una heteroestructura es pseudomórfica a la capa inferior. Al elaborarse estos mapas para una única reflexión (utilizar todas las presentes en un diagrama de difracción llevaría demasiado tiempo) también es una herramienta adecuada para complementar las observaciones de los diagramas SAEDs acerca de las constantes reticulares y de la calidad cristalina de los distintos materiales constituyentes de las heteroestructuras estudiadas. La técnica de difracción de electrones de alta resolución (HRED) permite obtener información similar a los RSM en un microscopio TEM incluso con mayor resolución, y sobre todo con la ventaja de poder ser mucho más local y rápida [72].

Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL): Esta técnica se basa en el fenómeno por el cual se emite radiación visible cuando un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco de la banda de valencia. Si se hace incidir sobre la muestra un haz de radiación procedente de una fuente (como un láser) se inducirá la formación de estos pares electrón-hueco. Los fotones así emitidos son recogidos por un detector (como una cámara CCD) que funciona de un modo inverso al primero: a mayor cantidad de fotones que alcancen su superficie, mayor corriente eléctrica se genera a raíz del mayor número de electrones que salen del detector. De esta forma, se puede registrar el espectro de fotoluminiscencia de un material concreto: allá donde se observe un máximo de intensidad lumínica, se podrá saber a qué longitud de onda presentará el material en estudio una mayor actividad optoelectrónica.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Estudios y resultados sobre muestras sin optimizar.

En el primer bloque de este capítulo se van a exponer y discutir los resultados derivados de la caracterización efectuada sobre las muestras que han formado parte del proceso de optimización de la fabricación del sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$ por parte de los investigadores del ISOM-UPM. Se hablará, por tanto, de las muestras M1 y M2, además de describirse brevemente otras muestras pertenecientes a sus mismas series de fabricación, y cuya presentación en este trabajo se considera pertinente para poder contextualizar mejor el proceso de optimización. Resulta preciso señalar que las muestras analizadas en la UCA han sido preseleccionadas resultando ser a priori las de mejor calidad y las más representativas de los dos grupos de muestras fabricadas, diferenciándose ambos conjuntos (el de la muestra M1 y el de la muestra M2) principalmente en los parámetros de trabajo aplicados durante los experimentos de crecimiento de sus capas de InGaN.

El primer conjunto de muestras fabricadas resultó de gran importancia (muestra M1 y otras cuatro muestras de la misma serie, que se denotarán como muestras A-D en este contexto). Ello se debe a que supusieron lograr por primera vez con éxito el crecimiento de capas de InGaN rico en indio, directamente sobre silicio, sin utilizar una capa amortiguadora intermedia, y basándose en la incorporación selectiva de indio en la microestructura del material mediante el control de la temperatura de crecimiento, el flujo de nitrógeno y su riqueza [4]. Desde el ISOM-UPM se obtuvieron en una primera fase un total de cinco muestras de este tipo, cuyas morfologías superficiales son recopiladas en las micrografías SEM de la figura 8, mostrada a continuación:

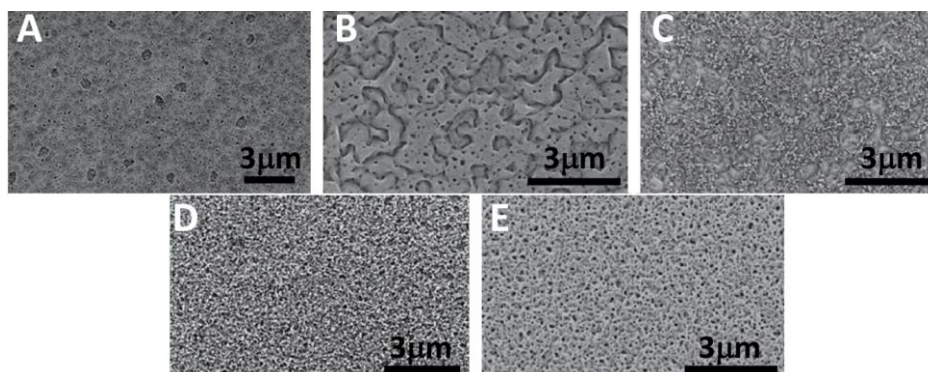


Figura 8. Micrografías SEM de panorámicas en plano cenital de la superficie de las capas de InGaN crecidas directamente sobre silicio en el primer conjunto de muestras.

Como se muestra en la figura, la morfología de cada muestra era muy diferente. La obtención de una u otra superficie radicó esencialmente en la temperatura de crecimiento y en el flujo de nitrógeno utilizado, resultando capas amorfas de InGaN a temperaturas inferiores a 450 °C (muestra A) o segregaciones superficiales de indio puro cuando se crece a más de 450 °C (muestra C). Únicamente la muestra B (450 °C y el flujo de nitrógeno más bajo posible) es, a priori, apta para uso en optoelectrónica por tener naturaleza completamente cristalina de nitruro y poseer una superficie más o menos plana en la capa de InGaN. De entre todos los casos expuestos, el primero que se caracterizó por TEM en el trabajo precedente al de este escrito por parte de la UCA [66], fue el etiquetado como muestra E (muestra M1, en este documento). En el contexto del trabajo y por el peculiar aspecto que presenta su superficie (véase la figura 9 para una micrografía SEM detallada de la misma y la figura 10 para una imagen HAADF donde se tiene una vista panorámica de su perfil) fue bautizada como muestra M1, y se caracteriza por presentar una estructura de red de nanoparedes (*nanowalls network*). El término en inglés se debe a su semejanza con una especie de panal o entramado reticular formado por paredes de InGaN, de espesor y altura a escalas nanométricas. Su rugosidad aparente no se debe más que a la secuencia pared-ausencia de material que se va repitiendo a lo largo de una línea recta. Tras el estudio realizado se pudo concluir que a nivel de sus propiedades electrónicas y topográficas, aunque esta no sea la estructura con más cabida para su implantación en dispositivos de multicapas por su ausencia de planaridad, es de gran interés, ya que se ha observado que posee una elevada área superficial y un comportamiento perfectamente óhmico y de baja resistividad en la capa de InGaN, dando pie a posibilidades factibles de utilidad tecnológica [5]. Se ha observado también que la riqueza del nitrógeno empleado durante el crecimiento de estos sistemas es un parámetro esencial para la formación de una microestructura u otra en la capa de InGaN [4].

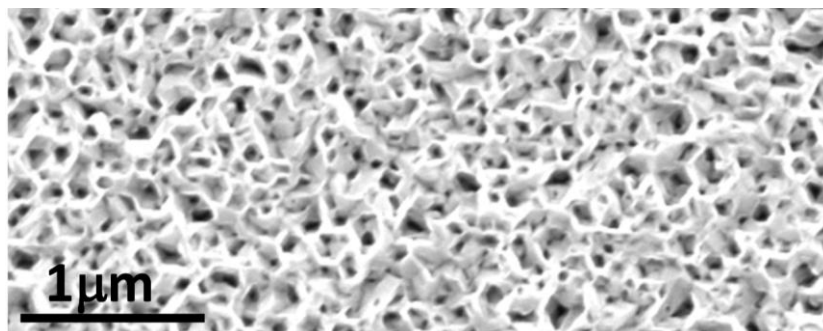


Figura 9. Vista frontal de la morfología superficial de la capa nanoentramada en la muestra M1, que ha resultado identificable mediante microscopía SEM.

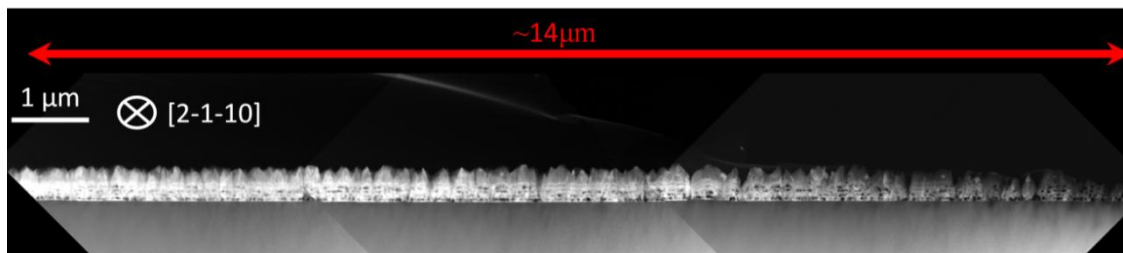


Figura 10. Imagen de HAADF de una sección del sistema Si/SiN_x/InGaN en la muestra M1 preparada por XTEM. La variación monotónica de la intensidad de izquierda a derecha se debe a cambios en el espesor de la preparación, de mayor a menor cantidad de material proyectado.

A raíz de las condiciones experimentales empleadas y de los resultados obtenidos a través de las distintas técnicas de microscopía aplicadas, se extrajeron una serie de conclusiones acerca de la muestra M1, que supusieron la iniciación de nuevos experimentos [5,66]. En primer lugar, había indicios de que la capa de InGaN no presentaba una composición química homogénea, ni que tampoco sería tan rica en indio como se pretendía (hasta un 40% en InN) a raíz de los resultados obtenidos por PL, recopilados más adelante. Así, a través de la difracción de rayos X, se predijo un porcentaje ligeramente inferior al pretendido de InN en el InGaN ($\approx 35\%$ InN) junto con otra fase mayoritaria de bajo o nulo contenido de InN. En la figura 11 se recoge un difractograma de rayos X para la muestra M1 con la identificación de sus componentes.

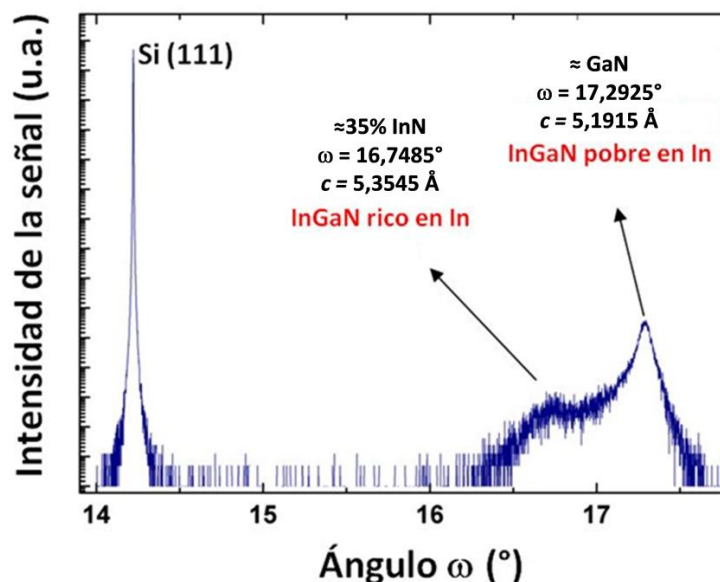


Figura 11. Diagrama XRD de la muestra M1, tomado para la reflexión (0002) del InGaN. Se incluyen junto a la identificación de los picos de InGaN sus respectivos parámetros reticulares c derivados, al ser estos planos paralelos al plano de crecimiento del material sobre el sustrato.

Este diagrama fue útil para identificar hasta tres regiones distintas en la muestra: el sustrato monocristalino (Si), una predominancia de In_xGa_{1-x}N que con la resolución de la técnica se vislumbraba como pobre en indio o que incluso podría tratarse de GaN

puro ($x \leq 0,07$) y algunas regiones aisladas y poco definidas, pero más ricas en dicho elemento (en torno a un 35% de InN: $x \approx 0,35$). Al no observarse una señal asignable a la intercara de SiN_x , hubo que recurrir posteriormente a otras técnicas para esclarecer su presencia y si era amorfo, o pseudoamorfo.

Las medidas de parámetros reticulares obtenidas a partir de técnicas de caracterización estructural que lo permitan (RSM, SAED, HRXRD...) se consideraron siempre como de capas de InGaN no relajadas (a y c , respectivamente, para las dos direcciones básicas del sistema hexagonal), por lo que considerando la teoría elástica para sistemas hexagonales biaxialmente deformados, es posible mediante cálculos una medida indirecta de la composición de la capa [67]. De la comparación de este valor con el de la composición determinada directamente por EDX (u otra técnica que sirviera para realizar análisis composicional), se puede concluir que el material presenta un comportamiento mecánico predecible, y por tanto es de alta calidad cristalina y homogéneo. Detrás de esta metodología está la asunción de que en las aleaciones III-N es posible interpolar las constantes reticulares y elásticas de forma lineal [76] respecto a sus elementos binarios [77]. Por tanto, las relaciones entre los parámetros reticulares medidos y las constantes de red (parámetros relajados) son: $c = x c_0^{\text{InN}} + (1-x) c_0^{\text{GaN}}$; $a = x a_0^{\text{InN}} + (1-x) a_0^{\text{GaN}}$; y, en base a las diferencias que se calculen, también es posible establecer el grado de deformación de las capas, representado por ε_a y ε_c según el eje reticular sobre el que se mida.

El aspecto referente a la definición y cristalinidad de las fases en XRD se deduce por la forma del pico. Por un lado, se tiene el parámetro denominado como FWHM (anchura a mitad de altura) que indica el volumen de fase cristalina para el que se mantiene la misma periodicidad. Por otra parte, y relacionándose con lo anterior, una intensidad mayor en el pico significa que el volumen de material es mayor para una periodicidad determinada por la fase cristalina y su composición química. Esto se refleja claramente en el pico del silicio, material cuyo espesor es muy superior al de la capa de InGaN al ser el propio sustrato. Considerando ambos aspectos, se concluye a través de los picos observados que hay una capa de InGaN pobre en In, de una cierta dispersión en composición química, y parámetro reticular medio $c = 5,1915 \text{ \AA}$; y otra capa, de InGaN algo más rica en In, de promedio para $c = 5,3545 \text{ \AA}$, pero de composición mucho menos homogénea (algo que se refleja en la anchura del FWHM, indicativa de una

dispersión en la composición). No es posible todavía con este solo dato calcular la composición de las capas de InGaN, ya que hace falta el valor de a .

Por su parte, la caracterización estructural y química mediante haces de electrones acelerados se centró en estudiar con detalle los aspectos de la estructura atómica y microestructura de las preparaciones para TEM realizadas a cada muestra, empleando para ello tres técnicas (HRTEM, HAADF, EDX) con las que se identificarán de manera inequívoca las fases cristalinas presentes y sus relaciones cristalográficas, y las estructuras de defectos, espesores, ondulaciones superficiales, etc. La motivación de este estudio supuso la realización de varias tareas, como comprobar el carácter cristalino de la intercapa de nitruro de silicio e identificar la posición y distribución de las regiones de distinta composición de InGaN a lo largo de la capa.

Primeramente, se muestra en la figura 12 una imagen BF tomada en el eje de zona $[01\bar{1}0]$ del InGaN de la preparación XTEM, donde pueden distinguirse, para la muestra M1, el substrato y la epicapa de InGaN, así como su espesor. En estructuras cristalinas hexagonales, tales como el InGaN y otras aleaciones y compuestos III-N, es común, para preparaciones XTEM de materiales cuyo plano de crecimiento es (0001) , orientar la capa a lo largo de los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ y $[1\bar{1}00]$, o sus equivalentes por simetría $[2\bar{1}\bar{1}0]$ y $[01\bar{1}0]$, ya que son las direcciones para las que las densidades atómicas son máximas. En nuestro caso, para algunas visualizaciones de muestras (M1 a M4), se usó preferentemente el eje de zona $[01\bar{1}0]$ y en otras (muestra M5), el $[11\bar{2}0]$.

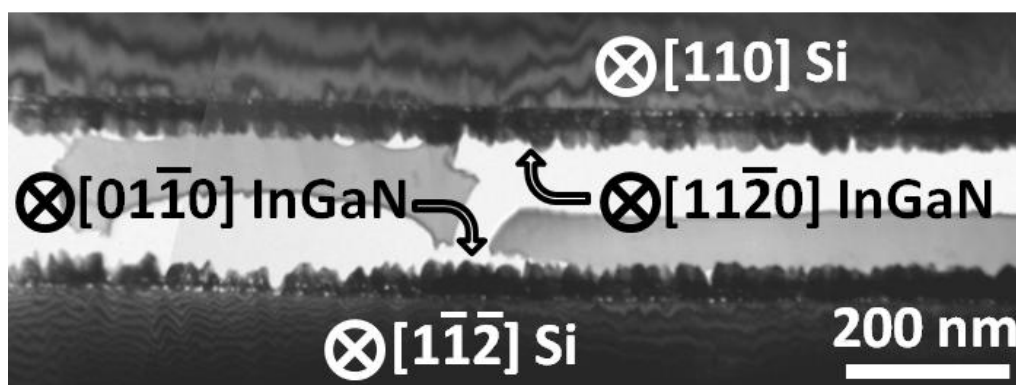


Figura 12. Micrografía XTEM-CTEM-BF a bajo aumentos de la muestra M1, con dos caras activas enfrentadas y orientadas a lo largo de los ejes de zona principales del InGaN y el Si.

En el caso de nitruros polares, las preparaciones PVTEM se suelen orientar a lo largo del eje de zona $[0001]$ mientras no se busquen condiciones de dos haces. La figura 13 permite observar de forma general las nanoparedes de InGaN y los huecos que quedan

entre estas. Dada la rugosidad de la capa, es difícil establecer un valor promedio del espesor representativo de la realidad, porque se obtendrá un resultado diferente en función del lugar donde se realice la medida. Para estudiar la presencia de defectos estructurales habituales en nitruros (dislocaciones de propagación, de arista, de hélice y mixtas), se hizo preciso colocar la muestra bajo condición TEM de contraste de difracción de doble haz, ya explicada en la parte experimental. En el presente caso, se consiguió excitando la reflexión (estrictamente, un haz difractado, pero se llama así por tradición) $g = 11\bar{2}0$ cerca del eje de zona $[0001]$ III-N. Ello permitió observar algunas dislocaciones de propagación (de arista y mixtas) como las que se distinguen en la figura 13 etiquetadas como TDs. En esta figura se pueden observar agujeros facetados que recuerdan a la simetría hexagonal de la estructura tipo wurtzita.

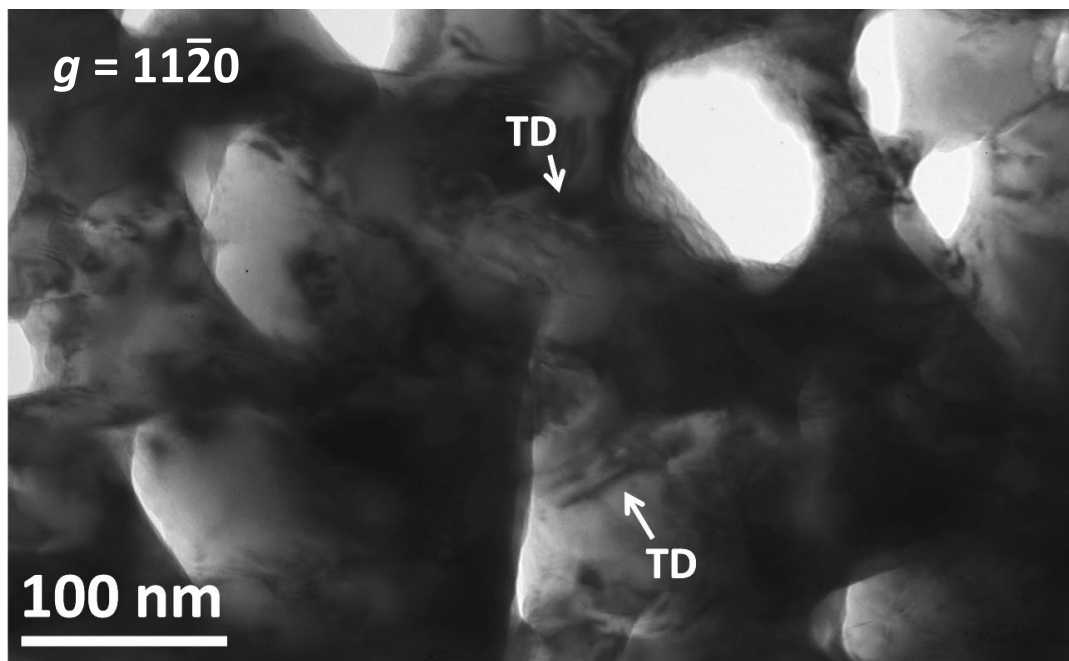


Figura 13. Micrografía PVTEM DC-2B BF, realizada con la reflexión $11\bar{2}0$ cerca del eje de zona $[0001]$ del nitruro, en la que se distinguen dislocaciones de propagación (TDs) con componente de hélice, o de arista, en la capa de InGaN.

Por otra parte, 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, mostrándose uno para la disposición XTEM en la figura 14 a modo de ejemplo. El hecho de observarse en esta figura dos conjuntos de puntos independientes y concéntricos es significativo de un buen crecimiento epitaxial del material sobre el sustrato, pero las reflexiones más alejadas resultan ser puntos arqueados. Esto nos lleva a concluir que los dominios o subdominios del monocristal de InGaN deben estar

en algunas ocasiones levemente desorientados respecto al sustrato y que la capa debe ser mayoritariamente de la fase pobre en indio o (In)GaN, ya que la otra fase observada en XRD no es visible en diagramas de difracción de electrones recopilados a tiempos bajos de exposición. Asimismo, cada preparación permitió identificar las siguientes relaciones cristalográficas, y este procedimiento fue análogo para el resto de muestras:

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

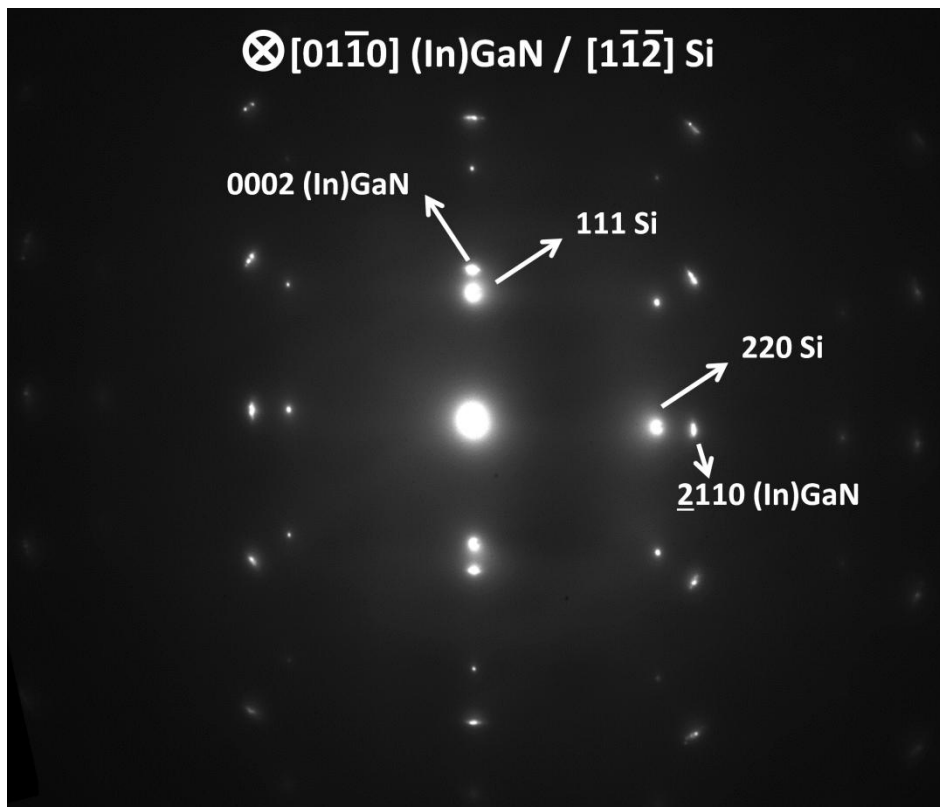


Figura 14. Diagrama de SAED representativo de la muestra M1 en XTEM, obtenido con el InGaN orientado en el eje de zona $[01\bar{1}0]$.

Por otra parte, es oportuno destacar que el SiN_x tampoco aparece en ningún diagrama de SAED o XRD realizado a lo largo de todo el estudio, algo que pudo explicarse a priori por su poca cantidad relativa de volumen difractante respecto a los del resto de materiales de la heteroestructura. No obstante, incluso para un gran espesor no sería factible que difractara si se tratase de un material amorfo. Es un fenómeno que se comentará más adelante, si bien en el momento de redactar este documento no se han obtenido pruebas experimentales concluyentes al respecto. La figura 15 muestra una micrografía de HRTEM de una preparación XTEM para la muestra M1, relacionada con

la posibilidad de que esté ocurriendo este fenómeno, donde se puede corroborar 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_x, solamente se intuye a este nivel lo que podría ser una estructura atómica desordenada, propia de un material amorfo.

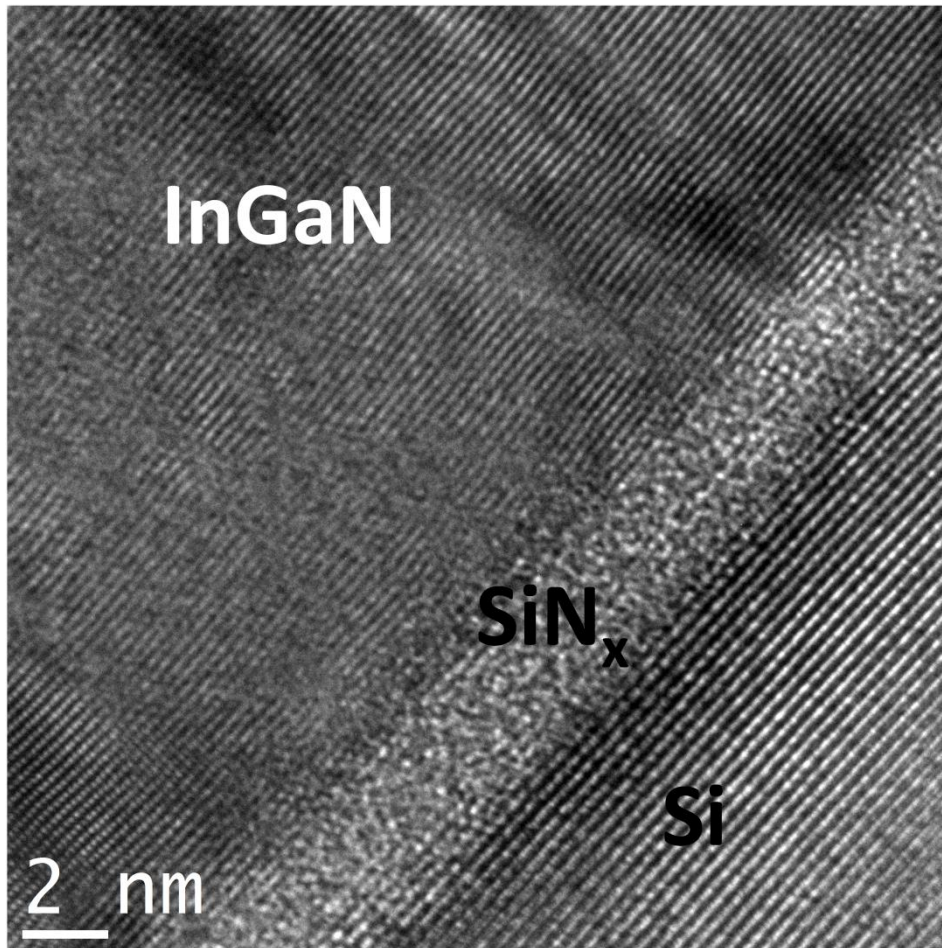


Figura 15. Imagen de HRTEM ampliada de las intercaras Si/SiN_x/InGaN, con la muestra orientada a lo largo del eje de zona [01 $\bar{1}$ 0] del nitruro.

Este dato es altamente chocante si se tiene en cuenta que los diagramas de SAED y las imágenes de alta resolución, para todas las muestras estudiadas, indican un alto grado de coherencia cristalina entre la epicapa de InGaN y el sustrato de silicio, a pesar de que parece haber quedado clara la aparente naturaleza amorfa de la capa intermedia de SiN_x tras el estudio de varias muestras por TEM. Se sabe que dicha capa juega un papel fundamental en el crecimiento del InGaN sobre silicio. No obstante, todavía no se han obtenido resultados concluyentes en el estudio de ninguna de las cinco muestras que permitan entender por qué el crecimiento epitaxial de un cristal sobre otro es tan bueno aun con la presencia de una intercapa que supone una interrupción en la coherencia cristalina. En un trabajo previo sobre capas epitaxiales de GaN sobre Si (111) con

intercapa aparentemente amorfa de SiN_x , donde se utilizaron unos parámetros de crecimiento ligeramente diferentes a los empleados para la muestra M2 [78], se baraja la posibilidad de que parte del SiN_x tenga un carácter parcialmente cristalino (o pseudoamorfo, debido a un ordenamiento atómico de corto o medio alcance). Esto haría que se transfiriese, de algún modo, la orientación del substrato a la intercapa, haciendo que esta última crezca epitaxial respecto al primero. De una forma similar tan poco concluyente se podría explicar la alta calidad del crecimiento epitaxial observado, y en estos momentos se plantean otras hipótesis para darle explicación a este raro fenómeno.

La caracterización estructural de las capas de InGaN permite hacer una estimación de su composición, suponiendo que su comportamiento mecánico es predecible al suponer una deformación biaxial (que se da si el InGaN está crecido con buena calidad cristalina) y una composición homogénea y estequiométrica respecto al nitrógeno [67]. Si bien es cierto que mediante SAED se puede llegar a obtener una alta precisión en la determinación de los parámetros reticulares [72], en nuestro caso se llegó, a partir de esta muestra, a un convenio con los crecedores de las mismas para usar las medidas derivadas de técnicas basadas en rayos X. En este caso solo se contó con el parámetro c , así que hubo que asumir que la capa de InGaN estaba prácticamente relajada, por lo que se calcularon de manera aproximada composiciones de $\text{In}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ y GaN. Una de las conclusiones derivadas del análisis de los diagramas de SAED para la primera muestra es que la porción de InGaN principalmente contribuyente a estos diagramas tenía unas constantes reticulares muy cercanas a las del GaN puro. No obstante, a raíz de los resultados de las medidas por EDX, muy necesarios para el estudio de la muestra M1, dadas las geometrías de las nanoparedes que forma la capa de InGaN, se consiguió recabar una información de mayor amplitud. Así, se concluyó que en la capa de InGaN de esta primera muestra se encontraban dos regiones (no separadas de forma abrupta) químicamente diferentes: una zona superior (a partir de los 300 nm desde la intercara de SiN_x y hasta la superficie), que se puede considerar prácticamente GaN; y otra zona inferior (hasta, aproximadamente, los 300 nm), con un mayor contenido promedio en indio, pero de composición muy heterogénea. Es una observación que concuerda en buena medida con los resultados de PL y XRD para esta muestra (véanse las figuras 11 y 16) que indican un pico pronunciado para la zona del GaN, otro hombro bien localizado para InGaN de bajo contenido en InN correspondiente a $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$, y otro de baja intensidad y mayor FWHM para un InGaN más rico en InN de

aproximadamente $\text{In}_{0,40}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$. Es posible por tanto que en la figura 11 el pico correspondiente al InGaN con 10% InN esté solapado y oculto por los picos del GaN y del InGaN de 35-40% de InN. Aquellos resultados procedentes del tratamiento estadístico de no menos de diez espectros puntuales (con una sonda STEM de 1 nm) de EDX en cada una de las regiones (superior e inferior) de la capa de InGaN, para la muestra M1, se encuentran recopilados en el primer estudio de estos sistemas [66] y se reproducen en la tabla 3. Los resultados de esta tabla y los expuestos en la figura 17 son complementarios, y en su conjunto no entran en contradicción con las conclusiones halladas del análisis XRD y PL, aunque los matizan aún más. La figura 17 recopila varias imágenes resultado del estudio de la muestra M1 mediante STEM. En esta figura se presenta: (a) Una imagen HAADF representativa de la capa de InGaN, indicando zonas puntuales sobre las que se realizaron espectros de EDX (en concreto, se realizaron más de 30 espectros para ambas zonas de la epicapa). Se tomaron dos espectros *linescan* de EDX a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen HAADF (b), que tienen un valor más bien cualitativo, sobre todo si se comparan con los espectros puntuales (que representan un número mucho mayor de cuentas por canal) (c-e). Se tomaron algunos espectros representativos de las zonas etiquetadas en la imagen HAADF. Este estudio, por ejemplo, también demostró (figura 17f) que posiciones como la 6, en la figura 17a, correspondían a agujeros en la estructura.

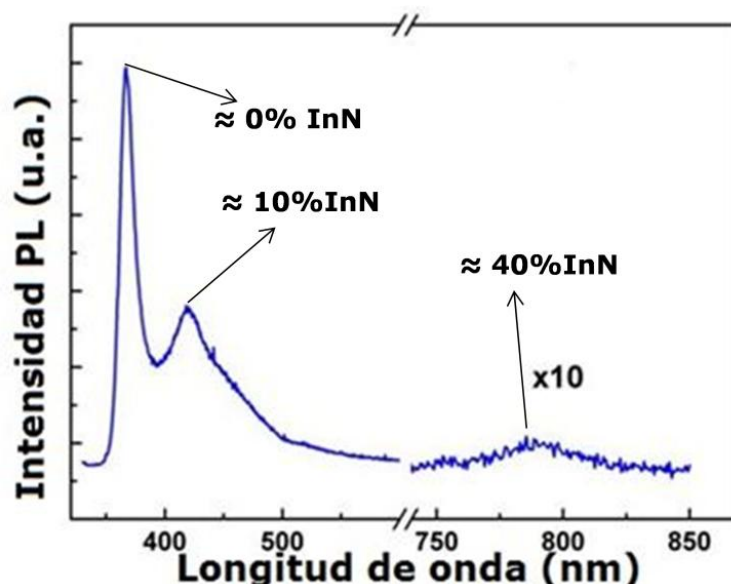


Figura 16. Espectro PL, a temperatura ambiente, de la muestra M1 en el que se identifican las tres fases de la epicapa y las fracciones molares aproximadas en InN.

Fracción molar	Zona superior		Zona inferior	
	%GaN	%InN	%GaN	%InN
Valor medio	97,4	2,6	81,8	18,2
Desv. Estándar	2,2	2,2	11,8	11,8
Máximo	99,4	6,5	92	37
Mínimo	93,5	0,6	63	8,0

Tabla 3. Resultados estadísticos de medidas de EDX sobre la capa de InGaN para la muestra M1.

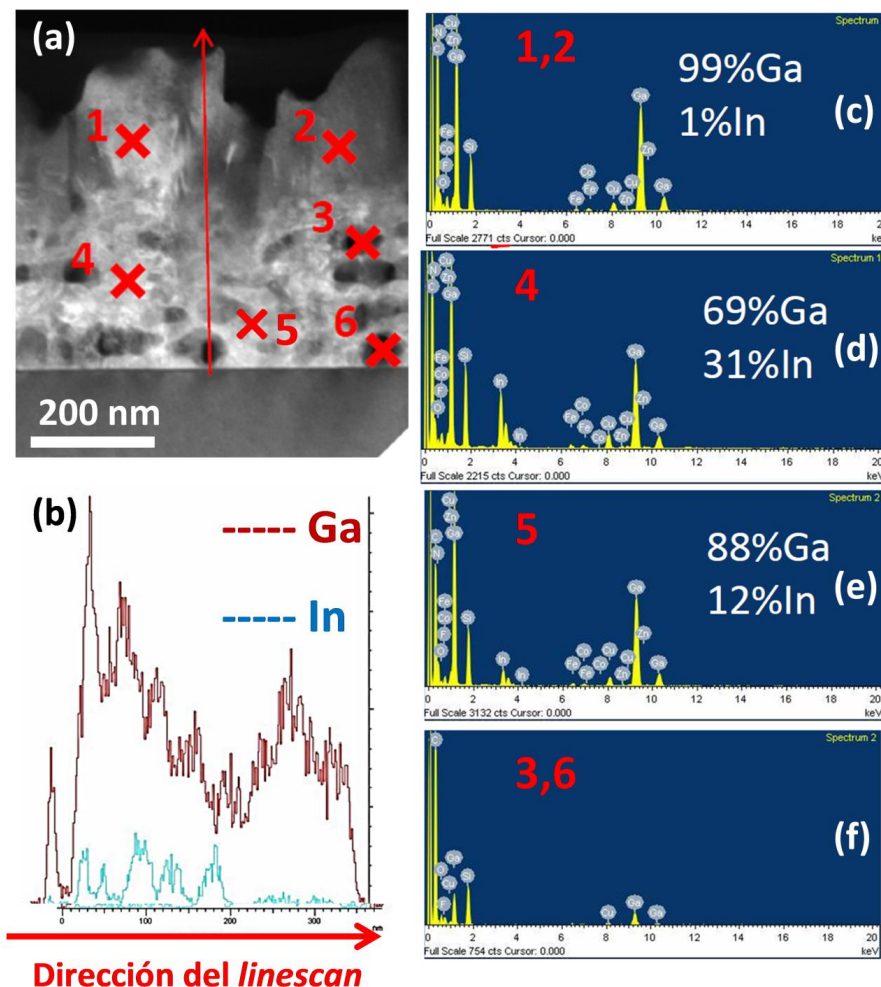


Figura 17. (a) Micrografía de HAADF de un área ampliada en la preparación XTEM, con zonas señaladas donde se situó la sonda STEM para llevar a cabo espectros puntuales de EDX; (b) un espectro de barrido lineal por EDX que se realizó en sobre la dirección indicada en la imagen (a); (c)-(f) espectros EDX puntuales representativos sobre las zonas indicadas en la figura (a): Se observan tanto zonas de distintos porcentajes en indio (cerca del sustrato) y otras donde la capa de InGaN es muy pobre en indio (cercanas a la superficie); (f) también se detectaron zonas exentas de material en la capa de InGaN.

A pesar de tener inconvenientes como un espesor irregular o una composición química muy distinta conforme se lleva el estudio hacia la superficie, este es uno de los pocos casos donde se han conseguido crecer capas de InGaN sobre Si sin capas amortiguadoras gruesas o tradicionales. Por ello, los resultados obtenidos fueron

prometedores para motivar la búsqueda de sistemas optimizados tanto estructural como composicionalmente, y con este fin se llevaron a cabo nuevos estudios sobre más muestras crecidas por parte de los expertos del ISOM-UPM entre abril de 2013 y enero de 2014, entre las que se encuentra la muestra M2 que se describirá a continuación.

Siguiendo una metodología de estudio similar a la aplicada en la muestra M1, de entre todos los resultados obtenidos durante la caracterización de la muestra M2, se señalarán los más relevantes y se justificarán en base a las técnicas que se utilizaron, asignándoles una figura en particular:

- Por microscopía SEM (figura 18) se observa que ya no hay agujeros exentos de material, sino que se tiene una superficie, a priori, rugosa (a) y de espesor promedio constante (b) (unos 465 nm). No obstante, observando una preparación XTEM de la muestra M2 en condiciones de campo brillante (figura 19) el espesor promedio se precisó de manera más fiable en los 450 nm. Ampliando la región mostrada en la figura 19a, se puede observar, indicado con la flecha amarilla de la figura 19b, una especie de escalón en la capa de SiN_x , originado por rugosidades en el substrato de silicio. A través del CTEM, se observa que la capa es continua y el espesor del SiN_x es constante. Observando la muestra en DC-2B-XTEM, se encontró de manera cualitativa una densidad de TDs esperable para un material III-N, si bien no se llegó a realizar ningún estudio estadístico profundo.

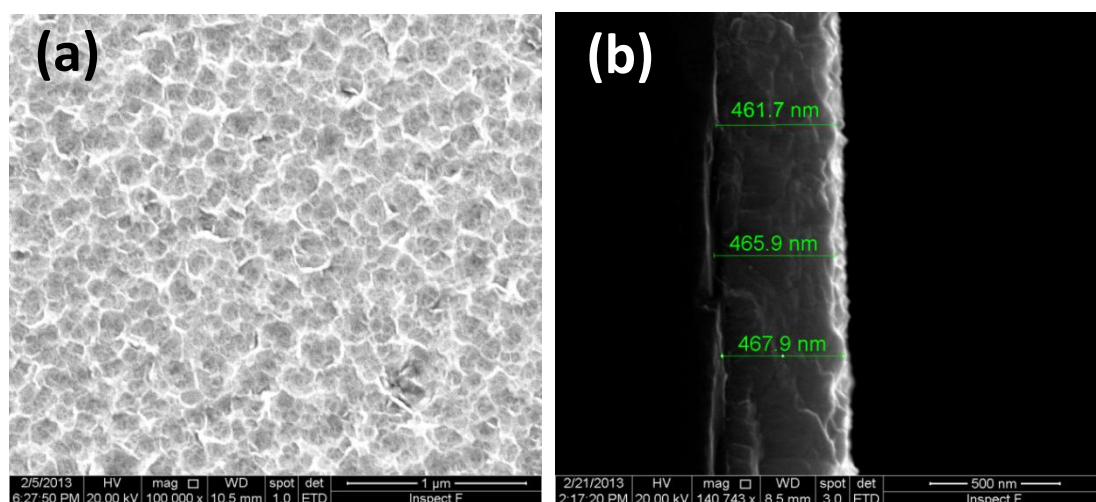


Figura 18. Micrografías SEM, para la muestra M2, de la capa de InGaN: de su superficie (a) y de su sección transversal, con indicaciones de tres medidas del espesor (b).

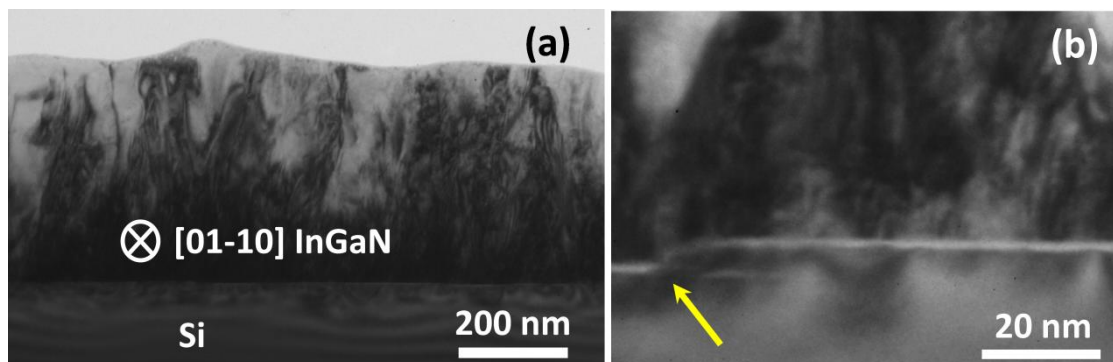


Figura 19. Micrografía XTEM-CTEM BF de la muestra M2 con TDs visibles en la epicapa de InGaN (a) y detalle de un escalón superficial del Si en la zona de la intercara Si/InGaN (b).

- Al usar las condiciones de crecimiento recalibradas en función del conocimiento obtenido en el estudio de la muestra M1, en la muestra M2 (y subsiguientes) se lograron capas de InGaN de composición química homogénea. El difractograma de rayos X, aportado por el ISOM-UPM (figura 20) únicamente identifica el substrato y una fase de InGaN de, aproximadamente, el 26% en InN.

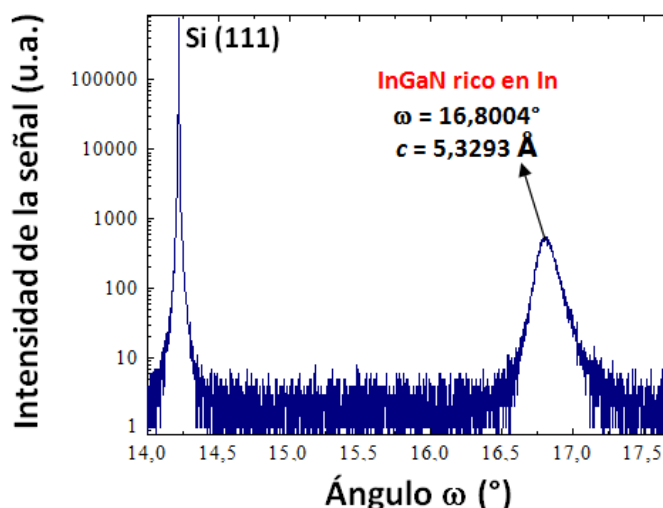


Figura 20. Diagrama de XRD de la muestra M2, tomado para la reflexión (0002) del InGaN.

Los diagramas de SAED (figura 21) aportaron relaciones epitaxiales similares a las observadas para la muestra M1:

XTEM: $[11\bar{2}]$ Si / $[01\bar{1}0]$ III-N y $[1\bar{1}0]$ Si / $[11\bar{2}0]$ III-N

PVTEM: $[111]$ Si / $[0001]$ III-N

De nuevo, en los diagramas de SAED, se pudo apreciar un cierto arqueamiento en algunas reflexiones correspondientes al InGaN, indicativo, como se explicó, de la existencia de algunas regiones de la epicapa ligeramente rotadas respecto al resto de InGaN. No obstante, estos arcos son menos pronunciados que en las reflexiones de la

muestra M1. Esto, por otra parte, no degrada en gran medida la calidad cristalina general de la epicapa, cuyo crecimiento epitaxial respecto al sustrato es de un alto grado de perfección (teniendo en cuenta el tipo de heteroestructura, de crecimiento altamente desafiante y con precedentes poco halagüeños). También es importante señalar que, en base a las medidas entre sus reflexiones, y en total acuerdo con las observaciones de XRD, la fase de InGaN identificada ya no puede considerarse pobre en indio, sino que la capa contiene ahora una composición homogénea y en proporción más elevada (respecto a la anterior muestra) de dicho elemento. Por tanto, además de la información contenida en los párrafos subsiguientes, lo expuesto fue confirmado tanto por HRXRD como por otras técnicas TEM-STEM (HRTEM, HAADF y EDX).

Se pudo observar perfectamente la capa intermedia de SiN_x mediante HRTEM (figura 22), y se determinó un espesor promedio de 2,2 nm. Esta capa, como se mostró anteriormente (figura 19), también era observable mediante CTEM, aunque el uso del contraste de fase permite incluso destacar escalones a nivel atómico en la superficie del sustrato de silicio. Estas regiones, en principio, podrían haber sido un gran inconveniente durante el crecimiento epitaxial del InGaN, porque en ellas se hace más probable la formación de defectos bidimensionales como fallas de apilamiento, que son interrupciones en la secuencia típicamente repetida de los planos atómicos de un cristal (p.ej.: en una estructura HCP, a lo largo de un eje de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$, el ordenamiento de las sucesivas posiciones de los átomos dispuestos en los planos de empaquetamiento compacto es del tipo ABABAB..., y con una falla podría ser ABABAAB...). No obstante, no resultó ser el caso en los escalones de la muestra M2, ni en los de las muestras posteriormente estudiadas.

Por otra parte, mediante el análisis de las distancias interplanares en imágenes de HRTEM, se midieron, para la capa de InGaN, los parámetros reticulares a y c (en la dirección basal y de crecimiento de la muestra), obteniéndose $a = 3,2703 \text{ \AA}$, y $c = 5,3308 \text{ \AA}$. En base a estos datos, se realizó el cálculo de la composición que correspondería a una capa de InGaN con un comportamiento mecánico predecible de acuerdo a la teoría elástica y una deformación puramente biaxial, de manera análoga a como se explicó para el caso de la muestra M1. Para ello, se utilizaron los mismos valores de las constantes elásticas y reticulares del GaN y del InN relajados [77]. El resultado indica que la capa de InGaN se comporta como se comportaría una capa de

$\text{In}_{0,26}\text{Ga}_{0,74}\text{N}$ estequiométrica respecto al nitrógeno. Este hecho concuerda en buena medida con los resultados composicionales también calculados a partir de técnicas basadas en haces de rayos X, y, como se muestra más adelante, con los resultados medidos por la técnica de espectroscopía de EDX.

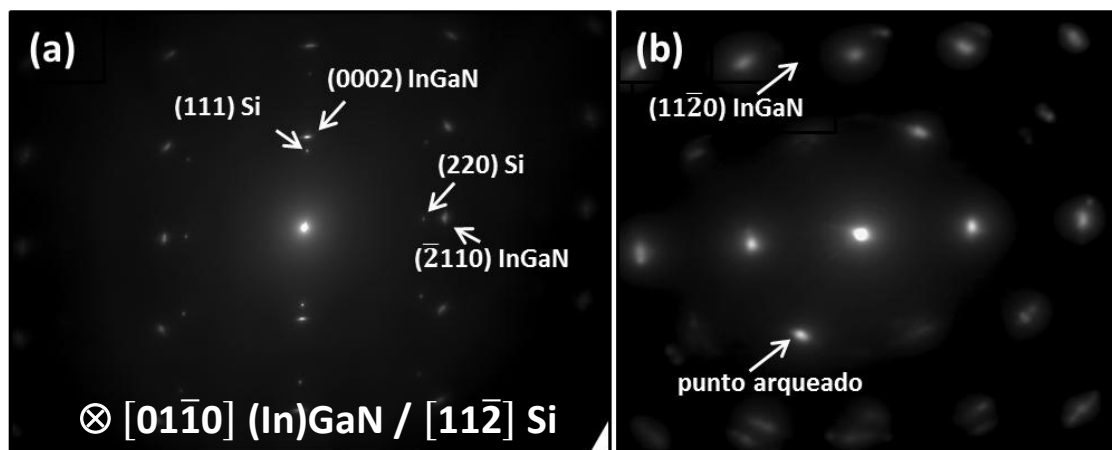


Figura 21. Diagramas de SAED recopilados a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}]\text{Si}/[01\bar{1}0]\text{InGaN}$ (a), y del eje de zona $[0001]$ del InGaN (b). Nótese que las pequeñas rotaciones o inclinaciones de grano antes mencionadas otorgan cierta mosaicidad a la estructura a pesar de su alta calidad cristalina.

Los análisis de composición por modo STEM (HAADF, EDX) llevaron a conclusiones similares respecto a la naturaleza química de las capas de InGaN . Las imágenes de HAADF (figura 23) con la muestra orientada cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ (para evitar el efecto de *channeling*) indican que la composición química de la capa es altamente homogénea (lo que se deduce del hecho de que las variaciones de intensidad en la capa de InGaN son muy pequeñas). Los tratamientos estadísticos de no menos de 10 espectros puntuales de EDX (con sonda STEM de 1 nm) indicaron que la epicapa tenía una composición media de $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$. Nótese que se considera que el espectro puntual (*standardless*) tiene un error absoluto de aproximadamente el 2% en la determinación de la presencia de cada elemento; y además, se pudo concluir al tomar una serie alta de espectros, mediante tratamiento estadístico, que el verdadero error en la medida composicional (calculado como el error estándar de la media) es aún menor. Por tanto, las medidas de composición obtenidas a través de esta técnica son altamente coincidentes con las deducidas a partir de los diagramas de difracción de electrones y de rayos X (dentro del error de cada técnica).

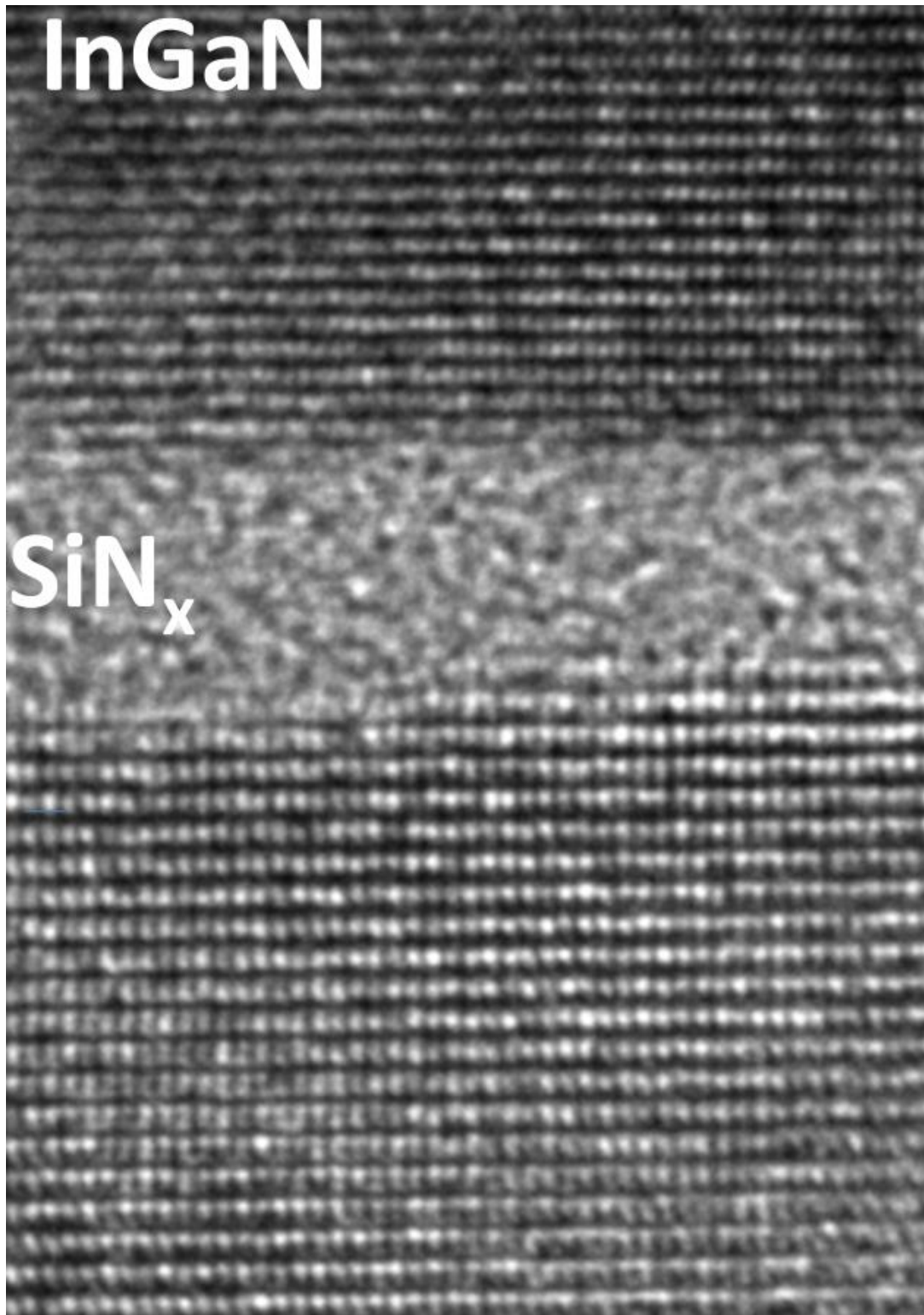


Figura 22. Imagen de HRTEM a muy alto aumento del sustrato, la intercapa y la epicapa, en los ejes de zona $[11\bar{2}]\text{Si}/[01\bar{1}0]\text{InGaN}$ donde se ven claramente las columnas atómicas propias de los dos monocristales del sistema, y la naturaleza amorfa del nitruro de silicio.

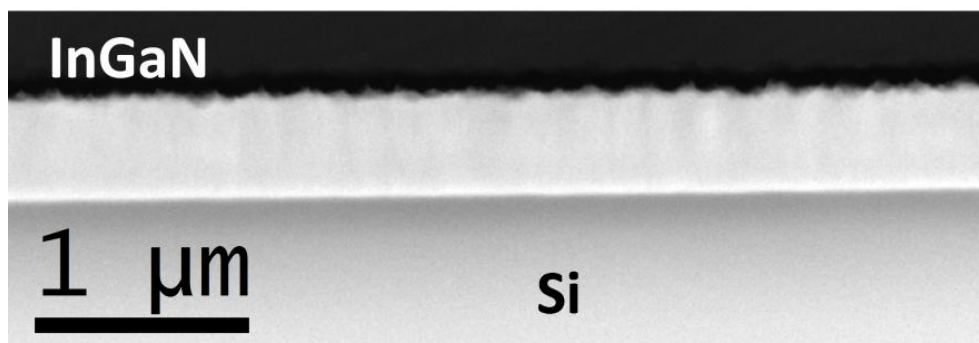


Figura 23. Imagen XTEM-HAADF de la muestra M2, cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ del InGaN.

Los análisis composicionales por modo STEM (HAADF, EDX) llevaron a conclusiones similares, pero complementarias a raíz de sus respectivos usos (ver figura 24): mientras que las micrografías HAADF permitieron adelantar que la composición química de la capa sería mucho más homogénea (variaciones de contraste muy pequeñas en la imagen de contraste Z de la figura 24), los distintos barridos (perfil de análisis elemental de la figura 24) y análisis locales por EDX (ver los datos expuestos en la tabla 4) llevaron a concluir, con apenas una decena de medidas, que la composición promedio de la capa no dependía de la distancia a la intercara de la misma tan notablemente como ocurría y se observó en el caso de la muestra M1. La baja desviación estándar de las medidas demuestra que se ha conseguido una composición de la capa muy homogénea. Cabe redundar en que las medidas directas de composición conseguidas a través de esta técnica se encontraron en gran acuerdo con las calculadas a partir del análisis de los diagramas de SAED y HRXRD.

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

Tabla 4. Resultados de los análisis cuantitativos de los espectros de EDX puntuales realizados sobre diez regiones de la capa de InGaN de la muestra M2.

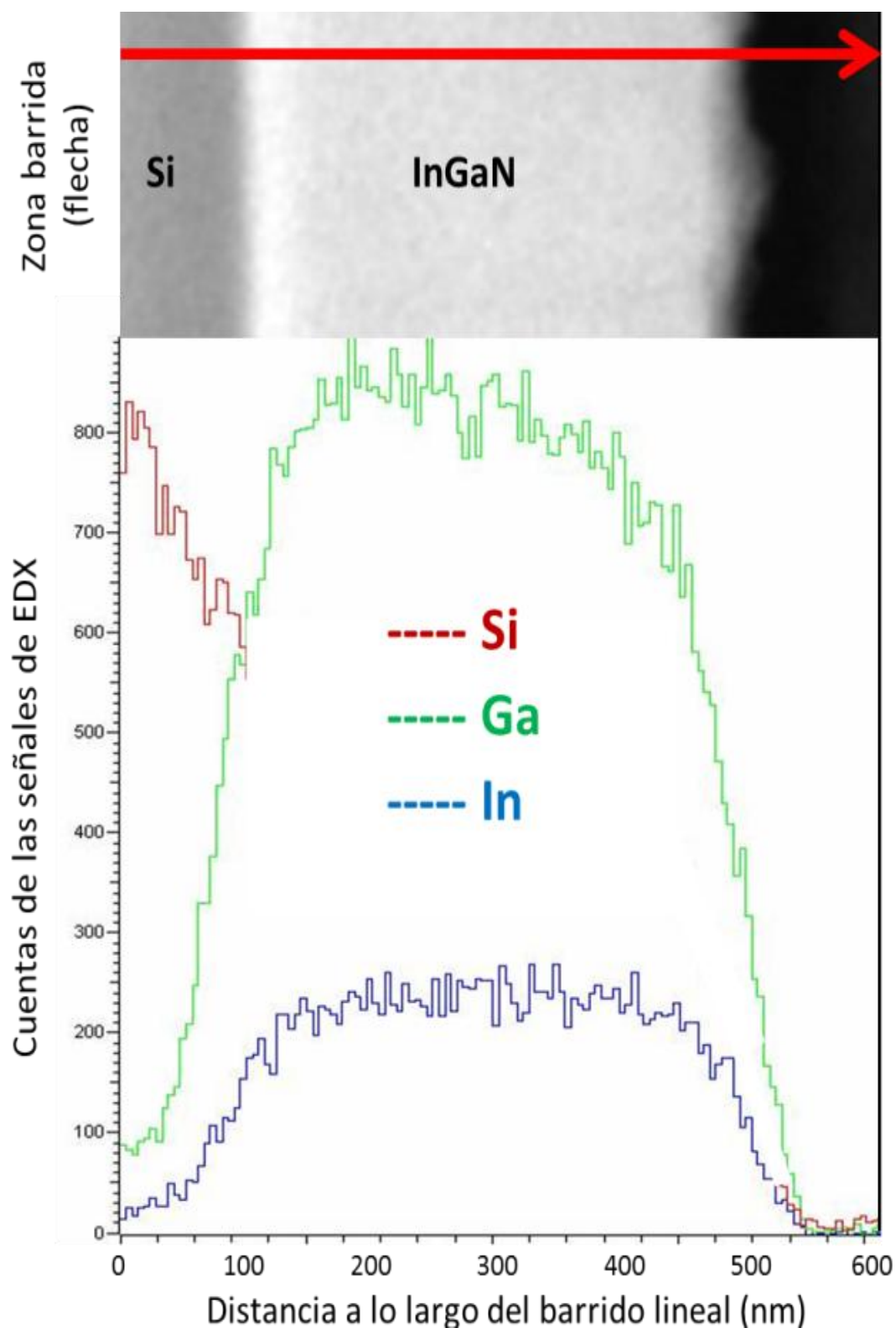


Figura 24. Montaje de una micrografía HAADF de la muestra M2, sobre la que se simboliza con una flecha un barrido lineal de EDX-STEM representativo del recorrido realizado por la sonda, útil para establecer tendencias en la composición de un material a lo largo de un camino prefijado. Las cuentas de los elementos Ga e In se conservan al mismo nivel en la zona de la capa de InGaN.

5.2. Caracterización de muestras optimizadas de InGaN

Seguidamente, se procede a describir los resultados de la caracterización de las tres últimas muestras del estudio. Una vez se logró controlar el crecimiento epitaxial de capas gruesas cristalinas de InGaN, para baja composición de In, sobre un substrato de silicio, se trató de mejorar las propiedades optoelectrónicas de la heteroestructura. Ello se persiguió nucleando nanoestructuras de In(N) sobre la superficie de la capa, o tratando de obtener mayores concentraciones de In en la capa de InGaN (por los motivos expuestos en el capítulo 1). Con estas ideas, se fabricaron y caracterizaron las muestras M3, M4 y M5, cuyo estudio constituye la mayor parte del trabajo de investigación realizado en el curso académico del presente máster, y que se pasa ahora a explicar. Se recuerda que la muestra M3 presenta la misma estructura que la muestra M2, salvo por el hecho de que, sobre la superficie, se trataron de crecer nanocristales de indio puro, de estructura tetragonal (con un tamaño aproximado en torno a los 20 nm). Dado que para el crecimiento de la capa de InGaN se emplearon condiciones de crecimiento similares a las empleadas en el caso de la muestra M2, se esperaba (y así se pudo comprobar y se demuestra a continuación) que, al menos, hasta la superficie de la capa de InGaN, los resultados fuesen similares a los registrados para dicha muestra: capa de SiN_x homogénea y continua, y de espesor en torno a los 2 nm, y capa de $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ homogénea y epitaxial respecto al substrato de silicio. La caracterización de los nanocristales de indio está recogida en la sección 5.4., dedicada al estudio de la porción superior de In(N) depositada sobre plantillas InGaN/Si optimizadas. Una primera aproximación por CTEM llevó a dos observaciones:

- Alineando la muestra a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}0]$ del nitruro, se midió el espesor de la capa de InGaN, con un valor promedio de 360 nm, si bien se encontraron regiones por debajo de los 300 nm o alcanzando los 400 nm. En ambos casos, es un resultado coherente con el espesor esperado por MBE (375 nm, como se indicó en la parte experimental).
- Desde un punto de vista cualitativo, la densidad de defectos lineales del InGaN de la muestra M3 (TDs, principalmente, ver figuras 25a y 25b) parecía similar a la que se encontró en las muestras M1 y M2. El comportamiento observado respecto a las densidades de TDs se repitió en las muestras M3 y M4 (ver por ejemplo la figura 25c) y también tuvo lugar en la muestra M5, tratada en la sección 5.3.. No se han

podido utilizar métodos para el cálculo de estas dislocaciones [19], porque el espesor de la muestra influye directamente sobre los contrastes observados y, a la hora de girar el portamuestras del microscopio para lograr condición de dos haces, se observaron grandes acumulaciones de dislocaciones en regiones localizadas. El estudio estadístico de defectos estructurales exige una cantidad de tiempo y esfuerzo excesiva para los objetivos principales que se han perseguido inicialmente con este trabajo de investigación.

En este sentido, como se aprecia en las micrografías XTEM-CTEM en modo DC-2B BF expuestas en la figura 25, las acumulaciones de TDs coinciden en las regiones donde el sustrato presenta algún tipo de rugosidad superficial. Se puede sugerir por tanto que estas regiones son zonas preferenciales para la relajación de tensiones en la heterounión InGaN/Si (lo que se realiza mediante la generación de dislocaciones). Que en estas regiones adelgazadas sea precisamente donde confluyan franjas de doblamiento (*bending*) que se propagan hacia el interior del sustrato formando bucles (indicadas en la figura 25 mediante flechas blancas) es otro hecho que ayuda a sustentar con mayor fuerza esta hipótesis.

Los crecedores, en un primer momento, propusieron la posible presencia de inclusiones de indio metálico debidas al crecimiento en las posiciones asociadas a estos escalones, propias del mismo sustrato. Cuando el indio entra en contacto con el silicio estando ambos en estado líquido, tiene lugar una reacción eutéctica (aquella para la que el punto de fusión de la mezcla de las sustancias implicadas es menor que el de los elementos constituyentes por separado). Esto podría hacer que, tras el enfriamiento, parte del silicio solidifique más cerca de la superficie, quedando el indio enterrado por debajo. Como este fenómeno, ya reportado previamente en la bibliografía tanto para el InN como para otros nitruros binarios [79,80], se da a unos 160 °C y las muestras se crecen a más de 400 °C, cabía suponer que pudiese haber tenido lugar este comportamiento. Era factible por tanto que, en presencia de galio, la reacción In+Ga+N+Si pudiese producir la formación de InGaN por debajo del nivel superficial original. No obstante, el estudio STEM de la muestra M5, detallado más adelante, arrojó más luz al respecto a la hora de poder apoyar o desechar esta posibilidad.

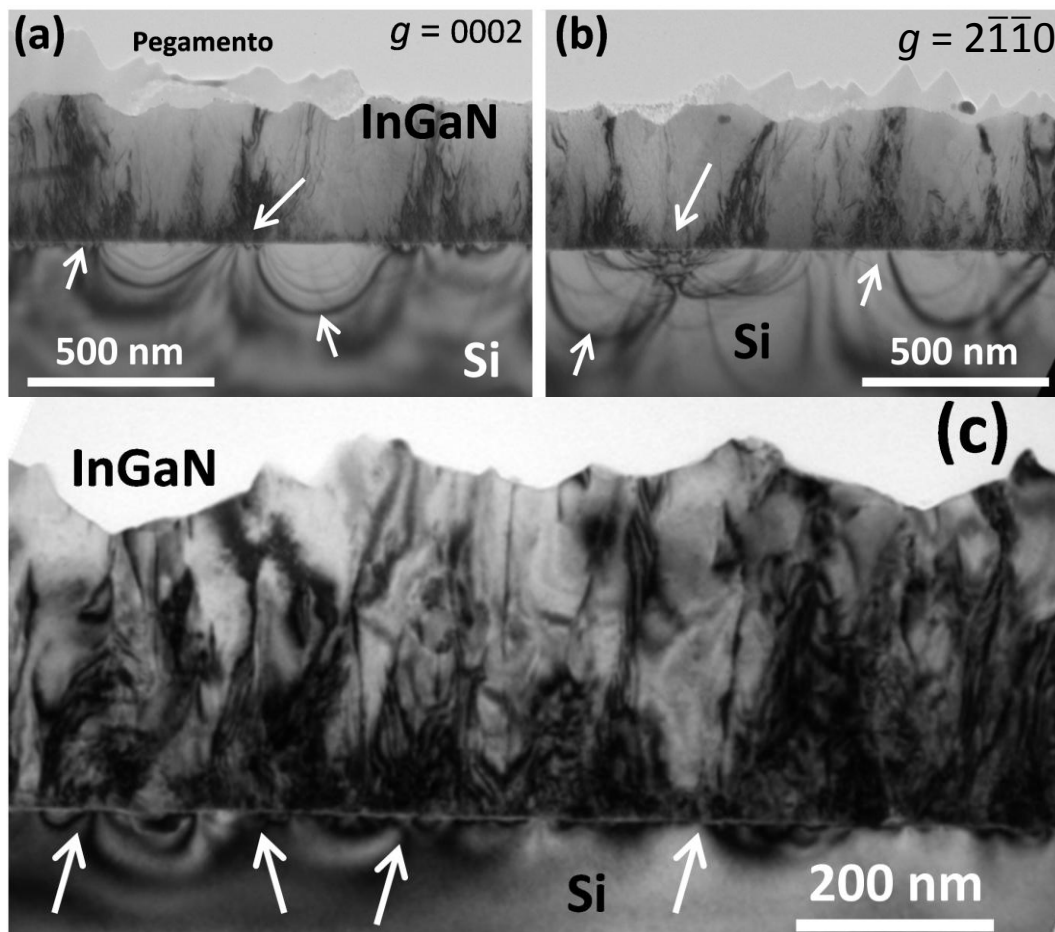


Figura 25. (a,b) Micrografías DC-XTEM de la muestra M3 tomadas bajo condiciones de dos haces y en modo BF. Se indica, con flechas, las zonas de confluencia de las franjas de doblamiento, y según la reflexión excitada y el criterio de invisibilidad, las TDs con componente de hélice (a) o arista (b) según la reflexión escogida. (c) Imagen XTEM con la muestra M4 orientada a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}0]$ III-N, en la que se intuyen los puntos de contacto de los bucles de tensiones con la superficie del sustrato.

La muestra M4, cuyo rasgo distintivo respecto a las anteriores es la deposición de puntos cuánticos de InN hexagonal (cuyo estudio se presenta en la sección 5.4.) reveló un defecto estructural inesperado no hallado en el resto de muestras: a lo largo de, aproximadamente, el 25% de la capa de InGaN, el espesor promedio de esta (350 nm, en concordancia con el esperado por MBE) se veía reducido entre 50 y 75 nm a costa de crecer sobre esas regiones, de forma perfectamente epitaxial respecto al InGaN, una capa cristalina de InN hexagonal de unos 75 nm de espesor. Esta anomalía se detectó en dos preparaciones XTEM obtenidas a partir de regiones separadas en la oblea inicial por distancias de hasta 1 cm, y por tanto se ha decidido que por tratarse de un defecto extendido en un material tan exótico, merece la pena extenderse en su descripción a través de una caracterización profunda mediante TEM. Este artefacto se presenta en la figura 26, mediante una micrografía HAADF en la que, sobre la capa de InGaN, se

aprecia un aumento en la intensidad asociado al aumento de peso molecular que supone la presencia de InN. Esta capa inesperada de InN superficial puede que se genere por la inestabilidad superficial que supone que, previamente a su formación, se hayan formado en estas posiciones de forma habitual unas zonas locales parcialmente segregadas de InGaN de distintas composiciones. En la micrografía CTEM de la figura 27a se muestra el aspecto en CTEM de este tipo de zona defectuosa, que es incluso más evidente por HAADF (figura 27b), efecto que se puede asociar a una modulación composicional muy similar a la descrita por otros investigadores en aleaciones III-N [81,82]. El hecho de que estos cambios sean visibles en técnicas de contraste Z permite descartar que estas fluctuaciones observadas en CTEM se deban a franjas de Moiré (regiones donde se superponen dos o más familias de planos trasladados y/o rotados pertenecientes a materiales similares o distintos, y que dan lugar a una interferencia parecida al contraste de franjas cristalográficas, pero de mucho mayor período). No obstante, la superposición de cristales de la misma composición química no aparecería en HAADF como variaciones periódicas en la composición química.

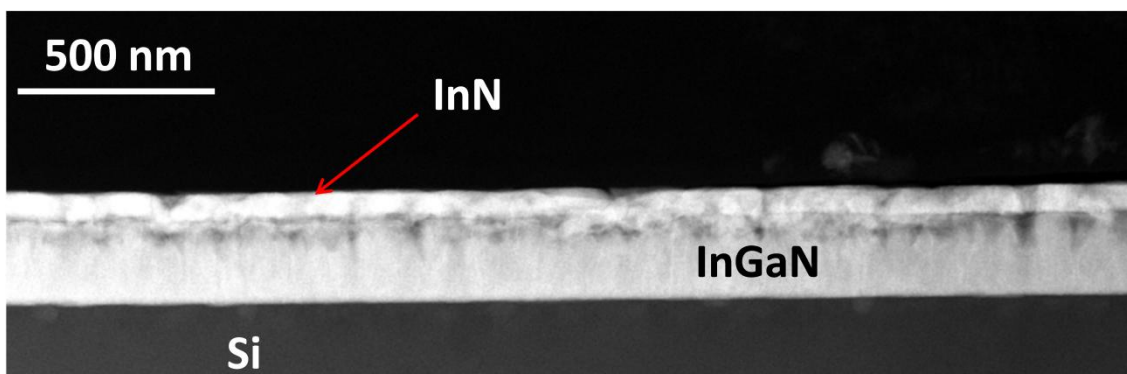


Figura 26. Imagen HAADF de la muestra M4 en orientación cercana al eje de zona $[01\bar{1}0]$ que presenta la capa inesperada de InN formada sobre el InGaN de espesor anómalo.

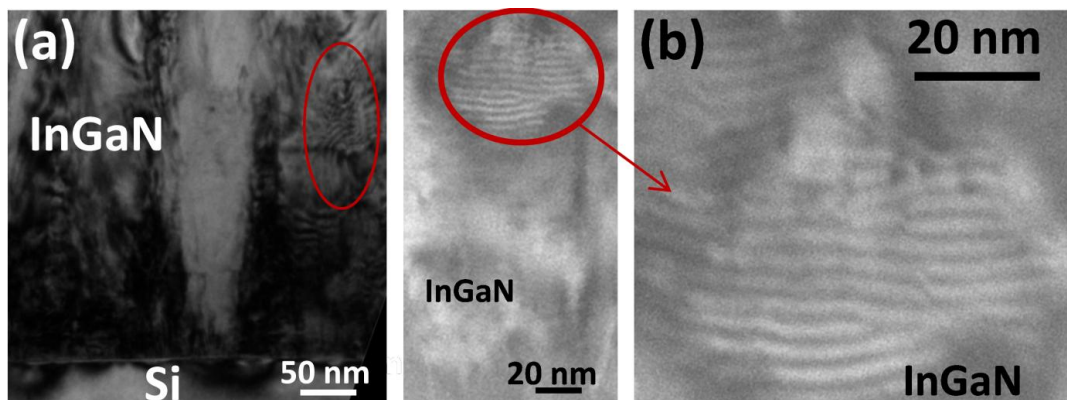


Figura 27. Micrografías del InGaN de la muestra M4 en XTEM representativas de la presencia de modulaciones de composición debida a segregaciones locales de fases en DC-TEM (a) y HAADF (b), recopiladas con la muestra ligeramente rotada respecto al eje de zona $[01\bar{1}0]$ (b).

Se puede afirmar que la capa inesperada sobre el InGaN de la muestra M4 es nitruro de indio hexagonal (estructura tipo wurtzita) en base a los resultados obtenidos por las técnicas de SAED, HAADF, EDX y HRTEM que se describen a continuación:

SAED: El diagrama mostrado en la figura 28a revela la aparición de un tercer conjunto de reflexiones alineadas con las del InGaN y el silicio (detalle ampliado en el recuadro blanco), y derivando sus parámetros reticulares, se deduce que provienen de la difracción de InN hexagonal (tipo wurtzita) en estado casi relajado ($a = 3,54551 \text{ \AA}$, $c = 5,70313 \text{ \AA}$) y coherente con la capa subyacente. Esta técnica no ha permitido en nuestros estudios determinar la naturaleza de puntos cuánticos o nanocristales al ser zonas demasiado pequeñas como para contribuir proporcionalmente de forma significativa al conjunto de reflexiones que se forman en estos diagramas, dado que las aperturas de selección de área más pequeñas recopilan información de regiones circulares con varias decenas de nanómetros de diámetro.

HAADF: Puede observarse en la figura 28b una micrografía representativa del conjunto de la muestra M4, en la que se observa claramente que la capa superior proyecta una intensidad mayor. Por tanto, su composición ha de ser, como mínimo, más rica en indio que la capa de InGaN (o, en general, de mayor peso molecular efectivo que dicha capa).

EDX: En la figura 28c se muestra un espectro EDX puntual (tomado en uno de los tres puntos analizados en la capa dispuesta sobre el InGaN, lo suficientemente alejados entre sí como para obtener resultados estadísticamente significativos); y en la figura 28d se muestra uno de los *linescan* realizados sobre la supuesta capa de InN. Considerando los errores típicos en las medidas por EDX, y que los elementos ligeros como el nitrógeno no se suelen cuantificar por esta técnica, en los espectros puntuales se obtuvo respecto al galio, un porcentaje elemental de indio de aproximadamente el 100% en esta capa. Esto corrobora la conclusión del estudio de SAED, en el que los espaciados reticulares derivados confirman que debe tratarse de InN y se descarta por los parámetros y cristalografía asociada que no debe tratarse de cualquier otra forma de fase con una proporción de In/Ga de 1/0, como puede ser la fase BCC del In_2O_3 o la fase tetragonal del In puro. Para la información más cuantitativa de los perfiles lineales de EDX también se observa en esta zona superficial una prevalencia de la señal asociada al indio y una caída total en la proveniente del galio.

HRTEM: Esta técnica fue muy útil para confirmar la estructura crecida sobre el InGaN, en base a la medición de las distancias interplanares que se veían en las columnas atómicas de estas regiones en las preparaciones XTEM. La figura 28e contiene una micrografía tomada en el eje de zona $[01\bar{1}0]$ del III-N que permitió concluir que se trataba de InN hexagonal (tipo wurtzita) y de buena calidad cristalina. Esto es una prueba más que refrenda las conclusiones ya realizadas por las otras técnicas

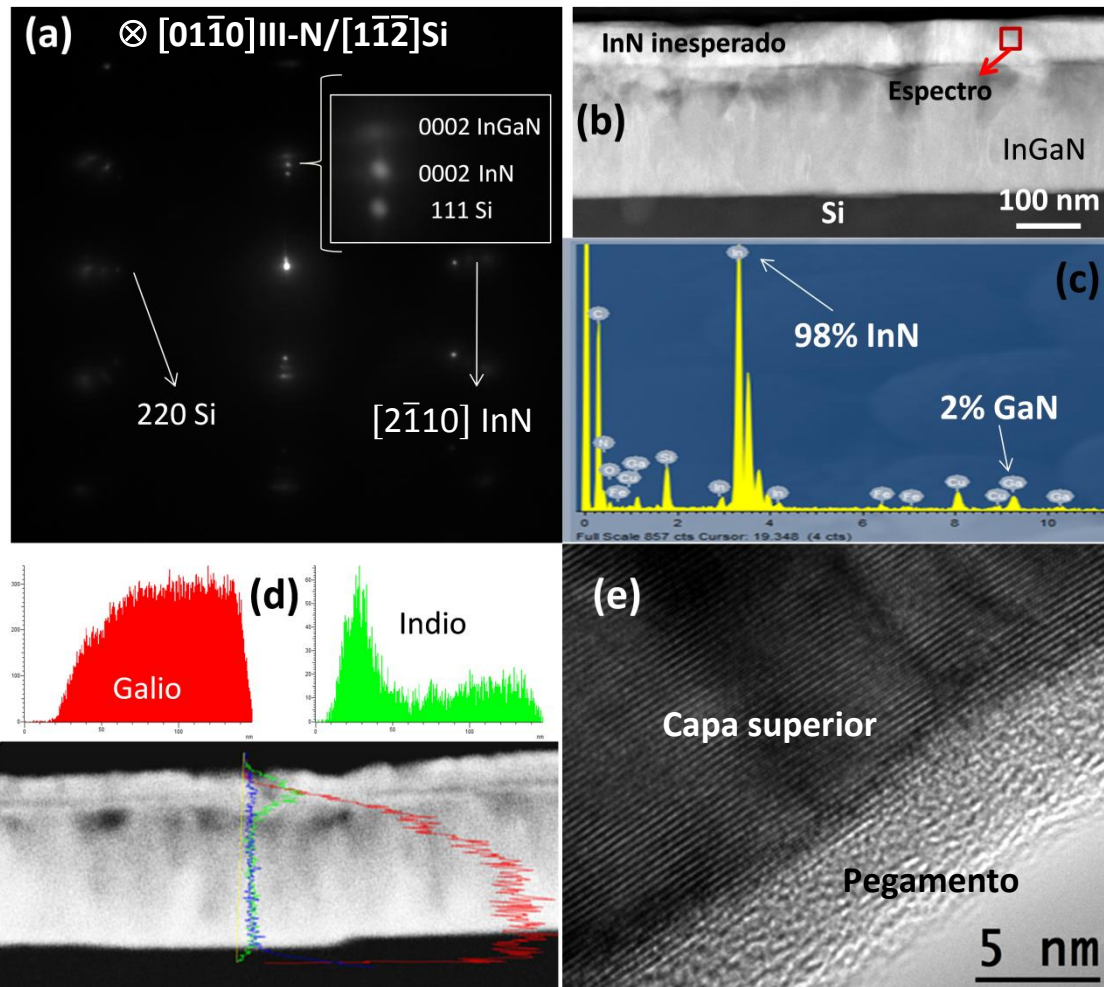


Figura 28. Diagrama SAED de la muestra M4 tomado desde el eje de zona $[01\bar{1}0]$ del InGaN con una serie de reflexiones de la heteroestructura (a), imagen HAADF tomada cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ (b) donde se marca en rojo uno de los puntos en que se tomó un EDX puntual del InN (c), imagen de electrones secundarios donde se superponen las señales de Ga e In encontradas durante el *linescan* de esa región de la capa (d), e imagen HRTEM en el mismo eje de zona de la capa de InN (e).

El origen de esta capa de InN se podría explicar también por una variación local de temperatura durante el crecimiento lo suficientemente grande como para hacer que se acumulase indio en esas regiones, que posteriormente se transformaría en InN durante la nitruración. Los resultados de la caracterización por TEM indican que esta pérdida de

control en el crecimiento se debió dar en algunas regiones de la oblea de forma completamente aleatoria. Por tanto, los estudios de TEM han sido una ayuda fundamental para encontrar errores en el proceso de fabricación de muestras como la M4, que aunque la hemos definido como optimizada, contiene eventos locales que la alejan de esta idealidad en algunas posiciones.

En comparación con los resultados de las dos primeras muestras, los análisis de diagramas de SAED no aportaron información excesivamente nueva sobre estas heteroestructuras, salvo en el caso de la muestra M4, que reveló la formación de la capa adicional de InN de la que se acaba de hablar. La metodología de estimación y cálculo, de los parámetros reticulares y de la composición química, respectivamente, de las capas de InGaN para las muestras M3 y M4, no cambia respecto a los casos anteriores: se obtienen los parámetros reticulares en las direcciones basal y de crecimiento mediante HRXRD o HRTEM, y se calcula la composición de la capa de InGaN (supuesta estequiométrica y biaxialmente deformada) de acuerdo con la teoría elástica [67]. En la tabla 5 se recopilan los resultados para los parámetros reticulares obtenidos mediante el análisis de los diagramas de SAED extraídos de las muestras M1, M2, M3 y M4, mientras que en la figura 29 se muestran cuatro diagramas representativos de las muestras M3 y M4 en dos orientaciones distintas. Es importante señalar que la mayoría de los diagramas SAED de estas dos muestras fueron tomados en el eje de zona $[01\bar{1}0]$ III-N, dado que, debido a la relación de tamaños entre la apertura SAED más pequeña disponible en el microscopio y la capa de InGaN, las reflexiones para el eje de zona $[\bar{2}110]$ (o su equivalente, $[11\bar{2}0]$) quedaban atenuadas o extinguidas. En muchas ocasiones, esto llegó a hacer que las reflexiones alcanzasen a desaparecer del diagrama o resultaran demasiado tenues o prácticamente inapreciables como para poder discernirlas. El fenómeno descrito llevó incluso a una indexación incorrecta de los SAED de la muestra M1 [66], en un momento inicial de esta serie de investigaciones. Fue durante el estudio de la muestra M4, durante el análisis de una serie completa de diagramas de SAED, en varias orientaciones, cuando se vislumbraron las reflexiones que no aparecieron en los diagramas de muestras anteriores, y se pudo entender la razón por la que se procedió a una indexación incorrecta, en el caso de las primeras muestras, tras la adquisición de la difracción de los electrones para el eje de zona $[\bar{2}110]$ del nitruro. En todas las muestras estudiadas en el presente trabajo, siempre se halló un arqueamiento progresivamente menos extenso del InGaN de algunas reflexiones como

resultado de tener regiones del cristal ligeramente levemente desorientadas unas respecto a otras a niveles submicrométricos.

Muestra	a (Å)	c (Å)	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	% InN
M1	3,1897 – 3,1906	5,1794 – 5,1751	0,04 – 0,06	-0,2 – -0,1	0 – 7,00
M2	3,2486	5,3293	-0,71	0,39	26,00
M3	3,2554	5,3428	-0,74	0,41	26,21
M4	3,2488	5,3151	-0,52	0,28	22,19

Tabla 5. Resultados de SAED y composiciones calculadas para el InGaN de cuatro muestras de InGaN/Si caracterizadas. Las reflexiones de la muestra M1 eran tan gruesas que hay una cierta indeterminación en los parámetros de red, de forma que la capa superior en esta heteroestructura se puede considerar como GaN puro o InGaN muy pobre en InN.

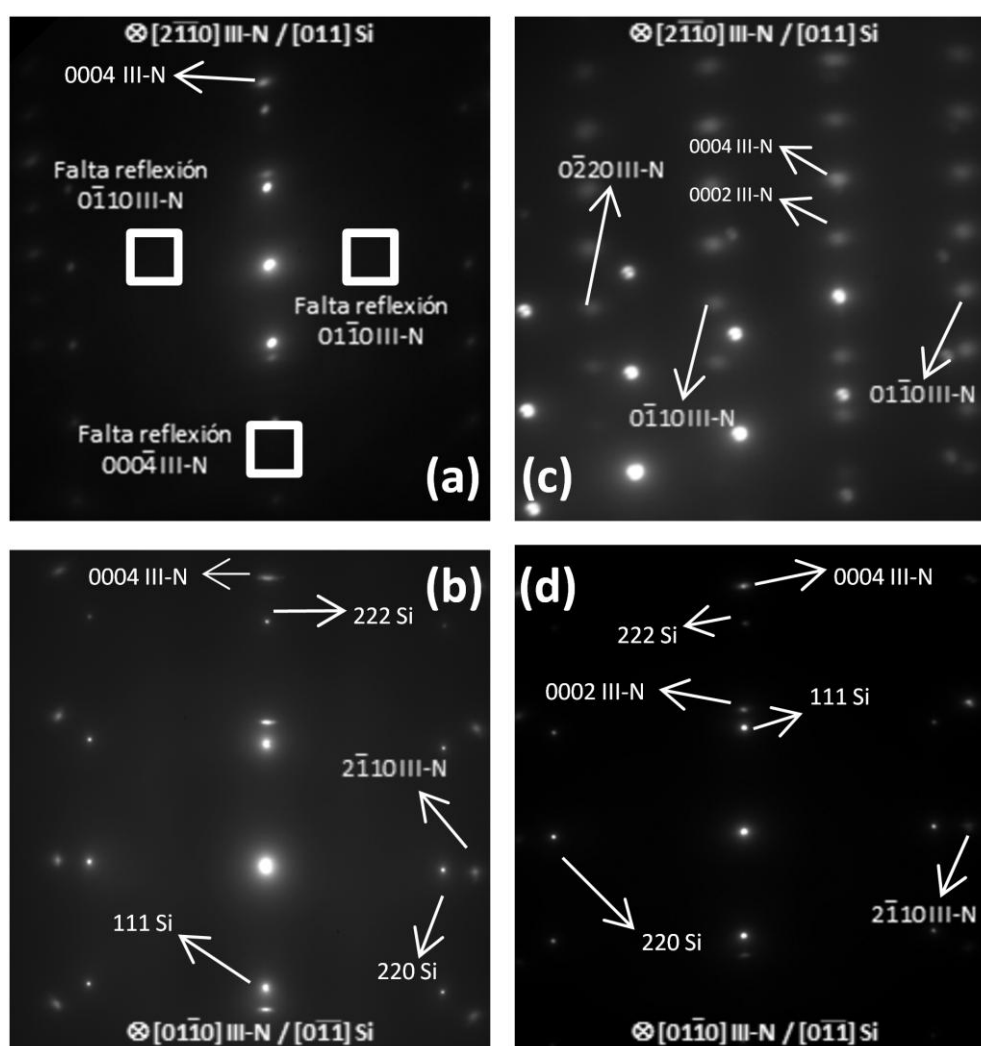


Figura 29. Diagramas de SAED para las muestras M3 (a, b) y M4 (c, d). Aun derivándose en ambos casos un buen crecimiento epitaxial, hay reflexiones que se atenúan o no aparecen en los diagramas recopilados en el eje de zona $[2\bar{1}10]$ en posiciones esperadas, como aquellas marcadas con cuadrados blancos.

A modo de complemento para todos los resultados anteriores, cabe indicar que los investigadores del ISOM-UPM aportaron información complementaria y probablemente

más precisa y representativa a nivel macroscópico sobre los parámetros reticulares de las capas de InGaN de las muestras M3, M4 y M5 utilizando mapas de espacio recíproco (RSM), a fin de compararlos con los resultados obtenidos en los SAED. La figura 30 contiene un diagrama de RSM representativo de la muestra M5, que ejemplifica la forma en que se representan los resultados de esta técnica. Las medidas y composiciones, calculadas a partir de las referencias pertinentes [77], se recopilan en la tabla 6, así como el grado de deformación en las dos direcciones reticulares (ϵ_a y ϵ_c). Obsérvese que el porcentaje en In es ligeramente superior en comparación al determinado a través de SAED, debido al método de cálculo asociado al mismo [67].

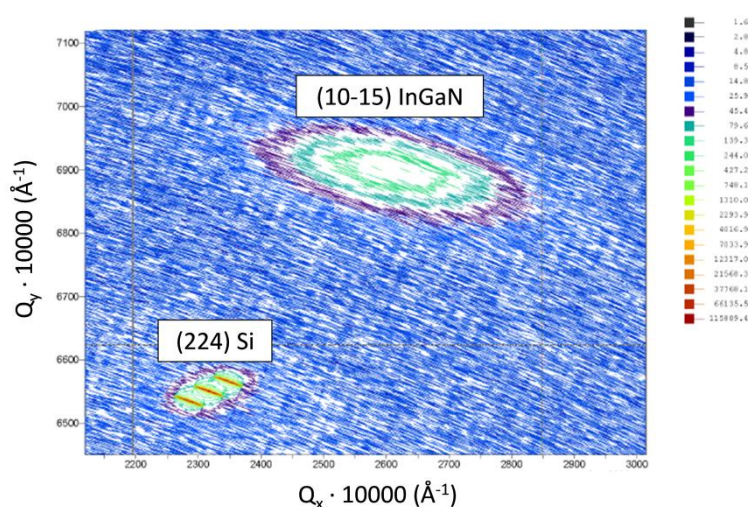


Figura 30. Diagrama de RSM de la muestra M5, tomados para las reflexiones (224) del silicio y (10 $\bar{1}$ 5) del nitruro.

Muestra	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	% InN
M3	3,2689	5,3426	-0,5995	0,1654	28,66
M4	3,2545	5,3278	-0,7061	0,1931	25,56
M5	3,4171	5,5795	-0,7956	0,2551	73,31

Tabla 6. Parámetros reticulares y composición de la capa III-N calculados a partir de los RSM.

La caracterización por HRTEM reveló resultados muy interesantes tanto para la muestra M3 como para la muestra M4. La implicación de esta técnica es distinta en ambos casos (en el sentido de que tratan aspectos concretos y característicos de cada muestra), pero tienen en común el estudio de las intercaras Si/SiN_x/InGaN. Uno de los hechos que se deducen, gracias a las imágenes HRTEM de la capa intermedia de SiN_x (figura 31) para la muestra M4, es que esta intercapa presenta un espesor que oscila entre los 1,5 y los 2 nm y, de nuevo, el InGaN que crece justo sobre ella es claramente cristalino. Tanto en la muestra M3 como en la muestra M4 (figura 31) se observó incluso por CTEM que la capa de SiN_x era continua y homogénea a lo largo de toda la

heteroestructura, conservando la presencia de “saltos” a nivel atómico en su base, ya observados en M1 y M2 y con un origen lógico considerando la rugosidad del sustrato. Utilizando las imágenes recopiladas en el eje de zona $[01\bar{1}0]$ del nitruro, se pudieron medir los espaciados interplanares para calcular el parámetro reticular c del InGaN observado en cada muestra, que en ambos casos se halló muy cercano a los que se determinaron a partir de los SAED (5,34 y 5,31 Å para las muestras M3 y M4, respectivamente). Para la muestra M4, la técnica de HRTEM fue capaz de explicar claramente el aspecto de los diagramas de SAED en preparaciones XTEM, dado que se puede apreciar un desalineamiento entre InGaN y sustrato. Esto hace que las reflexiones de cada material no estén alineadas en los diagramas.

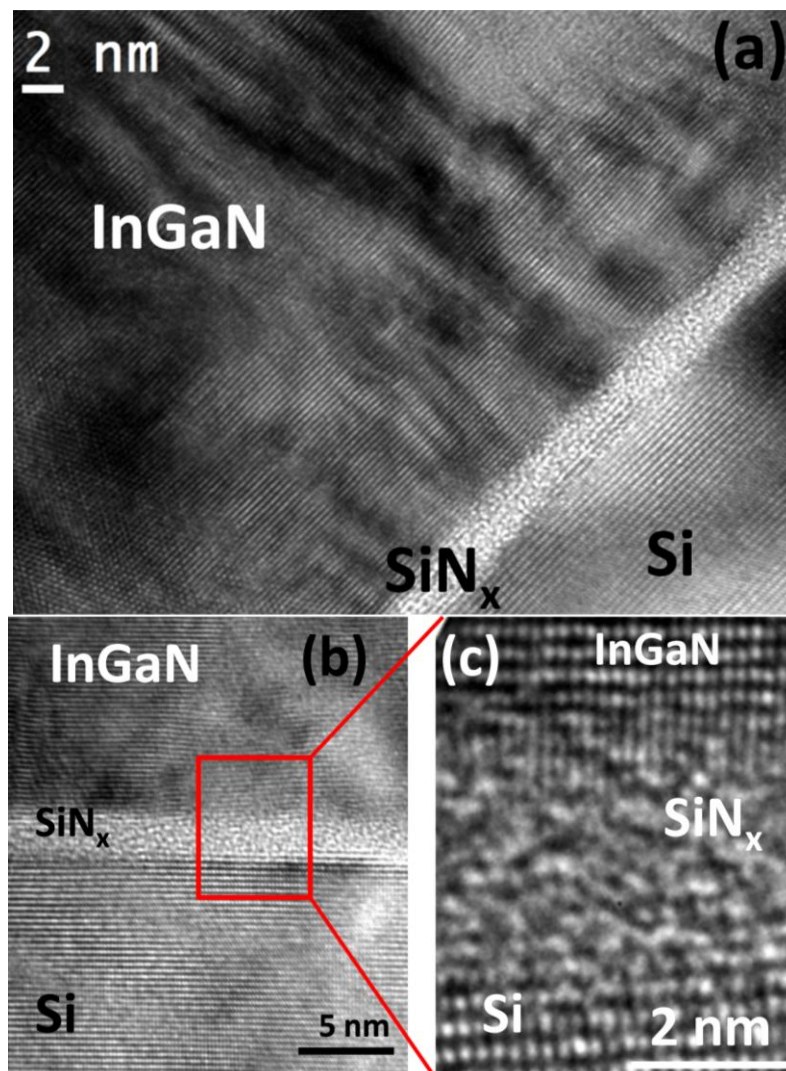


Figura 31. Micrografía HR-XTEM del sistema Si/Si_x/InGaN en la muestra M4 (a). Una imagen a mayor aumento en ciertas regiones de la intercapa (b, c) lleva a la observación del sustrato ligeramente rotado respecto a la epicapa, lo que se asocia al desalineamiento de las reflexiones observadas en los diagramas de SAED de esta muestra.

Para la muestra M3, a través del estudio de HRTEM se encontró de manera poco habitual que algunas regiones de la capa de InGaN presentaban un sistema cristalográfico claramente distinto al predominante. Dicho ordenamiento destacaba visualmente respecto al mayoritario (estructura hexagonal, tipo wurtzita) porque obedecía a un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (estructura de tipo zinc-blenda), el cual se encuentra menos favorecido desde el punto de vista termodinámico, como ya se comentó en la introducción teórica del presente trabajo. En principio, no se puede considerar que esto sea un defecto estructural entendido y habitual de la capa, simplemente es un resultado muy inesperado considerando que el crecimiento de semiconductores III-N cúbicos es, desde hace tiempo, un auténtico reto [83,84]. En la figura 32 se muestra una micrografía HRTEM de las intercaras Si/SiN_x/InGaN, y dos ampliaciones de regiones que muestran, para una orientación $[1\bar{1}2]$ del Si, ordenamientos atómicos propios de estructura hexagonal y cúbica. También se presentan transformadas de Fourier para dichas regiones, que coinciden con el aspecto que presentarían los correspondientes diagramas de difracción de electrones. En la figura se aprecian la red cúbica, tipo zinc-blenda (región 1, figura 32b) y la hexagonal, tipo wurtzita, más común (región 2, figura 32c). Los cuadros verdes representan las transformadas de Fourier de esas regiones (figuras 32d y 32e), y permiten identificar inequívocamente ambas fases por su simetría. La aparición de estas regiones cúbicas en el nitruro puede deberse a desestabilizaciones energéticas muy locales que dan lugar a dominios de topotaxias cúbicas (regiones donde existe una relación de coherencia tridimensional con la red hexagonal matriz: c-InGaN $[111]$ // h-InGaN $[11\bar{2}0]$). Otra opción bastante menos probable es que localmente se formen dominios hexagonales desorientados, ya que la simetría hexagonal observada es también asignable al InGaN hexagonal observado en su dirección basal: h-InGaN $[0001]$ // h-InGaN $[11\bar{2}0]$.

Para culminar esta sección, finalmente se presentan algunos resultados relaciones con el estudio de las composiciones de las capas de InGaN de las muestras M3 y M4; aunque sería previsible aquí que se mostraran los resultados para la muestra M5, debido a su singularidad, se ha establecido presentarlos en el apartado subsiguiente junto con el estudio minucioso de muchas otras de sus características. El análisis composicional de las muestras M3 y M4 se llevó a cabo mediante las técnicas empleadas para las muestras M1 y M2, y con otras técnicas que permiten un cálculo indirecto de las composiciones (a partir de diagramas de RSM y de SAED). En la figura 33 se recogen

dos micrografías HAADF, representativas de preparaciones XTEM de estas muestras, donde se aprecia que la composición química de las capas es homogénea. Cualquier contraste en las mismas se debe, a raíz de las conclusiones ya establecidas mediante los estudios previos de difracción de electrones, a cambios de espesor y a la presencia de defectos estructurales.

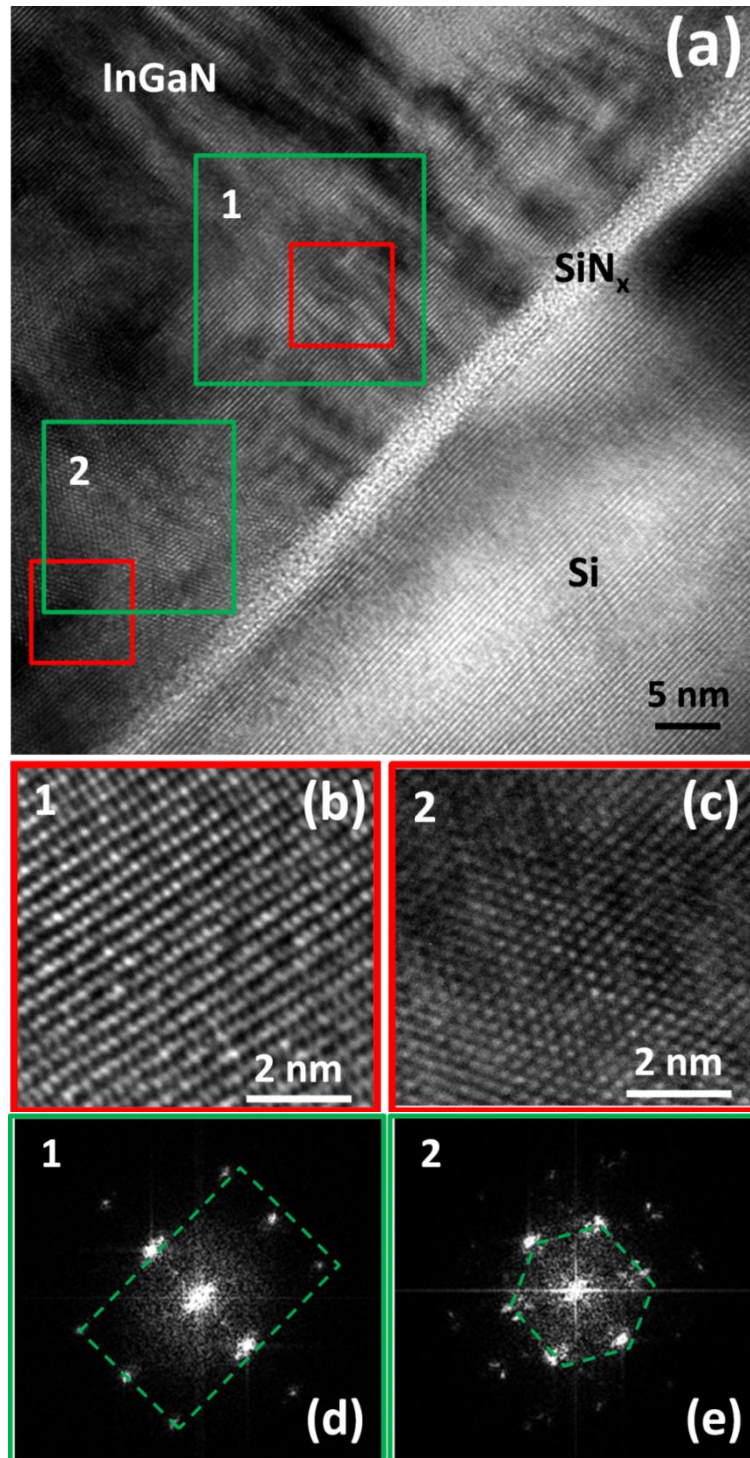


Figura 32. Micrografía HRTEM de la muestra M3 en el eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}]$ del silicio (a), región de InGaN hexagonal ($[0001]$) (b) y cúbico ($[111]$) (c), y sus difractogramas de Fourier (d, e).

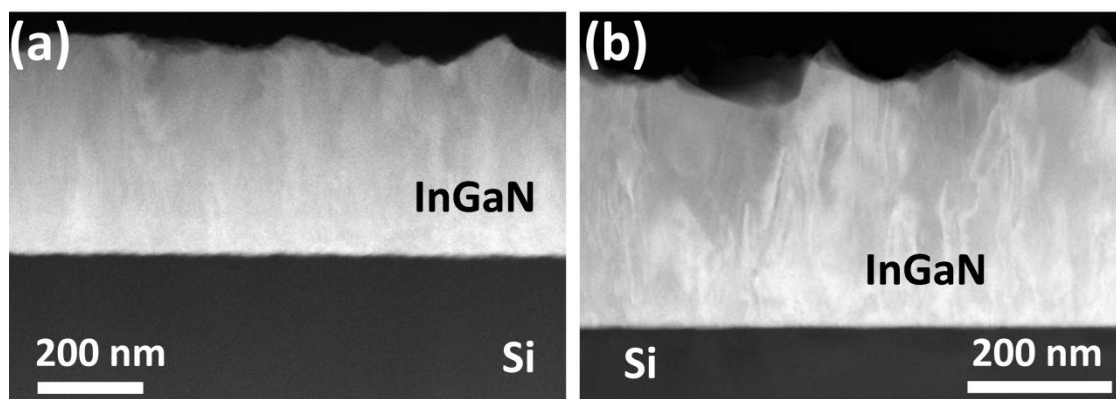


Figura 33. Imágenes HAADF para las muestras M3 (a) y M4 (b) orientadas cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ del nitruro.

En cuanto a las medidas composicionales de las capas de InGaN extraídas por EDX, se han obtenido resultados muy similares para las muestras M3 y M4, hallándose también de acuerdo a las composiciones predichas a partir del estudio de los diagramas de SAED. En la tabla 7 se recogen los resultados de todos los EDX puntuales efectuados sobre preparaciones XTEM de ambas muestras. Teniendo en cuenta tanto la baja desviación estándar de las medidas como el hecho de que las zonas donde se tomaron los espectros puntuales distaban hasta varias micras entre sí, puede concluirse que las capas de InGaN en estas muestras es de alta homogeneidad composicional, de en torno a una fracción másica del 25% de InN, similar a la determinada tras la caracterización de la muestra M2.

Punto de análisis para EDX	M3		M4	
	% GaN	% InN	% GaN	% InN
1	75,80	24,20	74,06	25,94
2	74,32	25,68	78,35	21,65
3	75,04	24,96	75,92	24,08
4	76,60	23,40	75,33	24,67
5	74,39	25,61	72,01	27,99
6	--	--	72,61	27,39
7	--	--	73,72	26,28
8	--	--	71,05	28,95
Promedio	75,23	24,77	74,13	25,87
Desv. Estándar	0,97	0,97	0,78	0,78
Máximo	76,60	25,68	78,35	28,95
Mínimo	74,32	23,40	71,05	21,65

Tabla 7. Resultados de los análisis de EDX puntual en capas de InGaN de muestras M3 y M4.

A raíz de todos los resultados expuestos hasta el momento, es un hecho que el crecimiento de sistemas InGaN/Si se ha logrado optimizar y controlar, desde el punto de vista estructural y de la composición química de la capa, en comparación con los resultados de la muestra M1. La estructura resultante tras el crecimiento epitaxial es

similar en cada caso, pero lo cierto es que es en la muestra M2 donde se consiguió la de mejor calidad al no haberse observado defectos como los descritos para las muestras M3 y M4 (modulaciones composicionales locales, sustrato rotado respecto a la capa mediante pequeñas desviaciones entre las direcciones (0001) del nitruro y (111) del silicio, etc.).

Es preciso recordar, no obstante, que el InGaN resultante de estas muestras queda lejos del 46% de InN teóricamente óptimo para el desempeño en celdas de unión simple, aunque es ideal para una de las partes de una celda de doble unión [27]. El siguiente paso lógico será pues conseguir un aumento en la fracción molar de indio dentro de estas capas, y esto es justamente lo que se persiguió con varios experimentos exitosos en todo el rango de composiciones [85], algo que se ejemplifica con la última muestra estudiada en el presente trabajo, denominada muestra M5.

5.3. Control de la composición y propiedades ópticas en capas de InGaN

Esta tercera sección de resultados profundiza en lo referente a la composición de la capa de InGaN crecida en cada muestra, y describe los aspectos clave que deben considerarse para lograr capas de cualquier proporción entre los dos nitruros binarios constituyentes de este material. Resulta oportuno señalar que el control de la composición ya se había conseguido anteriormente sobre sustratos distintos del silicio, bien utilizando capas amortiguadoras [65,81,82], o bien creciendo InGaN con otra morfología o sobre otro sustrato [86]. Una primera aproximación de lo que supone controlar la fracción molar de InN y GaN en las capas de InGaN se pudo ver en la figura 2 de la introducción, y esto está relacionado con lo que se observa en los espectros de PL de las muestras M1 y M2, mostrados en la figura 34. Las composiciones que se etiquetan en estas curvas proceden, en todos los casos, de cálculos realizados por los investigadores del ISOM-UPM a partir de relaciones empíricas de la composición con la posición de los máximos de emisión [6].

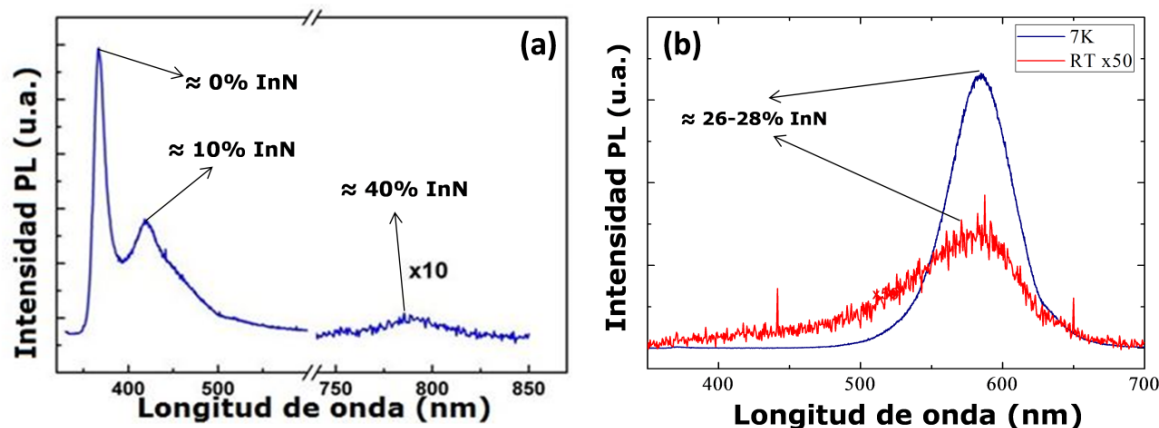


Figura 34. Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (RT, ambos) o a baja temperatura (7 K) de la muestra M1 (a) y la muestra M2 (b).

La principal conclusión extraída de la comparación de estos dos espectros es que, tras la optimización, se pasó de un material multifásico y emisor fuerte en el ultravioleta, típicamente asociado al GaN puro (muestra M1) a uno monofásico y con composición muy bien definida en InN (muestra M2) capaz de emitir con intensidad en las cercanías del color verde a bajas temperaturas. En base a este hecho, y considerando el conjunto de tres muestras del que procede la muestra M2 (serie distinta e independiente de las muestras que se han descrito y caracterizado en el presente trabajo, de igual modo que la muestra M1 pertenecía a una serie propia, como se presenta en la figura 8), puede decirse que los especialistas del ISOM-UPM ya habían logrado entonces un control más preciso de las condiciones de crecimiento, que esencialmente consistió en variar los flujos atómicos de Ga e In y las temperaturas de crecimiento [4,6]. Esto permitió controlar la incorporación del indio a las capas de InGaN al variar la relación In/Ga de los metales que se estaban depositando sobre el silicio. Como se explicó anteriormente, modificar la composición del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de forma controlada significa variar a la carta su región activa de emisión, y esto se recoge en los espectros de PL, para diferentes composiciones optimizadas del InGaN, mostrados en la figura 35, que hace referencia a tres de las cuatro muestras mencionadas. En estas curvas, procedentes de capas resultantes de un primer ciclo de optimización de bajo contenido en InN, puede apreciarse que el efecto de la temperatura es muy notorio, ya que la emisión cerca del cero absoluto (curvas en negro) no se ve tan influenciada por efectos radiativos asociados a defectos estructurales en el material. No obstante, la emisión es monocromática incluso a temperatura ambiente (curvas en rojo).

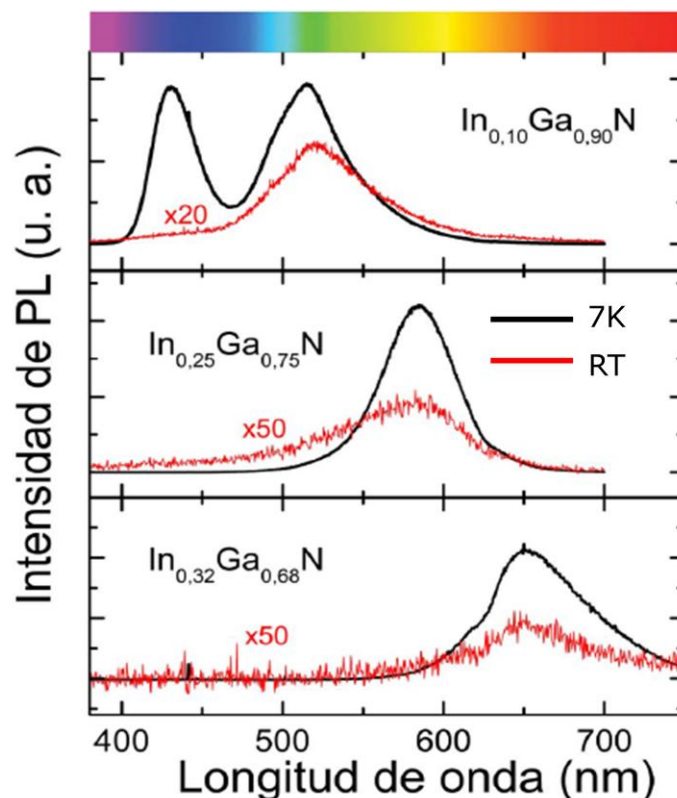


Figura 35. Curvas de fotoluminiscencia de tres capas de InGaN crecidas sobre Si (111) de distinta composición. La gráfica central corresponde a la emisividad de la muestra M2.

En cuanto a las muestras M3 y M4, resultantes de un segundo ciclo mejorado de optimización, cuya composición de capa se situaba en torno al 25% en InN tras los análisis de EDX, se tiene una situación un poco mejorada, pero muy parecida, en comparación a las propiedades ópticas de la muestra M2 y similares. Esto es, una emisión monocromática e intensa cerca del cero absoluto en la región del amarillo-verde. La figura 36 recoge las dos curvas de PL de estas muestras, donde puede observarse que hay una pequeña variación en la posición del máximo de emisión. La escala empleada hace inapreciable la actividad de los QDs de InN en la segunda curva (emiten en el infrarrojo, a más de 1200nm), lo que no es el caso de la muestra M5. A pesar de que ambas muestras presentan una composición promedio en InN similar, este hecho es coherente con la deformación de las capas que se obtuvo por RSM (tabla 6). En dichas medidas, se observó que la deformación (ϵ_a y ϵ_c) de la muestra M4 es mayor. Este hecho es importante, porque puede explicar el mayor *bandgap* de la muestra M4 tal y como establecen modelos teóricos [87] e investigaciones previas sobre nitruros semiconductores, tanto “duros” [88,89] como “diluidos” [90].

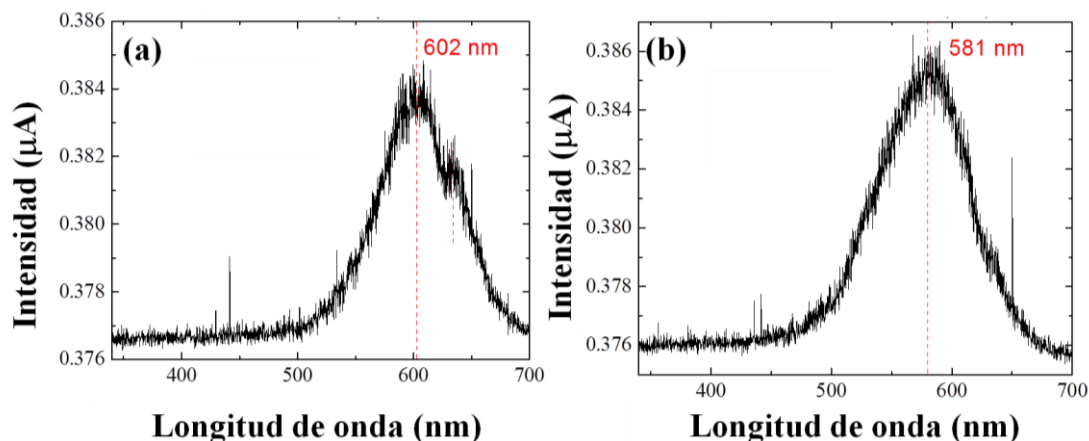


Figura 36. Espectros de fotoluminiscencia a 8 K de la muestra M3 (a) y la muestra M4 (b). En esta segunda curva no puede verse el pico de emisión de los QDs de InN por la escala de λ .

En base a estos resultados, se puede concluir que en esta fase de las investigaciones ya se podía controlar bastante bien el crecimiento de capas monocristalinas de InGaN sobre Si, con pocos defectos (para los estándares de las capas de nitruros) y químicamente muy homogéneas. Sin embargo, la fracción de InN no es tan elevada como la que se logró en series posteriores, entre las que se fabricó la muestra M5, cuya capa es, como se adelantó al finalizar la sección anterior, mucho más rica en este nitruro sin perder en calidad. Las medidas de PL sirvieron para distinguir claramente dos regiones capaces de emitir: la propia capa de InGaN, con una composición, según las curvas de PL, de en torno al 72% en InN, y los puntos cuánticos de InN crecidos sobre la epicapa. Ambos máximos de emisión se sitúan ya en la región del infrarrojo, puesto que el nitruro de indio es activo en esta región. En la figura 37 se presenta el espectro PL de la muestra M5, con cuatro etiquetas diferentes: la línea negra representa a la emisión real de la muestra M5 en su conjunto, mientras que la rosa es una simulación teórica de ajuste del doblete de la misma para la que se ha sustraído el ruido de fondo; según este ajuste, el doblete lo formaría el solapamiento de la línea azul, asociada a la capa de InGaN (72% InN, según el máximo de emisión), y la roja asociada a la emisión de los QDs de InN puro. De nuevo, se tiene una emisión monocromática (en el sentido de que los picos están bien definidos para cada región) e intensa a temperaturas cercanas al cero absoluto, lo que no deja de ser un buen resultado de cara a mejorar la ingeniería del InGaN.

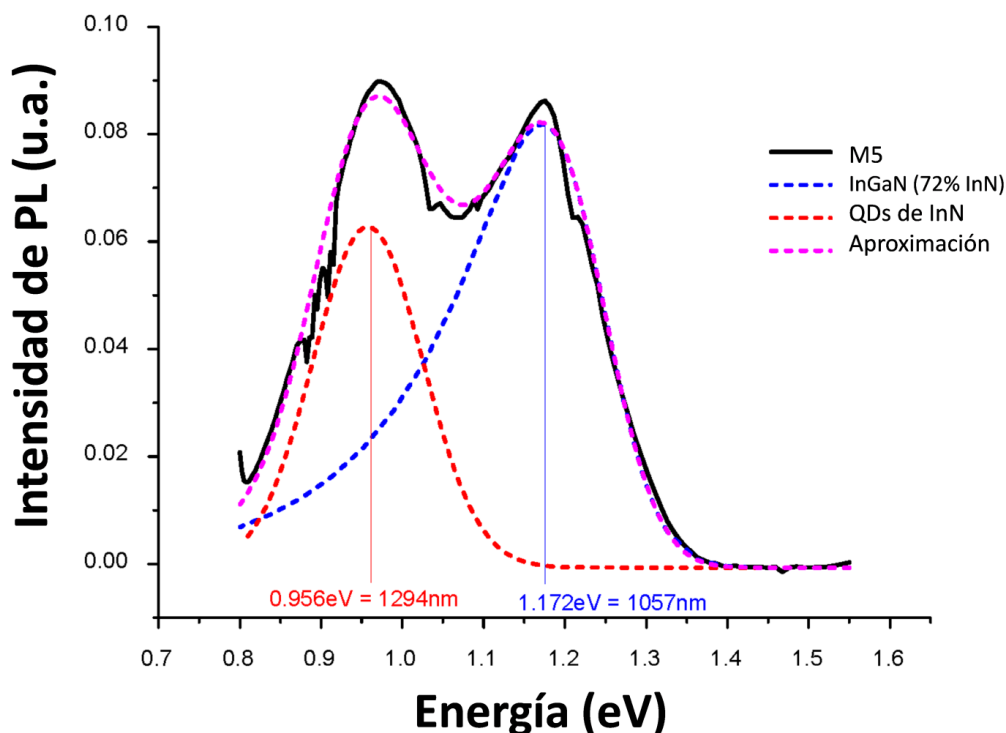


Figura 37. Espectro de PL a 14 K para la muestra M5.

Además de los análisis de PL, los colaboradores del ISOM-UPM aportaron el resto de la información preliminar más relevante de esta muestra. En primer lugar, se muestran en las figura 38a y 38b dos imágenes tomadas por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), una técnica donde se barre la superficie de un material con una sonda o punta, de forma piramidal o cónica. Dicha sonda se halla localizada en una micropalanca controlada a través de un sistema de retroalimentación compuesto de un láser, una serie de fotodiodos y un escáner piezoeléctrico. Las imágenes, representativas de la topografía de la muestra, pueden ser de dos tipos: de fase (la escala se asocia a los cambios en la frecuencia de oscilación de la micropalanca conforme barre la superficie en modo de contacto intermitente, figura 38a) o de amplitud (donde la escala de colores representa el grado de deflexión de la micropalanca en modo contacto, figura 38b). En el caso de la superficie de la muestra M5, su principal rasgo es la presencia de puntos cuánticos de InN (visibles en la figura 38a) soportados sobre formaciones de geometría hexagonal, denominadas como “mesetas”, y que han sido exhaustivamente estudiadas por TEM, como se mostrará en la sección 5.4. La figura 39 es otra imagen donde se recoge la superficie de esta muestra, pero tomada mediante microscopía electrónica de barrido, que permite ver el aspecto superficial de la muestra M5, que presenta a otra

escala tanto las mesetas hexagonales, ya descritas, como lo que parecen ser oquedades dispuestas en ocasiones entre estas mesetas.

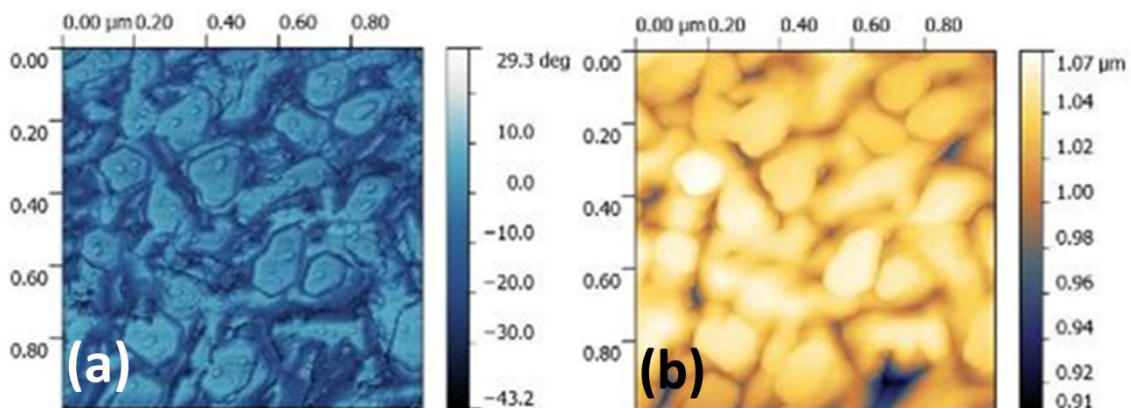


Figura 38. Imagen de fase (a) y de amplitud (b) de AFM.

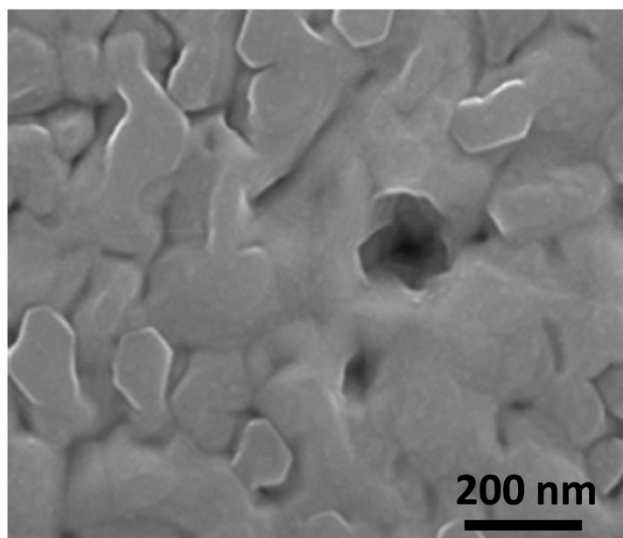


Figura 39. Micrografía SEM de la muestra M5.

La morfología arriba expuesta permite apreciar una serie de regiones de interés, así como dar cabida a diversas cuestiones. No es posible, sólo en base a estas técnicas, determinar, por ejemplo, si las mesetas han crecido directamente desde el sustrato. Tampoco se puede saber si la simetría y composición química de aquellas regiones donde no se encuentran estas mesetas es la misma que en éstas, o si los puntos donde se observan cavidades (zonas más oscuras, en la imagen SEM) alcanzan el sustrato y si se hallan exentas de material alguno. Por todo lo anterior, se volverán a utilizar las mismas técnicas de caracterización empleadas en las muestras anteriores con el fin de responder a otras cuestiones más específicas que conciernen a esta última muestra. Las mesetas crecidas sobre la capa de InGaN forman parte de la misma, y son también de InGaN hexagonal, de igual composición, estructura cristalina y orientación que el resto de la

epicapa. Incluso parecerían ser más eficientes en optoelectrónica si se está dando el mismo caso que se ha reportado para películas de GaN crecidas sobre silicio [91]. Queda pendiente por el momento la confirmación de esta última hipótesis, que implicaría realizar medidas de microcátodoluminiscencia en un estudio posterior.

Habiéndose resumido en el párrafo anterior cuáles son las incógnitas más atractivas de esta muestra (siendo la principal determinar si se ha conseguido una capa de composición rica en indio sin perder calidad en la estructura cristalina) se procederá a exponer y discutir los resultados obtenidos en la caracterización estructural y química de la misma. El primer aspecto de interés de esta muestra que se caracterizó fue la existencia de rugosidades en el sustrato de silicio, ya mencionadas y explicadas en cuanto a su posible origen anteriormente. Las imágenes HAADF tomadas para las preparaciones XTEM de la muestra M5 indican la presencia de estos escalones de silicio. En la figura 40a, se recoge una imagen representativa de ello y se compara con tres mapas de EDX (c-e) tomados en la región señalada con una cruz, ampliada en la imagen de electrones secundarios que se muestra a la izquierda. Estos mapas sirven para detectar señales características de rayos X de cada elemento, y que por tanto, indican la presencia de ese elemento en la zona donde se ha realizado el espectro de EDX.

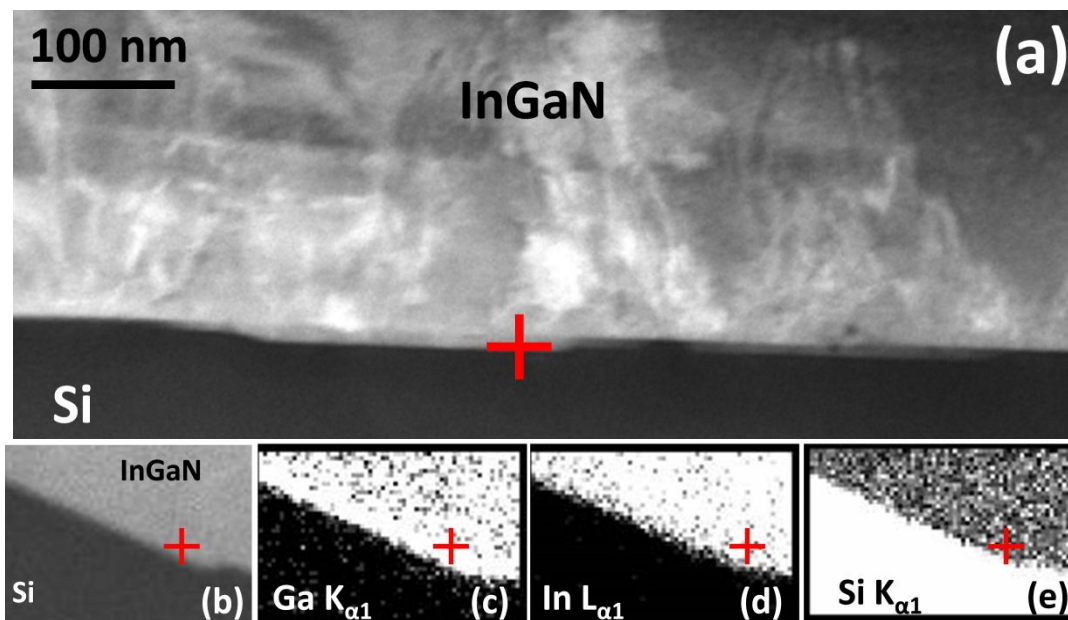


Figura 40. Micrografía HAADF de una preparación XTEM de la muestra M5 (cerca del eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN) en la que puede verse una rugosidad del sustrato (a). En la imagen de electrones secundarios (b) se indica dónde se elaboraron los mapas EDX para detectar señales características del galio (c), el indio (d) y el silicio (e).

En un principio, se pensó que las rugosidades del sustrato podrían incluir inclusiones ricas en indio, similares a las acumulaciones de InN encontradas por Walther y colaboradores

[79]. Sin embargo, en el caso de la muestra M5, observando detenidamente la zona marcada con una cruz roja en la figura 39a, se tiene que las señales asociables al galio (c) y al indio (d) no se solapan con la del substrato (e), lo que significa que se trata de rugosidades en el silicio rellenas de InGaN. Adicionalmente, este hecho se puede justificar en base a dos razones:

- La geometría de los escalones no coincide entre las de esta muestra y la referenciada [79]: allí, las inclusiones son claramente trapezoidales, pero en la muestra M5 se observa, como en muestras anteriores, un aspecto más bien triangular, como si, valga la redundancia, fuese un escalón o pequeña rampa. Este problema sería fácil de resolver analizando las imágenes HAADF (las inclusiones se solaparían y podrían distinguirse) pero desafortunadamente, al encontrarse en las regiones más gruesas de la preparación, esta técnica no es de utilidad para este fin. El estudio de una preparación PVTEM tampoco valdría para tal fin, ya que no se alcanzaría a ver la heterounión InGaN/Si.
- En las regiones más electrón-transparentes del material ampliadas a alta resolución no se encontraron inclusiones, sino los “escalones” o “saltos” a nivel atómico del silicio típicos de las muestras anteriores. Estas regiones son mucho más pequeñas (5 nm) que las observadas en el trabajo de Walther y colaboradores (de 10 a 50 nm).

En base al estudio de CTEM, se determinaron dos hechos. Por una parte, el espesor promedio de la capa (500 nm) se halla en alto acuerdo con el esperado a partir de los parámetros utilizados durante su crecimiento por MBE (475 nm). Por otro lado, se observó que la intercapa de SiN_x , característica fundamental de todas las muestras, también seguía aquí presente como un medio continuo y homogéneo. En la figura 41 se muestra una micrografía de CTEM representativa de la presencia de esta intercapa continua. A través del estudio de HRTEM se demuestran dos aspectos relativos al SiN_x : (i) no se observa ningún tipo de periodicidad en los átomos constituyentes de la misma, y (ii) su espesor oscila entre los 1,6 y los 2,0 nm, aunque en las cercanías de los escalones en el substrato se alcanzaron hasta los 3 nm. La figura 42 presenta tres imágenes: una más panorámica de HAADF (a) de la zona en la que se tomó una imagen de HRTEM más ampliada (b) de un escalón atómico en el silicio, señalado con una flecha blanca. Al observarse en detalle, a un nivel atómico (c), este escalón en el silicio, se comprueba que la capa de SiN_x mantiene su integridad sobre toda la superficie del

silicio, incluso salvando las diferentes rugosidades que pueda presentar este sustrato. También es destacable el hecho de que la calidad cristalina de la epicapa de InGaN no se vea afectada a un nivel atómico por la existencia de estos escalones, aunque, como se vio en el caso de muestras anteriores, estas zonas favorecen la generación de TDs.

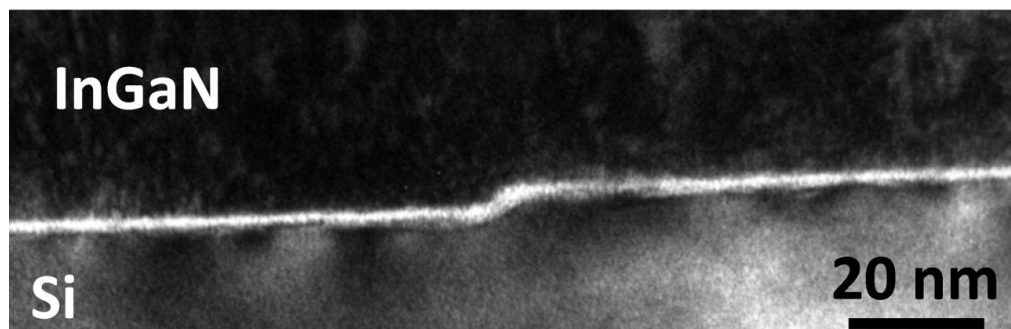


Figura 41. Imagen CTEM XTEM-BF de la muestra M5 tomada en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ III-N.

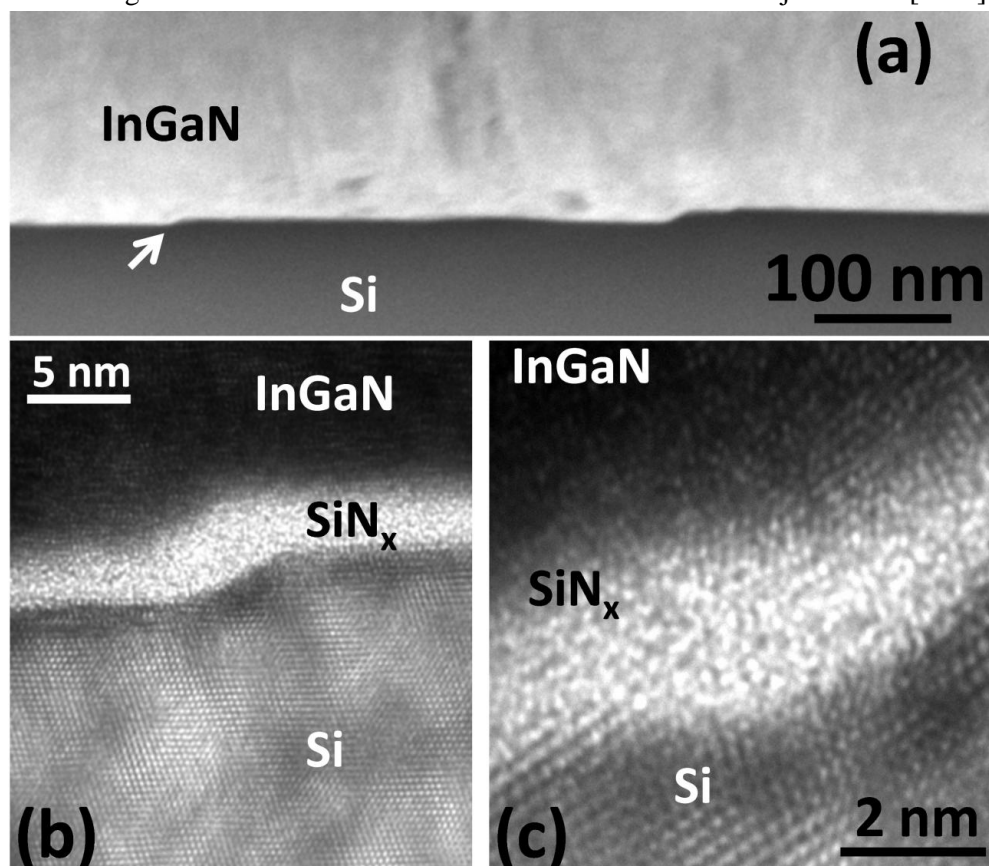


Figura 42. Imagen HAADF de las intercalaciones Si/Si_x/InGaN de la muestra M5, cerca del eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN (a), y detalles de un escalón en el sustrato en una imagen de HRTEM, tomada en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ (b, c).

Al igual que en las anteriores muestras, se estudió la estructura y composición de la capa de InGaN. Mediante el estudio de TEM de alta resolución de las preparaciones XTEM, se pudo observar, tanto para la capa compacta de InGaN como para el volumen que se encontraba sobre esta capa, y bajo las mesetas, una simetría hexagonal en el eje

de zona $[11\bar{2}0]$, con un empaquetamiento atómico ABAB (característico de la estructura tipo wurtzita) y su característico ordenamiento al orientar hacia el eje de zona $[0001]$ en la preparación de PVTEM. El proceso para medir los parámetros reticulares por HRTEM y compararlos con los que se obtienen por RSM y SAED, es análogo al seguido para las muestras anteriores: se parte de la medición en las imágenes HRTEM de las franjas asociadas a los planos reticulares del Si, y con esa referencia, se procede a obtener unos parámetros reticulares (no relajados) del InGaN mediante comparación. Dichos parámetros son sometidos a cálculos que tienen en cuenta la teoría elástica para sistemas hexagonales biaxialmente deformados y así obtener de forma indirecta una composición de la capa, que se compara con la determinada de manera directa por EDX (véanse los resultados en los siguientes párrafos) en esa zona en concreto. Si coincide, el sistema obedece en comportamiento mecánico predecible, y por tanto es de buena calidad, dando pie incluso a que se puedan medir sus deformaciones. En la figura 43 se exponen dos imágenes de HRTEM de esta muestra: una procedente de una preparación en XTEM (a) y otra que procede de una preparación en PVTEM (b).

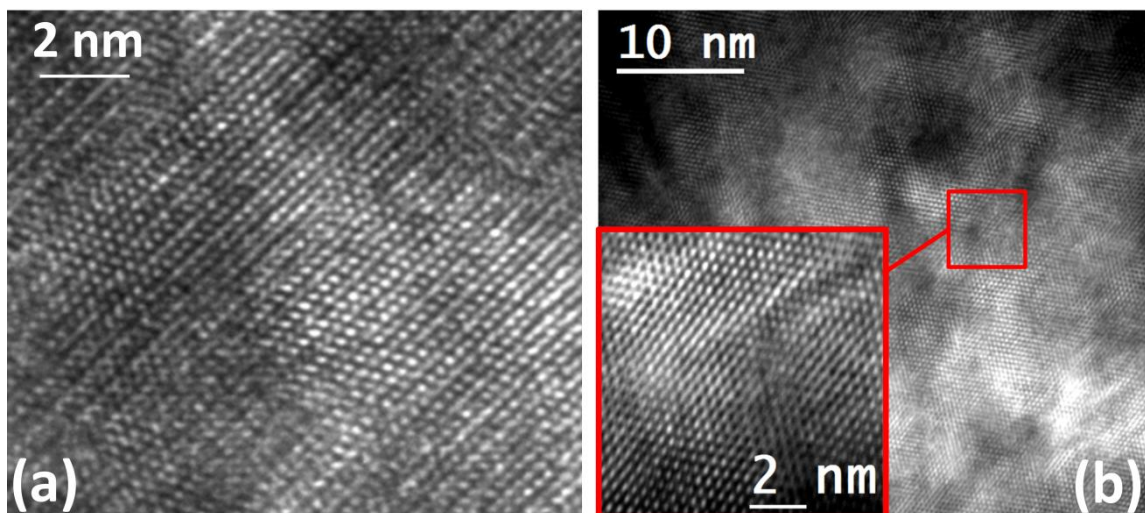


Figura 43. Imágenes de HRTEM de la capa de InGaN presente en la muestra M5, para la preparación en XTEM (a) y en PVTEM (b) tomadas con la capa de InGaN orientada a lo largo de los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ y $[0001]$, respectivamente.

A través del estudio de las imágenes de HAADF se puede concluir que la capa de InGaN sobre el substrato es, como se esperaba, químicamente homogénea. Los contrastes existentes entre áreas alejadas de la capa se deben tanto a cambios del espesor como de la composición química, siendo los primeros los que más contribuyen a dicha variación. En la figura 44 se muestran tres imágenes HAADF de la preparación en XTEM. A mayores aumentos (b, c) se pueden observar cambios de intensidad en la

imagen de la capa de InGaN, debidos a defectos cristalinos, como por ejemplo, dislocaciones de propagación que atraviesan las capas.

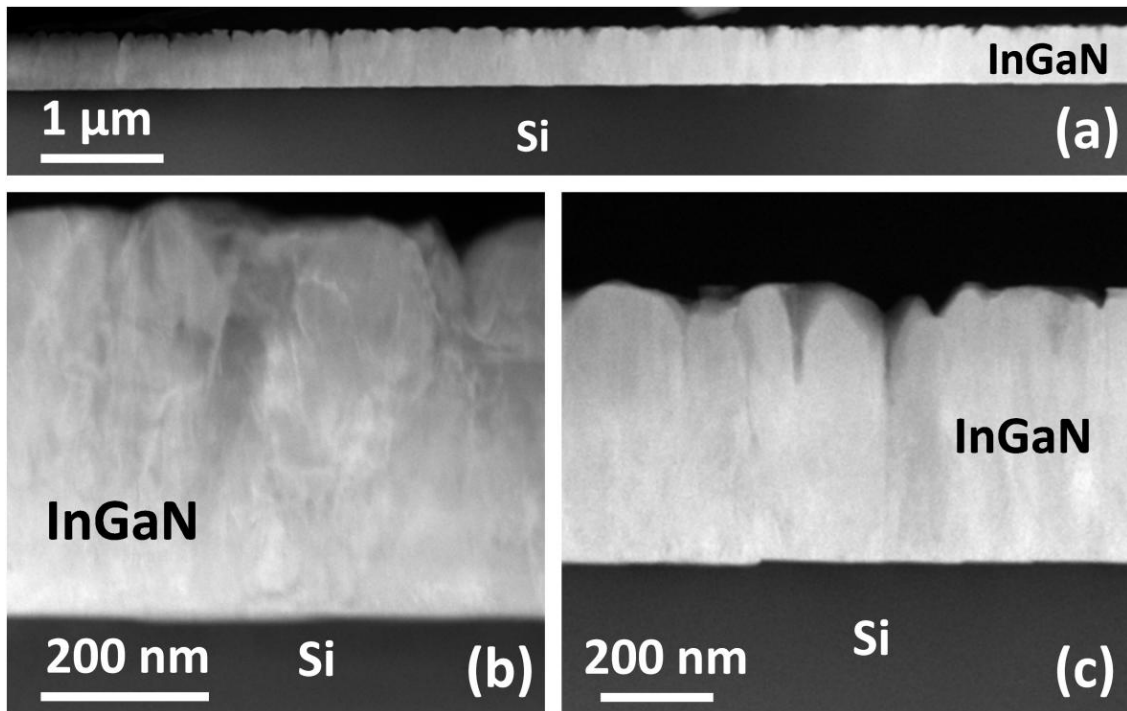


Figura 44. Imágenes de HAADF de la preparación XTEM tomadas cerca de los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ (a, c) y $[1\bar{1}00]$ (b) del InGaN.

El mayor logro de esta muestra se halla en la composición conseguida para la capa de InGaN. Se tomaron un total de 23 espectros de EDX puntuales entre los dos tipos de preparaciones (13 en XTEM, 10 en PVTEM) midiendo en regiones de la capa lo suficientemente separadas entre sí. La figura 45d muestra un espectro EDX puntual característico, y tres imágenes de HAADF representativas de las regiones estudiadas en las preparaciones de XTEM (a,b) y PVTEM (c); mientras que la tabla 8 contiene los resultados obtenidos para la composición de la capa en todos los espectros recopilados. Un tratamiento estadístico de los resultados lleva a concluir que la composición promedio del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de la muestra M5 alcanza un notable 75% en InN, manteniendo la calidad cristalina del nitruro aleado. Según nuestro conocimiento, no se ha presentado aún en la bibliografía ningún caso de capas semiconductoras de InGaN con composiciones tan altas en indio crecidas sobre el substrato predominante en la actual tecnología de semiconductores.

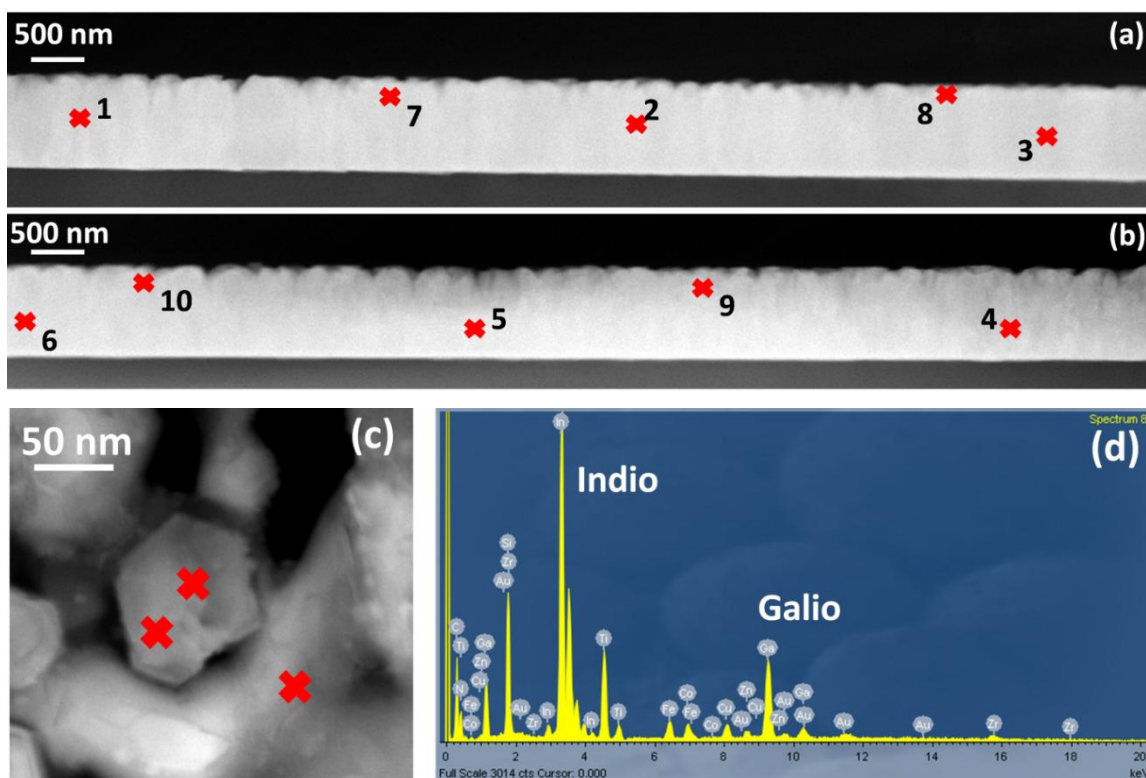


Figura 45. Imágenes de HAADF tomadas cerca de los ejes de zona $[1\bar{1}00]$ y $[11\bar{2}0]$ (XTEM, (a, b)) y $[0001]$ (PVTEM, (c)) donde se señalan varios de los 23 puntos de análisis y un espectro característico de la composición promedio encontrada (d).

Espectro	%GaN	%InN	Espectro	%GaN	%InN
1	22,56	77,44	13	26,25	73,75
2	22,40	77,60	14	29,41	70,59
3	25,26	74,74	15	26,80	73,20
4	20,78	79,22	16	23,37	76,63
5	22,68	77,38	17	25,92	74,08
6	22,07	77,93	18	27,78	72,22
7	24,38	75,62	19	28,58	71,42
8	25,12	74,88	20	24,45	75,55
9	21,91	78,09	21	29,01	70,99
10	23,69	76,31	22	22,27	77,73
11	28,83	71,17	23	25,51	74,49
12	25,02	74,98			
Promedio	24,96% GaN		75,04% InN		
Desv. estándar	2,55% GaN		2,55% InN		

Tabla 8. Resultados de los EDX puntuales realizados sobre 23 puntos de la muestra M5.

5.4. Desarrollo de nuevas heteroestructuras basadas en el sistema InN/InGaN/Si: crecimiento de QDs y otras nanoestructuras

En esta sección se recopilan los estudios de las estructuras que los especialistas del ISOM-UPM han conseguido crecer sobre la superficie de la capa de InGaN. Estas nanoestructuras fueron añadidas al sistema de las tres últimas muestras del conjunto expuesto en el presente trabajo (M3, M4 y M5), y, en esta sección, se explicarán desde el punto de vista de su estructura cristalina y composición química. El hecho de que se hayan conseguido demostrar tales estructuras sobre la capa de InGaN es una prueba más de que el proceso de crecimiento epitaxial de este material ha sido optimizado a lo largo de este tiempo. Esto ha implicado pasar de una superficie muy pobre en indio (M1) a una rugosa (M2) y luego a otras más lisas (M3, M4) donde incluso se crecen estructuras con geometrías bien definidas y planas (M5).

Sobre la capa de InGaN, en la muestra M3, se quisieron crecer nanocristales de indio. Estos fueron relativamente fáciles de encontrar en la preparación PVTEM de la muestra. La preparación XTEM no es de tanta utilidad para este fin, porque en sus respectivas imágenes de HAADF, ocurría una compensación entre el mayor peso molecular y menor espesor del nanocristal de In respecto al InGaN, que además de tener poco volumen proyectado, está más adelgazado en el borde de la preparación. Por tanto, se pudieron alcanzar a ver y distinguirlos del contraste HAADF proporcionado por el InGaN, pero el esfuerzo requerido era grande. Asimismo, resulta menos probable encontrar nanocristales en superficie al ser la preparación de una sección transversal, menos panorámica que una en visión planar. Por contra, las imágenes de PVTEM tienen otras limitaciones en cuanto a sus regiones de estudio, debido a que el espesor de la preparación crece más rápidamente que para la preparación XTEM y para mucho material proyectado es difícil discernir la nanoestructura sobre la capa de InGaN. Aun así, se consiguieron observar acumulaciones esféricas ricas en indio a escala nanométrica, tal y como se muestran en la figura 46a, que es una imagen HAADF de una preparación PVTEM de la muestra M3, y un nanomotivo superficial ampliado (figura 46b). Es preciso señalar que en preparaciones PVTEM se puede recurrir al estudio de EDX para realizar las medidas composicionales, pero no es una forma efectiva de hacerlo debido a que la señal que captaría el detector se ve afectada por todo el material que haya a cierta profundidad respecto a la sonda STEM. Esto significa que

el InGaN subyacente a los nanocristales contribuiría a las respectivas señales que se esperarían. No obstante, las medidas por EDX de la preparación XTEM alrededor de lo que parecían algunos nanocristales (llevar la sonda justo sobre ellos los podría degradar por la intensidad del haz) corroboraron la existencia de estructuras formadas por indio en una elevada proporción. No obstante, resulta inevitable, por la inclinación de la muestra, que parte de la señal de rayos X esté parcialmente afectada por el galio dispuesto en la capa inferior (nótese que la sonda STEM produce una pera de interacción de varios nanómetros de espesor, suficiente como para llegar al InGaN). En la figura 47 se muestran varios de los nanocristales localizados en la preparación XTEM, y sus composiciones para un solo espectro puntual de EDX están recogidas en la tabla 9, siendo el marcado como nanocristal 1 el que se observó (y, por ende, no analizado por esta técnica para no degradarlo) posteriormente por HRTEM (figura 48). Una imagen a mayor aumento, como la de HAADF de la preparación PVTEM (figura 46b), permite determinar un tamaño aproximado de 20 nm para estos nanocristales. Los análisis por EDX demuestran que el galio contribuye notablemente a la formación de la señal, aunque el nanocristal se halle en superficie, porque existe una superficie de InGaN proyectada tras el nanocristal (casos 2 y 3). La señal del galio cae en el caso 4 al no haber, afortunadamente, InGaN tras este nanocristal. Asimismo, el hecho de que la señal del porcentaje elemental del indio suba por encima del 25% respecto al presente en la capa ya es indicativo de la presencia de formaciones ricas en indio.

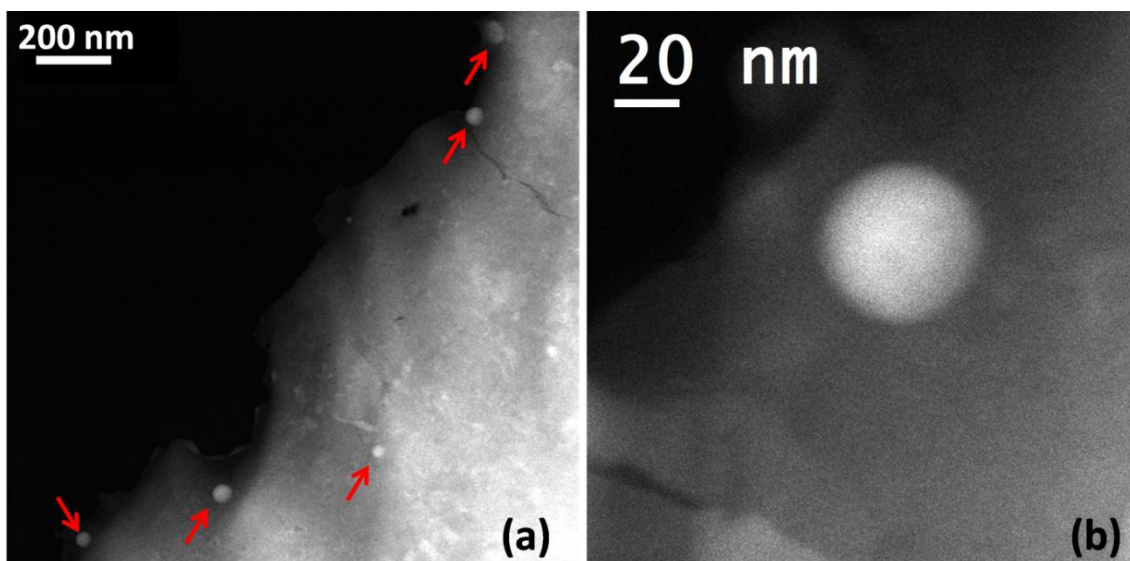


Figura 46. Imagen HAADF de la preparación PVTEM de la muestra M3 orientada cerca de su eje de zona [0001] donde se señalan varios nanocristales (a). A mayores aumentos, se observaba una morfología predominantemente esférica (b).

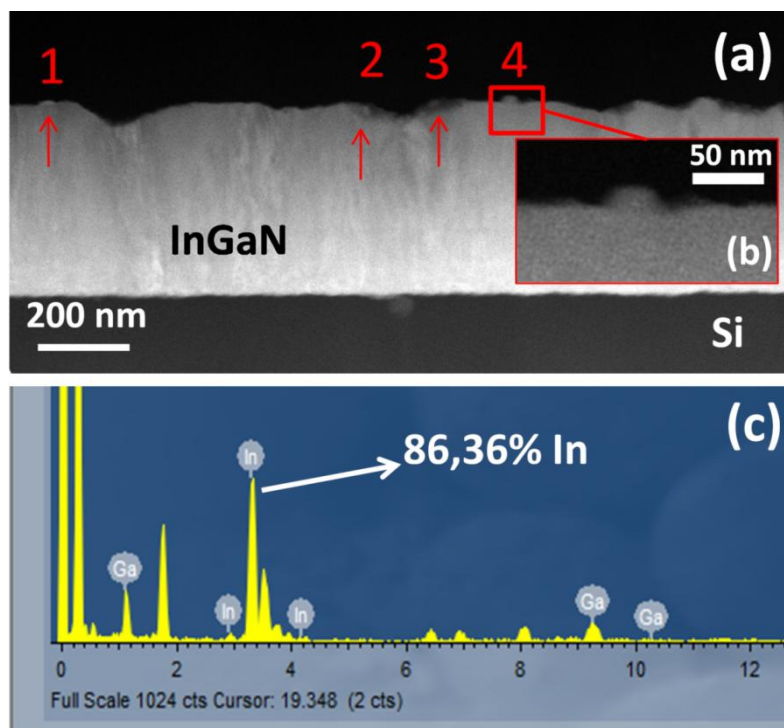


Figura 47. Micrografía HAADF de la preparación XTEM de la muestra M3 (cerca del eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN) con cuatro nanocristales señalados con flechas rojas (a), uno de ellos, denominado como “4”, a mayor aumento (b) y resultado del espectro puntual de EDX realizado sobre este nanocristal (c). Como la cuantificación no considera el N, los porcentajes de In y Ga se miden sobre el 100%, por lo que un 86,36% de In implica una medida de 13,64% de Ga.

Nanocristal	%GaN	%In(N)
2	58,97	41,03
3	47,59	52,41
4	13,64	86,36

Tabla 9. Resultados del análisis de espectros puntuales de EDX recopilados en tres de los cuatro nanocristales etiquetados en la figura 47a.

La presencia de señal de galio en todos los espectros de EDX podría explicarse pensando en proyecciones con el InGaN a lo largo del camino seguido por la sonda. Esta idea es plausible; obsérvese, por ejemplo, que este efecto puede ser mayor en los puntos 2 y 3, dado que en las imágenes HAADF puede verse que el punto 4 es más superficial, mientras que los otros dos nanocristales se hallan más en el interior de la superficie del InGaN debido a su rugosidad, permitiendo la contribución del galio a la señal.

En resumen, los experimentos de STEM llevados a cabo sobre la muestra M3 demostraron la existencia de acumulaciones ricas en indio, con un tamaño y contenido en dicho elemento esperable para unos nanocristales de In puro. Sin embargo, no se puede determinar tan fácilmente si realmente son estructuras cristalinas (su reducido tamaño impide estudiarlas por SAED) o si contienen elementos ligeros en su

formulación química, como el oxígeno o el nitrógeno, imposibles de detectar por nuestros estudios de EDX. Esto puede llevar a pensar, por ejemplo, que los nanocristales pudiesen consistir en InN o In₂O₃, en vez de indio puro, por lo que el nanomotivo superficial que no fue analizado por EDX y muchos otros se estudiaron por HRTEM a fin de caracterizarlos estructuralmente. A pesar de todo, debido a la gran energía con que impacta el haz de electrones sobre la muestra durante la utilización de esta técnica, su aplicación fue muy complicada, especialmente si se considera que el indio es de por sí un elemento muy susceptible al daño que puede provocar un haz de electrones acelerados. Es por ello que hubo que tomar imágenes de muchas regiones para determinar si se trataban de nanocristales de indio, u otras estructuras cristalinas derivadas de este elemento, o simples protuberancias en la capa de InGaN. Esto se determina, posteriormente, comparando la cristalografía de la nanoestructura con la recogida en las bases de datos para indio tetragonal, InN tipo wurtzita, etc. En la figura 48 se muestran varias imágenes de HRTEM de las nanoestructuras crecidas sobre la capa de InGaN en la muestra M3. La imagen derecha corresponde al nanocristal denotado como “1”, ya mostrado por HAADF en la figura 47a y enmarcado aquí en el cuadrado azul.

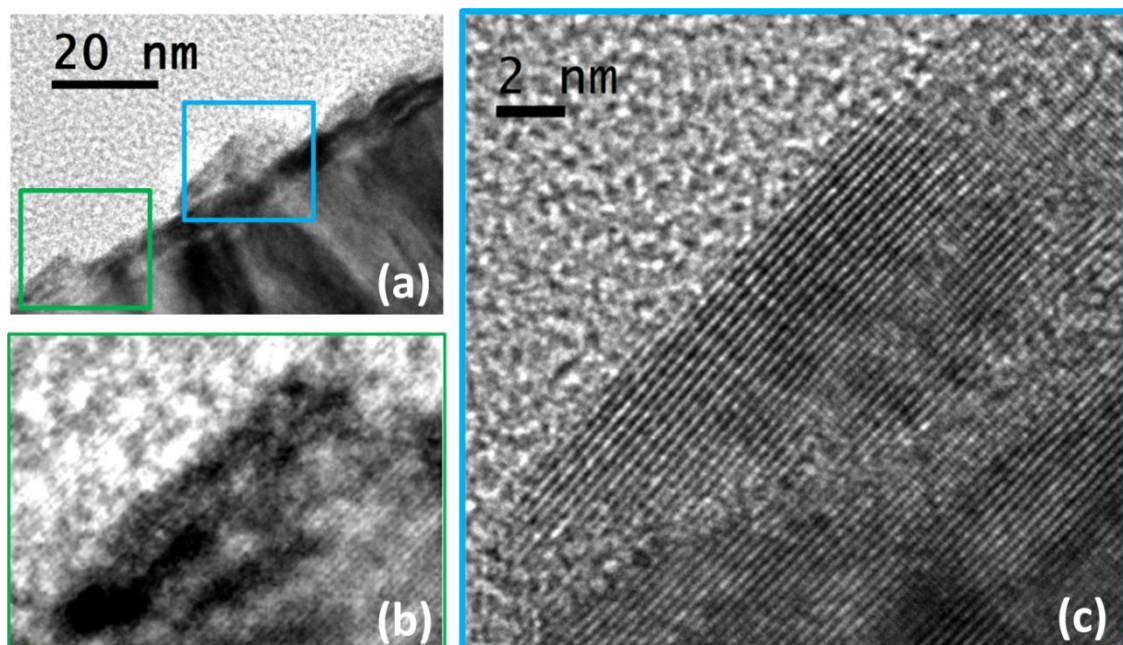


Figura 48. Imagen HRTEM de la preparación XTEM, visualizada a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}0]$ del InGaN (a). Ampliaciones en verde, un posible nanocristal (b) y en azul, el nanocristal 1 de la figura 46a (c).

Suponiendo, para calibrar las imágenes de la figura 48, que la fase cristalina que se halla justo debajo de dicho nanocristal es $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ (tal y como se determinó mediante EDX) las medidas de los espaciados interplanares de esta nueva fase dan como parámetros reticulares: $a = 1,808 \text{ \AA}$ y $c = 2,859 \text{ \AA}$.

En la tabla 10 se recopilan, en base a la bibliografía, algunos espaciados interplanares del indio puro, de estructura tetragonal, y algunos del InN hexagonal tipo wurtzita. Realizando las comparaciones pertinentes, y atendiendo a las familias de planos resaltadas en negrita, se concluye que los parámetros reticulares medidos experimentalmente se encuentran más de acuerdo a los asociados a un cristal hexagonal de nitruro de indio completamente relajado (en negrita, en la tabla 10). Por tanto, resulta más plausible que los nanocristales observados sobre la capa crecida sean de dicho compuesto, y no de indio puro. Es posible, por tanto, que parte del N constituyente de la capa de InGaN haya difundido hacia afuera para reaccionar con lo que los crecedores consiguieron mediante la deposición de un flujo rico en In sin Ga ni N, para tratar de conseguir nanocristales de In. Por otra parte, es oportuno señalar que se trataron de encontrar los nanocristales en las preparaciones PVTEM, teniendo para ello que localizar zonas donde se formasen franjas de Moiré o cualquier lugar donde se encontrasen cambios abruptos en la superficie. Desafortunadamente, la diferencia de alturas entre los nanocristales y la superficie rugosa del InGaN demasiado elevada como para lograr buenas condiciones de contraste de fases, que permitan enfocar simultáneamente ambos cristales. La figura 49a muestra un ejemplo de las zonas empleadas para obtener imágenes de HRTEM de la superficie del nuevo material, que previsiblemente deben formar franjas de Moiré en sus interferencias con el InGaN. La figura 49b es representativa del problema expuesto acerca del desenfoque, y muestra la presencia de un posible nanocristal de InN, y la que sería su dirección $[01\bar{1}0]$ (flecha negra), que si se compara con la dirección $[01\bar{1}0]$ del InGaN (flecha blanca) se observa que una región está rotada respecto de la otra.

InN tipo wurtzita [92]		In metálico [93]		In ₂ O ₃ [94]	
Espaciado, d	Plano	Espaciado, d	Plano	Espaciado, d	Plano
3,0597	10 $\bar{1}$ 0	3,3616	101	4,1315	211
2,8465	0002	3,2465	110	2,9214	222
2,6951	10 $\bar{1}$ 1	2,4678	002	2,7047	321
2,0841	10 $\bar{1}$ 2	2,2956	200	2,7047	312
1,7665	11 $\bar{2}$ 0	1,9646	112	2,5300	400
1,6127	10 $\bar{1}$ 3	1,8957	211	2,3853	411
1,5298	20 $\bar{2}$ 0	1,6808	202	2,1576	332
1,5010	11 $\bar{2}$ 2	1,6232	220	1,9847	431

Tabla 10. Recopilación de las familias de planos identificables y sus espaciados correspondientes en el InN hexagonal, en el indio puro tetragonal y en el In₂O₃ cúbico.

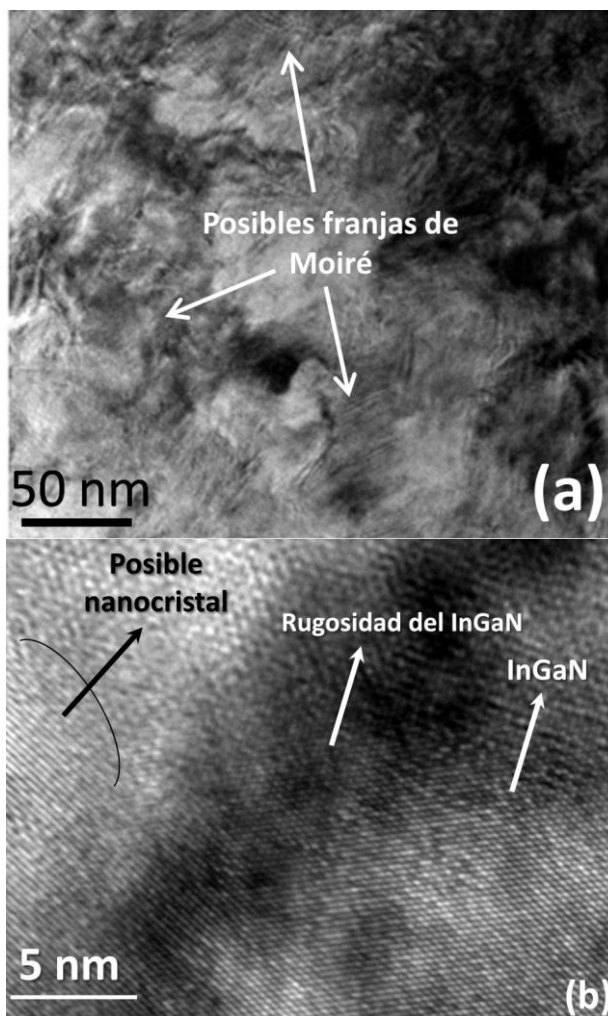


Figura 49. Imagen HRTEM-PVTEM representativa de la zona estudiada de la muestra M3, eje de zona [0001] del InGaN, con posibles franjas de Moiré (a) y posibles nanocristales de InN y rugosidades en el InGaN (b).

La muestra M4 se caracteriza por haberse querido depositar en la superficie puntos cuánticos de InN hexagonal. A diferencia de la muestra M3, la muestra M4 se fabrica exactamente igual, pero se añade un último paso de nitruración de lo que se intentó que fuesen nanocristales de indio puro. Al igual que en el caso de la muestra M3, para el estudio de estas estructuras resulta muy útil una preparación PVTEM, pero desafortunadamente, la fragilidad de la oblea impidió que se consiguiese preparar con éxito una muestra electrón-transparente en dicha disposición tras varios intentos, pudiéndose recurrir únicamente en esta ocasión al estudio de las preparaciones en XTEM. Pese a todo, a través de la microscopía HAADF se lograron encontrar varias regiones similares a las que se observaron durante la búsqueda de los nanocristales en la muestra M3, tanto en tamaño como en forma. De nuevo, los contrastes en esas regiones se deben tanto a cambios en el espesor de la preparación como a variaciones en la composición química. Este segundo efecto será tanto más notorio conforme los nanomotivos sean de mayor tamaño (por el mayor peso atómico del indio) pero como se ha comentado previamente, se puede ver contrarrestado si el espesor de esa región es excesivamente elevado, y por tanto, dar un contraste indistinguible respecto al del InGa₂N, lo que impedirá su clara identificación (diferenciación). En la figura 50 se muestran cuatro imágenes de HAADF donde se pueden observar varios de estos posibles QDs de InN dispuestos sobre la capa de InGa₂N y etiquetadas del 1 al 4 en la panorámica (a) y en sus ampliaciones (b-d).

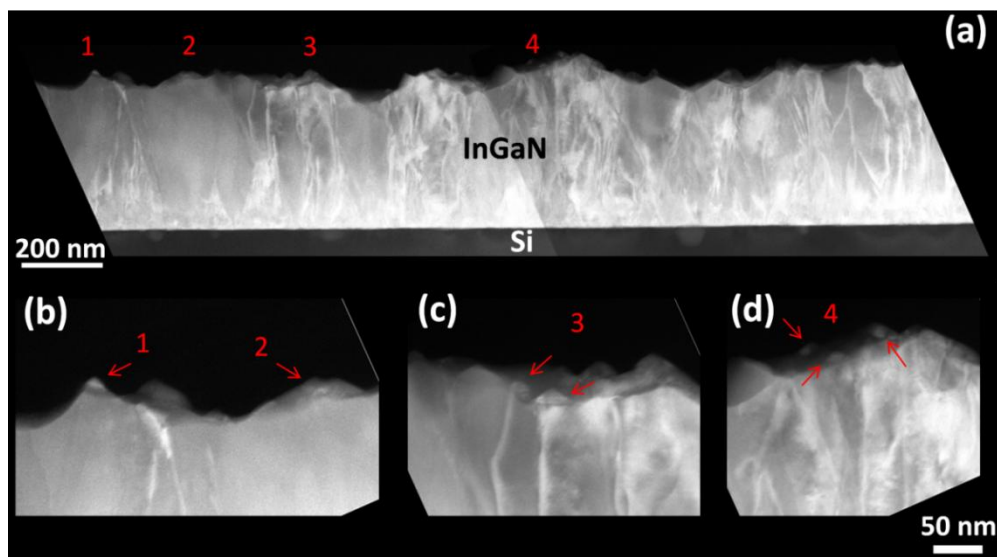


Figura 50. Imágenes de HAADF-XTEM con la muestra M4 orientada cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ III-N: composición de dos imágenes en zonas consecutivas de la epicapa (a) y regiones donde se etiquetan cuatro posibles puntos cuánticos de InN (b, c, d, misma escala para las tres) observándose, a estos mayores aumentos, un contraste en esas zonas con respecto al InGa₂N.

Al igual que ocurrió con los nanocristales de InN en la muestra M3, durante el registro de los espectros de EDX puntuales, la señal del galio proyectado falseó las cuantificaciones químicas. La señal de indio crece considerablemente cuando la sonda se acerca a nanocristales similares a los señalados en la figura 50, lo que significa que esas estructuras pueden identificarse, de forma inequívoca, como puntos cuánticos de InN (algunos de los puntos se dejaron intactos para no degradarlos y poder caracterizarlos por HRTEM). En un lugar muy delgado de la preparación de XTEM, sobre la capa de InGaN, se logró encontrar un punto cuántico de InN de un mayor tamaño al habitual. Gracias a ello, el efecto del espesor no fue tan influyente en el contraste de la imagen. Esto permitió determinar con mejor exactitud la composición de esa acumulación, que resultó ser de 93% In y 7% de Ga (considerando 100% la suma de In+Ga). No se puede descartar que el Ga medido pertenezca a la isla de material o provenga del InGaN rugoso. De este modo, en la muestra M4 se detecta mediante el estudio de EDX la existencia de formaciones muy ricas en indio, que más tarde se asociarán mediante HRTEM inequívocamente a puntos cuánticos de InN.

En la figura 51 se muestra una imagen de HAADF (51a) y un espectro de EDX puntual representativo (51b) de puntos cuánticos parcialmente solapados por la señal de la epicapa de InGaN, así como otra imagen de HAADF (51c) y su respectivo espectro de EDX (51d) de una acumulación rica en indio ya mencionada en el párrafo anterior. Aun con este solapamiento, es evidente que la concentración en indio es muy superior al promedio determinado para la capa de $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$, por lo que se prueba cuantitativamente la existencia de una nanoestructura superficial más rica en indio que la capa de InGaN.

Las imágenes de HRTEM de la muestra M3 (figura 52) sirven para confirmar que estas estructuras, en las que químicamente se detecta una mayor concentración de indio, son, efectivamente, puntos cuánticos de InN hexagonal. Si se considera que la capa bajo el QD es $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ de tipo wurtzita (de acuerdo con lo comprobado por distintas técnicas y mostrado en apartados anteriores) el nanocrystal superficial (etiquetado en la figura 51 como "InN QD") se asocia a una red hexagonal con espaciados interplanares característicos de InN libre de tensiones. Atendiendo a la escala de la imagen, se llega a la conclusión de que los puntos cuánticos presentes en esta muestra deben tener un tamaño promedio de aproximadamente 12 nm.

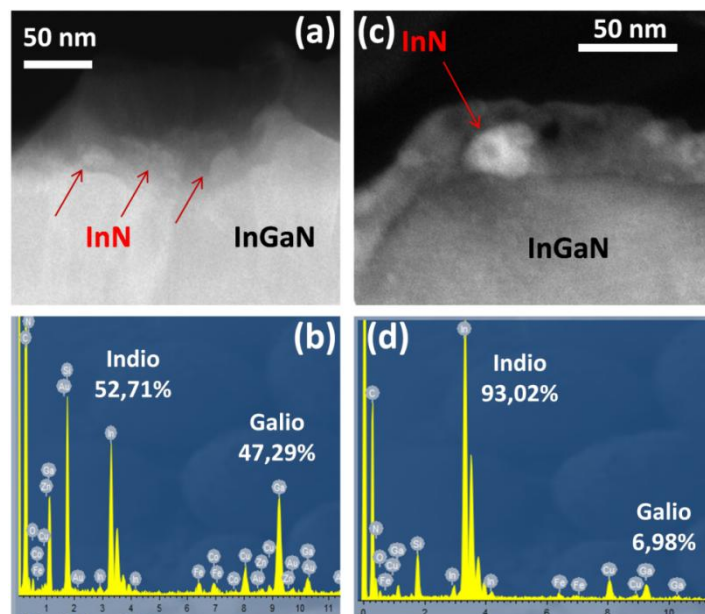


Figura 51. Imágenes de HAADF para dos preparaciones XTEM con la muestra orientada cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$ III-N de posibles puntos cuánticos de InN sobre el InGaN (a, c) y espectros de EDX puntuales asociados a los mismos (b, d) con la cuantificación porcentual de los elementos In y Ga (In+Ga=100%).

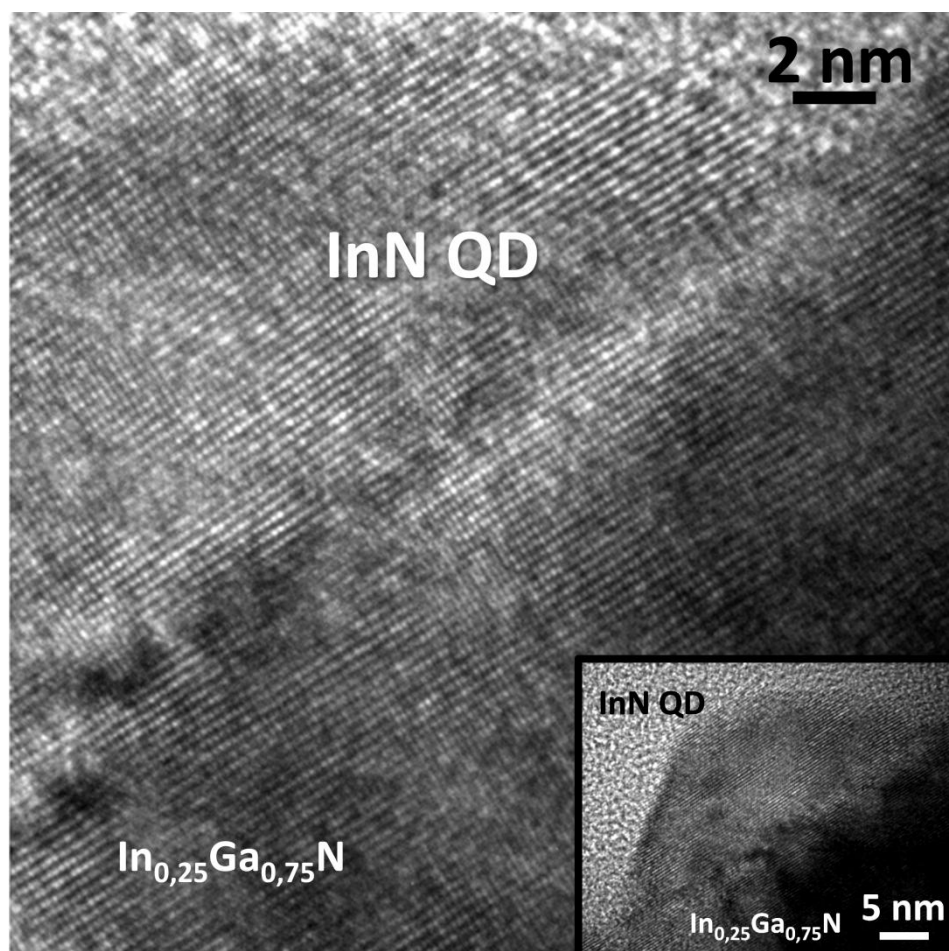


Figura 52. Micrografía HRTEM, con la muestra orientada a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}0]$ del InGaN, con un punto cuántico de InN observable a mayor aumento (imagen grande) donde también se aprecia la unión InGaN/InN.

Finalmente, se hablará en los siguientes párrafos de las estructuras crecidas sobre la superficie de la muestra M5, considerada como la heteroestructura más avanzada de todo el conjunto de muestras, por dos razones. Por una parte, como se comentó en apartados anteriores, la capa de InGaN presenta una fracción molar de InN del 75% (véanse los resultados obtenidos por estudios de EDX expuestos en la sección 5.3.) composición inédita para InGaN crecido sobre Si. Por otro lado, supone una optimización en lo referente a los nanocristales y puntos cuánticos superficiales que se hallaban en las muestras M3 y M4, al conseguirse una reducción de su tamaño, e incluso la obtención de InN cúbico (lo que es un hecho altamente infrecuente, debido a la dificultad que entraña la fabricación de este nitruro en ese politipo). Además, la muestra M5 presenta otras formaciones características, como son las mesetas de InGaN previamente descritas sobre las que se crecen los puntos cuánticos de InN. Estas formaciones son lo suficientemente grandes y abundantes como para detectarlas por SEM (véase la sección 5.3.). En la figura 53 se presenta, para preparaciones XTEM y PVTEM, imágenes de CTEM, con la muestra alineada a lo largo de los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ y $[0001]$, respectivamente. En una de ellas se pueden apreciar dos puntos cuánticos de InN (a), así como, para las mesetas de InGaN, ver que la geometría basal preferente es la de un prisma de base hexagonal (b). Precisamente el hecho de tener una alta densidad de estas mesetas en la muestra es lo que facilitó su caracterización estructural y composicional.

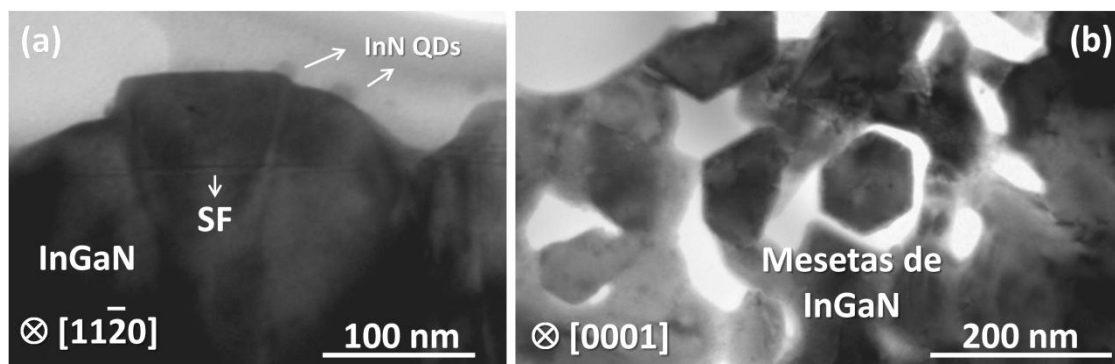


Figura 53. Micrografías de CTEM de preparaciones XTEM (a) y PVTEM (b) de la superficie de InGaN de la muestra M5.

La microscopía HAADF resultó de gran valor en este estudio. Gracias a ella, se visualizaron cambios de contraste asociables a la presencia de QDs de InN en diferentes regiones de las mesetas. Asimismo, algunas de estas mesetas exhibían una mayor intensidad por HAADF. Ello se debe, como se explicará más adelante, a la formación de

una capa de mojado de InN (“wetting layer”) sobre la meseta, algo que se identificó por estudios de HRTEM. La aparición de esta capa es predicha por el modelo de Stranski-Krastanov (uno de los modelos básicos de crecimiento epitaxial en películas delgadas) [95]. Por su efecto sobre el contraste de la imagen, dicha capa dificulta la búsqueda de puntos cuánticos de InN sobre las mesetas, pero aun así, algunos fueron relativamente fáciles de identificar como tales. En la figura 54 se recopilan ejemplos de todas estas casuísticas, donde se muestran seis micrografías de HAADF de una preparación PVTEM en la que pueden distinguirse las mesetas a bajo aumento (a), o a más alto aumento (b-f), así como la supuesta capa de InN (c-f) y varios puntos cuánticos de InN (señalados con flechas rojas).

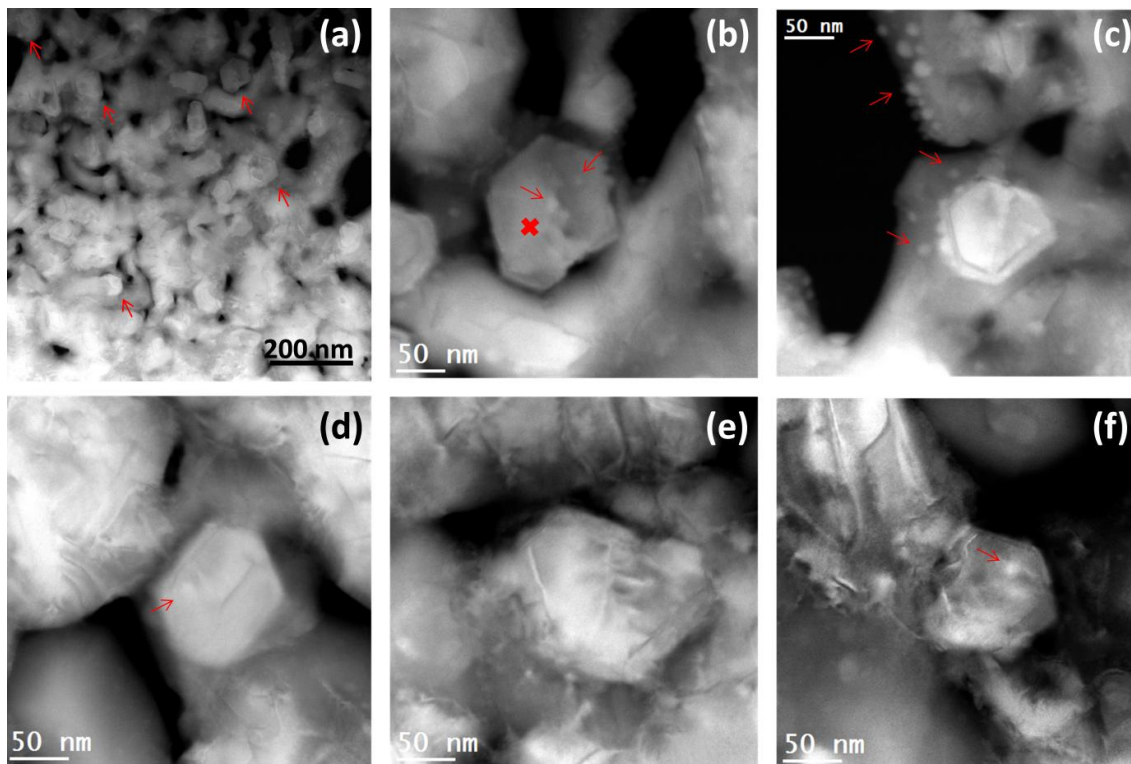


Figura 54. Imagen HAADF de la preparación PVTEM de la muestra M5, orientada cerca del eje de zona [0001] del InGaN (a) e imágenes a mayor aumento (eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}0]$) de mesetas con algunos puntos cuánticos indicados con flechas rojas (b-f). En la figura 53b se indica con una cruz roja un punto de medida por EDX, de los varios que se realizaron sobre las mesetas.

Para cuantificar la composición de las mesetas, se realizaron medidas puntuales y barridos lineales de EDX. Así, el tratamiento estadístico de un alto número de espectros EDX puntuales, tomados para un número de cuentas entre 1000 y 3000, para una preparación XTEM, indicaron que las mesetas sin predominancia de intensidad HAADF presentaban una composición química promedio similar a la del resto del InGaN (fracción molar de InN del 75%). En principio, por las reducidas dimensiones de

los QDs y la capa delgada respecto a las mesetas, los análisis puntuales de EDX modifican, incluso para bajos números de cuentas, estas regiones de interés. Es por ello que se recurrió, en primera instancia, a los estudios mediante barridos lineales (*linescan*), menos agresivos. De esta manera, haciendo que la sonda recorra por completo una meseta puede estimarse cualitativamente la variación en la relación In/Ga y predecir la composición de esa región basándose en otros datos complementarios. Es muy importante señalar que esta modalidad del EDX no tiene tanto valor cuantitativo, al utilizar un número de cuentas muy inferior al adecuado para un análisis local preciso. No obstante, a través del *linescan* se encontró un aumento en la relación In/Ga en la zona de las mesetas con alto brillo en HAADF, lo que apoya, como se comprobará posteriormente mediante HRTEM, la existencia de una capa de mojado de InN sobre un porcentaje de las mesetas de InGaN presentes en la muestra M5. En este sentido, en la figura 55 se muestra una imagen HAADF de la preparación PVTEM (a), y la misma zona en una imagen de electrones secundarios (b) sobre la que representa la línea barrida cuya señal asociada de EDX se presenta a la derecha (c). En este *linescan* se pueden apreciar las variaciones de las señales correspondientes a los elementos indio (en rojo) y galio (en azul). La tabla 11 recoge los resultados de los análisis de EDX puntuales realizados sobre diferentes posiciones de las mesetas. Puede observarse que, aunque la composición promedio de las mesetas es similar a la de la capa (recopiladas en la tabla 8), la desviación estándar es considerablemente más elevada en este caso.

Espectro	%GaN	%InN
1	24,57	75,43
2	32,09	67,91
3	25,54	74,46
4	28,16	71,84
5	29,87	70,13
6	24,89	75,11
7	20,64	79,36
8	24,89	75,11
Promedio	26,33	73,67
Desv. estándar	3,57	3,57

Tabla 11. Resultados del análisis de EDX relativo a las composiciones de las mesetas de InGaN en la muestra M5.

La caracterización de las mesetas se completa con el estudio mediante TEM de alta resolución. A pesar de encontrarse fallos de apilamiento (SFs en la figura 55) en algunas regiones (señalados con flechas rojas), la calidad cristalina de las mesetas, con su

característica estructura hexagonal de tipo wurtzita, era buena (monocristalina y epitaxial) y, en general, estaba libre de otros defectos.

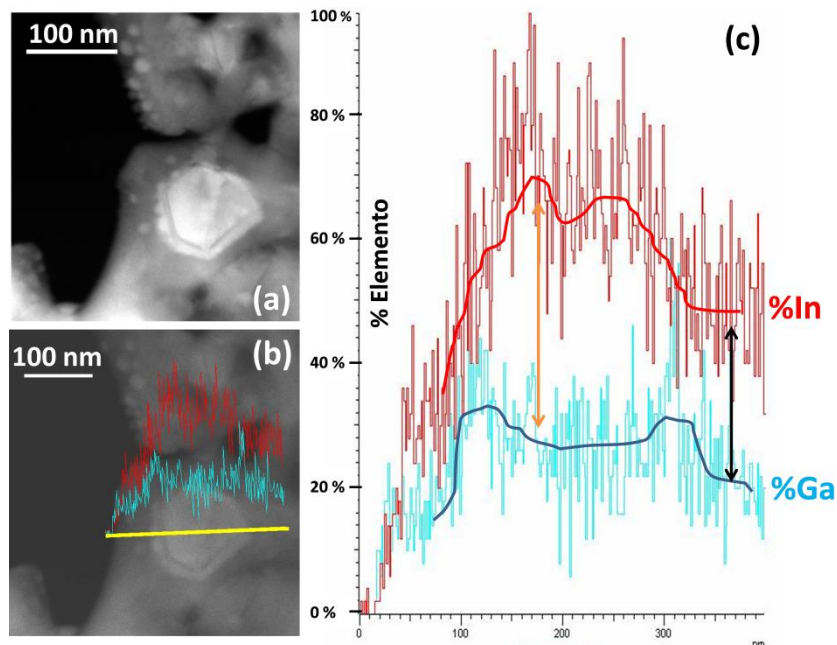


Figura 55. Imagen HAADF de una meseta de InGaN en la muestra M5 en PVTEM (a) frente a la misma imagen de electrones secundarios (b, c) en la que se superpone el camino trazado por la sonda STEM durante el *linescan* de EDX presentado gráficamente en función de porcentaje de In y Ga presentes (d).

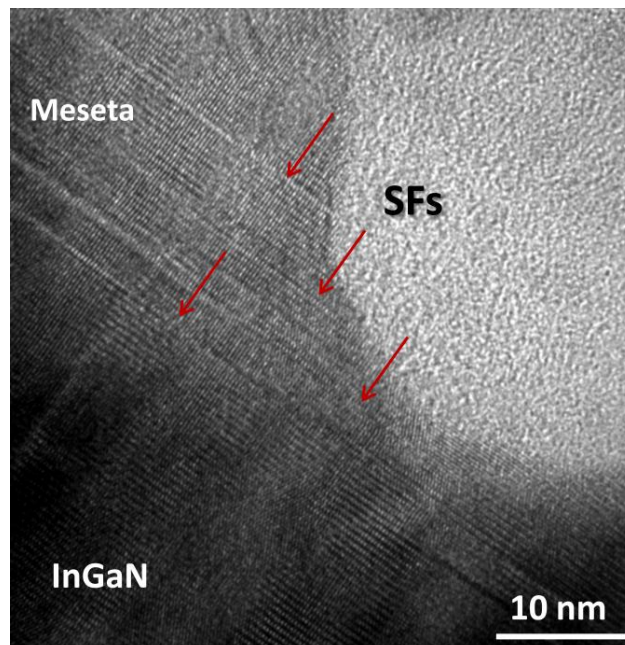


Figura 56. Imagen de HRTEM para la preparación de XTEM de la muestra M5 con la capa de InGaN orientada a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$. Se señalan fallos de apilamiento en la meseta mediante flechas rojas.

Orientando la preparación PVTEM a lo largo del eje de zona $[0001]$, también se observa una red cristalina de alta calidad en la superficie de las mesetas. Su simetría es

claramente hexagonal (tipo wurtzita) aunque a priori es difícil determinar si se trata de InN (capa de mojado) o de $\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{N}$. En la figura 57 pueden identificarse dos rasgos distintivos que permiten la observación indirecta de la capa de mojado de InN en las preparaciones PVTEM. En esta figura, pueden verse franjas de Moiré y redes atómicas formando geometrías hexagonales dobles. Las franjas dan lugar a redes ficticias producto de la interferencia formada por la superposición de otras dos redes reales (InN de mojado e InGaN de la meseta), mientras que las redes dobles, como su propio nombre indica, están constituidas por pares de átomos: uno perteneciente a la estructura de la capa de mojado, y otro al InGaN bajo ella.

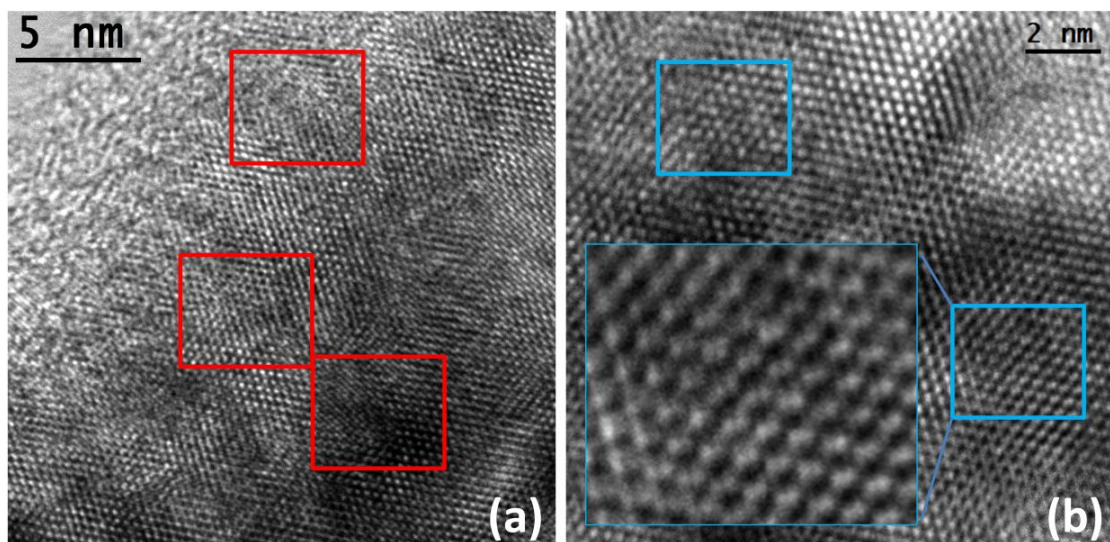


Figura 57. Micrografías HRTEM-PVTEM en el eje de zona [0001] del InGaN, en las que pueden observarse tanto franjas de Moiré (a) como redes hexagonales dobles (b).

La observación de los QDs en una preparación PVTEM de esta muestra mediante HAADF se ve dificultada en presencia de esta capa de mojado por su efecto sobre el contraste de la imagen, así como la influencia del espesor. Es por ello que se recurre a la preparación XTEM para la observación de QDs, donde el cambio de espesor hace que el contraste entre meseta y QD sea muy pequeño, como se muestra en la figura 58. Debido a las pequeñas dimensiones de estas estructuras, normalmente no se pueden registrar espectros EDX puntuales con demasiadas cuentas sin degradarlas o provocar que su señal se solape con la del material subyacente, pero el punto cuántico presente en la figura 58 era suficientemente ancho (20 nm a lo largo de la meseta de InGaN y aproximadamente 5 nm de altura desde la superficie de la misma). Esto permitió obtener un espectro cuya señal se asociaba a un 98% de In. Considerando el error asociado al EDX puntual, la medida concuerda entonces con la que daría un QD de InN. Por tanto,

se concluye que las estructuras sobre las mesetas se corresponden a acumulaciones nanométricas de InN (resultado que se corrobora por los estudios de HRTEM).

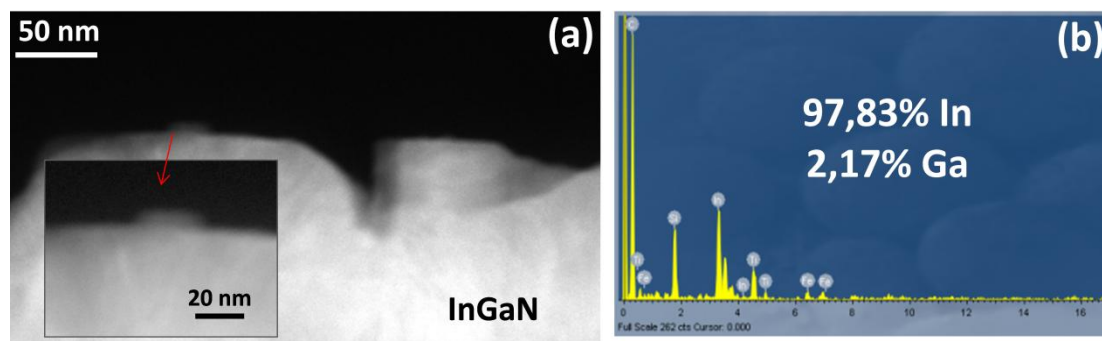


Figura 58. Micrografía HAADF-XTEM (para la muestra M5 orientada cerca del eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN) donde se distingue un punto cuántico de InN sobre la epicapa (a) y espectro EDX del QD mostrado en la ampliación (b).

No obstante, es preciso indicar que el estudio de EDX no sirve para detectar elementos ligeros, por lo que, al igual que para el caso de QDs en la muestra M4, e incluso nanocristales en la muestra M3, no se puede saber, sólo por esta técnica, si las nanoestructuras observadas corresponden a QDs de InN u otro compuesto de indio. Es aquí donde entra de nuevo en juego la técnica de HRTEM, que permitió identificar, para estos puntos, una estructura que crece inicialmente de acuerdo con el politipo wurtzita (hexagonal) durante las primeras capas atómicas, pero que tras unas monocapas pasa a ser cinc-blenda (cúbica). El cambio en el empaquetamiento atómico es observable a altos aumentos, donde se aprecia claramente (ver figuras 59 y 60) cómo la estructura tipo wurtzita (ordenamiento ABAB en el eje de zona $[11\bar{2}0]$) en las primeras fases de crecimiento de los QDs pasa a una estructura cúbica (ABCABC..., estructura tipo zinc-blenda, en el eje de zona $[111]$) en el resto de QDs. La figura 59 es una micrografía de HRTEM de uno de los QDs de InN en disposición transversal, y para el que se puede distinguir, a diferentes aumentos, el paso del politipo wurtzita al cinc-blenda a lo largo del crecimiento del InN. La tendencia se mantiene en los otros QDs que se encontraron en la muestra M5. También se observa este fenómeno en los QDs expuestos en la figura 60, en la que, además de las mismas tendencias de crecimiento de estas nanoestructuras, se puede ver a lo largo de la meseta una capa de mojado de InN cúbico. Este resultado concuerda con lo observado mediante estudios de EDX y HAADF en muchas mesetas, y con lo predicho por el modelo de crecimiento de Stranski-Krastanov [95].

Usando estas imágenes de HRTEM, puede medirse que los parámetros reticulares de la parte hexagonal del QD resultan similares a los calculados por la Ley de Vegard

utilizando la composición anteriormente determinada por EDX. La distancia interplanar de la región cúbica ($d_{111} = 2,89 \text{ \AA}$) se halla de acuerdo con la encontrada para el InN cúbico en otras investigaciones ($d_{111} = 2,8752 \text{ \AA}$) [96]. Como se explicó en la sección teórica, el hallazgo de InN en fase cúbica (que por el momento sigue siendo difícil de crecer [84,96] sobre el InGaN resulta muy interesante por sus propiedades electrónicas potencialmente superiores frente a la fase hexagonal [56,57]. Asimismo, se ha predicho que el tamaño de los QDs de InN cúbico es clave para modificar su estructura de bandas, con las consecuencias que ello supone en el ámbito de la optoelectrónica [58].

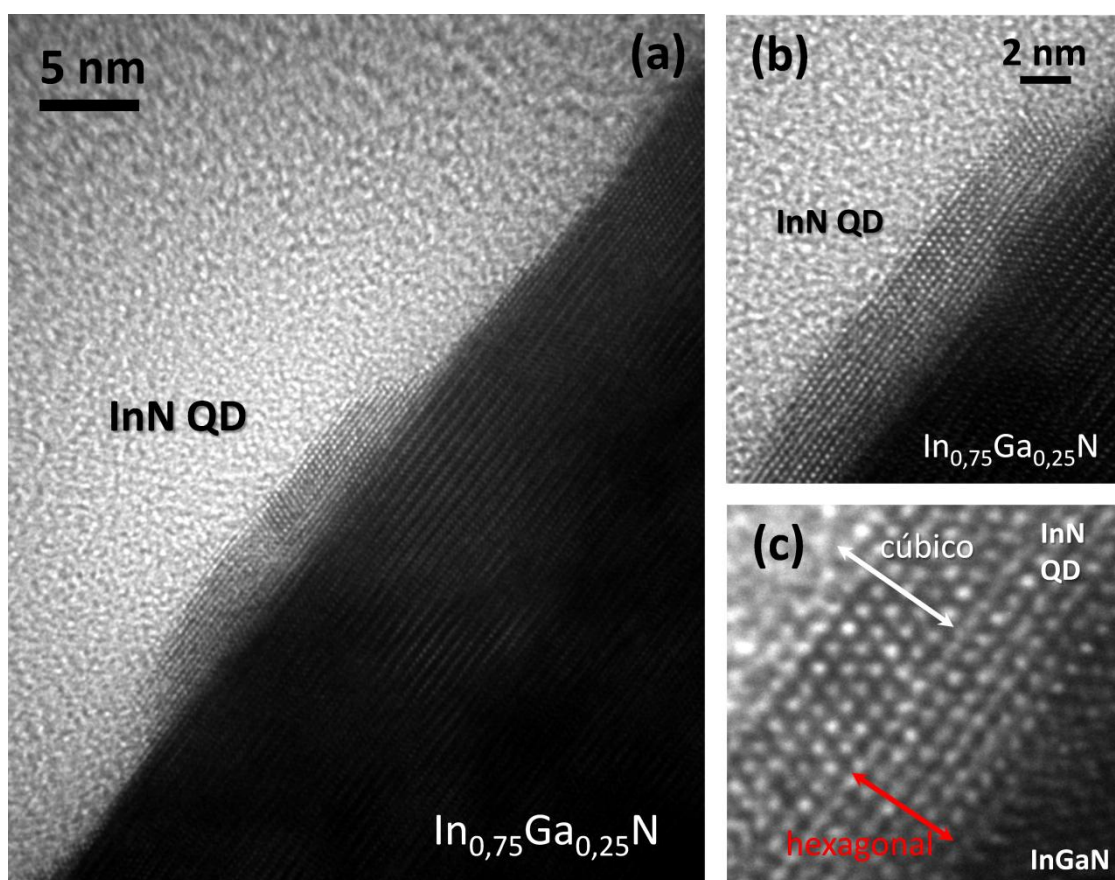


Figura 59. Micrografías HRTEM-XTEM en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN, a aumentos progresivamente mayores (a,b,c) y con distinción entre fases de crecimiento del QD de InN (c).

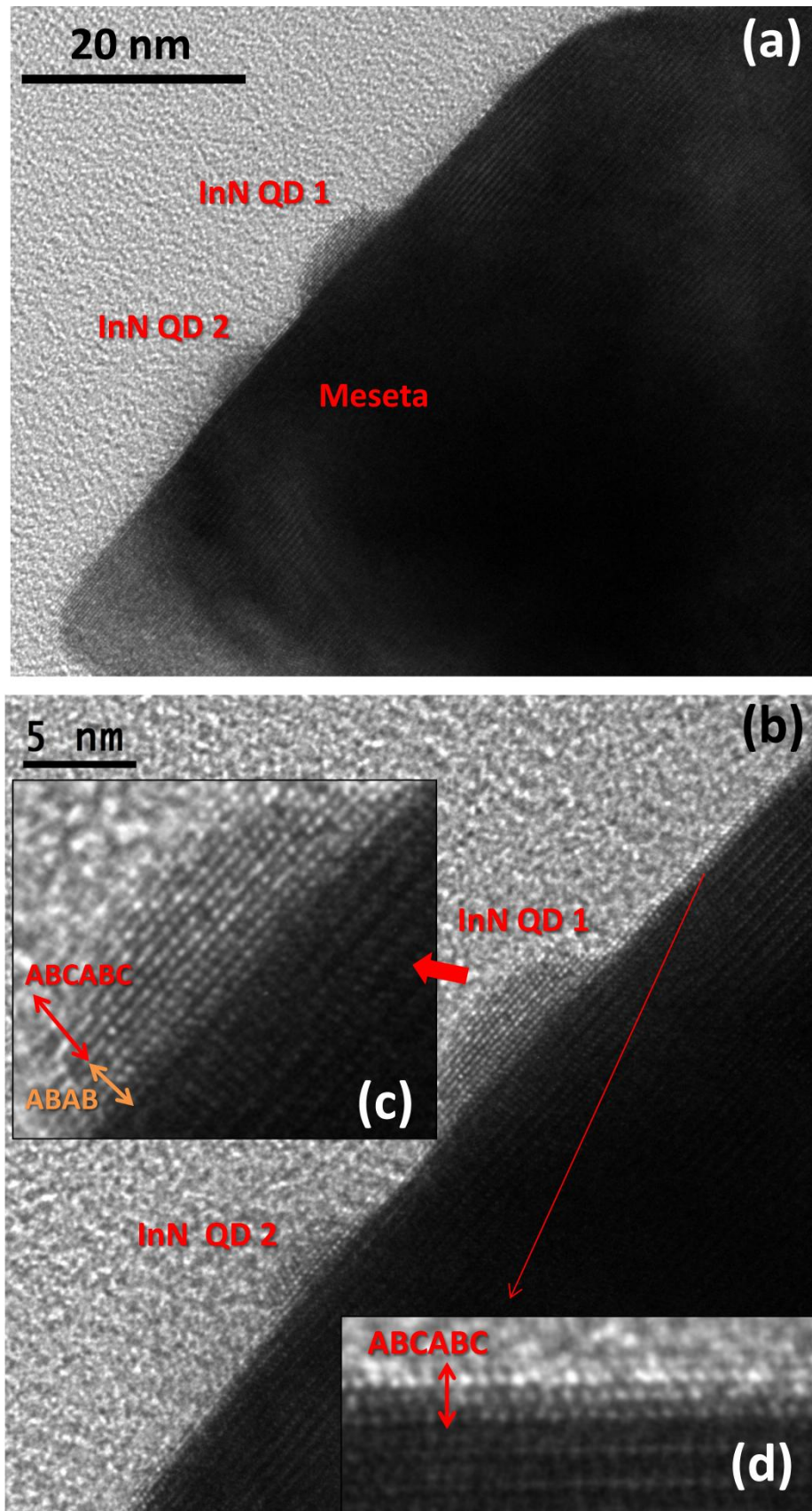


Figura 60. Imagen HRTEM-XTEM en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ del InGaN con dos QDs de InN sobre una meseta (a), acercamiento a mayor aumento (b) donde se distinguen tanto las dos fases de crecimiento del QD 1 (c) como el ordenamiento cúbico de la película de mojado de InN (d).

6. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación, que ha consistido en la caracterización de cinco muestras que contienen caspas de InGaN crecidas sobre Si con diferentes rasgos composicionales y estructurales, ha dado lugar a una serie de conclusiones en base a los resultados obtenidos:

- La proporción en InN y GaN de capas de InGaN, que es un factor clave para marcar la actividad optoelectrónica del material (al cambiar su longitud de onda de emisión) ha sido variada en gran medida respecto a los casos más comunes (menos de un 25% de InN). Se concluye por tanto que los colaboradores del ISOM-UPM, gracias a la retroalimentación mantenida con los investigadores del grupo CIM-UCA, han conseguido optimizar el crecimiento del material con éxito, y ello se demuestra con la alta proporción de InN encontrada en todas las capas de InGaN y su baja dispersión en cada una de ellas.
- El resultado del proceso de optimización del InGaN es muy claro en los primeros compases del estudio: la muestra M1 dio lugar a una distribución muy fluctuante en sus concentraciones locales del In y el Ga, con regiones muy pobres o muy ricas en las proporciones de dichos elementos; a partir de la muestra M2 ya se encontró una mayor homogeneidad composicional a través del estudio del InGaN en las muestras M2 a M5. El control de los parámetros de crecimiento por MBE (presión, flujos, temperatura, velocidad de crecimiento...), ha permitido esta mejora, que ha llevado a inhibir cinéticamente la incorporación selectiva del indio. Por tanto, las heterogeneidades composicionales disminuyeron conforme el proceso de crecimiento se optimizó.
- El estudio de los diagramas de SAED ha permitido determinar que el crecimiento del InGaN sobre Si (111) ha sido epitaxial y de muy buena calidad. Esto quedó demostrado por el alineamiento y la anchura de las reflexiones asociadas a las fases cristalinas de sustrato y aleación III-N, que son coherentes desde la perspectiva de sus morfologías cristalográficas. También se ha esclarecido por qué en algunas muestras se perdían o arqueaban ciertos puntos de los diagramas al trabajar en los ejes de zona más comunes, lo que dificultaba la caracterización estructural y requirió el empleo de la segunda orientación cristalográfica más empleada para visualizar cristales semiconductores de nitruro.

- Mediante el equipamiento disponible en los laboratorios de la UCA, ha sido posible llevar a cabo una completa caracterización estructural de los materiales semiconductores bajo estudio, mediante las técnicas convencionales y avanzadas basadas en la microscopía electrónica; y complementadas, en todo caso, mediante la aplicación de difracción de rayos X, en la UPM. Así, técnicas como el TEM de alta resolución han llevado incluso a encontrar fases que inicialmente no se esperaban, como una película de mojado de InN en la muestra M5, o anomalías estructurales (en el sentido de no ser algo que fuese probable de encontrar de primeras por su carácter poco frecuente) como regiones con InGaN cúbico en la muestra M3.
- La optimización de las condiciones experimentales se hace muy evidente a la vista de los resultados obtenidos por estudios de PL; se pasó de un material con actividad optoelectrónica en varias regiones (la muestra M1) a otro con una fuerte emisión monocromática en la zona de la longitud de onda correspondiente al verde (la muestra M2). Esta tendencia se mantuvo para muestras posteriores (las muestras M3 y M4) lo que demuestra que el crecimiento con fracciones molares bajas y medias de InN (25% de InN o menos) ya está controlado. La muestra M5 es otro gran hito: su fuerte actividad en la región del infrarrojo es otro paso hacia la obtención de capas de InGaN sobre Si activas en todo el rango visible mediante el control de su composición.
- Por el momento, sigue desconociéndose cómo es posible que la intercapa de SiN_x , de naturaleza aparentemente amorfa en base a los resultados obtenidos, permita un buen crecimiento epitaxial de la heteroestructura. Aun con las hipótesis planteadas, no hay pruebas concluyentes al respecto, y ya se están llevando a cabo nuevos experimentos con otras técnicas de caracterización estructural que ayuden a comprender este fenómeno.
- La metodología de crecimiento de capas de InGaN propuesta por los investigadores del ISOM-UPM permite fabricar heteroestructuras aún más complejas sobre la epicapa, como QDs de InN, nanocristales de In o mesetas hexagonales. Las mesetas observadas son atómicamente planas y químicamente idénticas a las epicapas de InGaN bajo ellas, y permiten el crecimiento de otras nanoestructuras sobre su superficie. Todo ello podría contribuir al futuro desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos basados en heteroestructuras del sistema InN/InGaN/Si.

- Con la muestra M5 se demuestra que ya es posible generar capas de InGaN muy ricas en indio (75% de InN) sobre silicio sin pérdidas de calidad cristalina, alcanzando cotas no descritas hasta la fecha en la bibliografía.

Se puede concluir que el trabajo de colaboración entre los dos grupos de investigación mencionados ha sido altamente satisfactorio; por parte del ISOM-UPM, se ha logrado un nuevo método de crecimiento que permite sintetizar un InGaN de concentración muy rica en indio sin necesidad de capas amortiguadoras intermedias, algo hasta la fecha prácticamente imposible utilizando el silicio como sustrato. El trabajo de los componentes implicados del grupo CIM-UCA se centró en determinar la estructura y composición de los materiales implicados a varias escalas, y en concluir si el crecimiento del mismo era el buscado desde el principio. La contribución de la investigación asociada al presente informe de máster ha sido fundamental para la ingeniería del material, gracias al aporte de resultados acerca de la caracterización mediante TEM y las muchas discusiones científicas entre los crecedores y los investigadores del CIM-UCA durante todo el proceso, lo que llevó incluso a establecer un nicho de interés para el InGaN en entornos distintos al supuesto inicialmente, como la optoelectrónica (celdas solares, LEDs activos en todo el espectro visible), la medicina (biosensores), o las telecomunicaciones (radares).

6. CONCLUSIONS

This investigation, which consisted in the characterization of five samples containing InGaN layers grown on Si with different structural and compositional features, has led to several conclusions on the basis of the obtained results:

- The InN/GaN ratio of InGaN layers, which is a key factor for the optoelectronic activity of the material (as it changes its emission wavelength), has been widely modified with respect to the most common cases (below 25% of InN). Therefore, it is concluded that thanks to the continuous feedback between the researchers of the group CIM-UCA and our partners from ISOM-UPM, the material growth optimization has been achieved successfully. This is proved by the high InN concentration found within every InGaN layer and its low dispersion on each of them.
- The outcome of the growth process optimization is clear at the first steps of the investigation: sample M1 showed a very fluctuating In/Ga ratio, as regions with either rich or poor In concentrations were found. A much higher compositional homogeneity was found through the study of InGaN on samples M2 to M5. This improvement has been possible by controlling all the growth parameters in MBE (pressure, fluxes, temperatures, growth rates...) which allowed inhibiting kinetically the selective incorporation of indium. Therefore, compositional heterogeneities were less likely to appear as the growth process was more optimized.
- The study of SAED patterns allowed concluding that the growth of InGaN on Si (111) has achieved a very high epitaxial quality. This is evidenced by the alignment and sharpness of the reflections produced by both the substrate and the III-N alloy, whose morphologies fit together. Furthermore, it has been clarified why some diffraction spots in the patterns were arced or missing while working at the most common zone axis, which made the structural characterization even more difficult since it required the use of the second most common crystallographic orientation for visualizing nitride semiconductor crystals.
- A complete structural characterization of the semiconductor materials under study has been carried out through conventional and advanced TEM techniques thanks to the available equipment at UCA facilities; this characterization was complemented, in any case, through the application of X-ray diffraction related techniques applied

at UPM. Therefore, through techniques such as HRTEM the researchers managed to find unexpected phases, like a thin InN wetting layer in sample M5 or structural anomalies (in the sense that they were not likely to be found because of their uncommonness) like cubic InGaN regions in sample M3.

- PL results revealed an evident optimization in the experimental conditions. Whereas the sample M1 showed an optoelectronic activity in several regions of the electromagnetic spectrum, sample M2 presented a strong monochromatic emission around the green wavelength. This trend was preserved for later samples (M3, M4), which proves that the growth of low and medium-In InGaN layers (25% of InN and below) has been already controlled. Sample M5 was another great milestone: its strong activity in the infrared region is another step towards growing InGaN on Si being functional at any visible wavelength just by controlling its composition.
- It is not yet known how it is possible that the SiN_x interlayer, which is amorphous attending to the obtained results, allowed such a good epitaxial growth of the heterostructure. As there are not conclusive proofs about this issue, new experiments with other structural characterization techniques are being carried out in order to understand this phenomenon.
- The InGaN fabrication methodology proposed by the researchers from ISOM-UPM allows even growing more complex heterostructures on top of the epilayer, such as InN QDs, In nanocrystals or hexagonal-shaped plateaus. The observed plateaus are atomically flat and chemically identical to that of the InGaN epilayers underneath, and allow the growth of other nanostructures on top of them. All of these results may contribute to future developments of new optoelectronic devices based upon heterostructures of the In/InGaN/Si system.
- The fabrication and characterization of the heterostructure in sample M5 prove that it is possible to grow In-rich InGaN layers (above 75% of InN) on silicon without crystalline quality losses. To the best of our knowledge, a result such as this had not been reported on the bibliography yet.

Considering these previous facts, it can be concluded that the collaboration between the two cited research groups has been highly satisfactory. On one hand, the ISOM-UPM has developed a new methodology which allows the synthesis of In-rich InGaN without using any kind of intermediate buffer layer, which was quite a challenging result to achieve when using silicon as the substrate. On the other hand, the involved

partners from the CIM-UCA research group focused on the determination of the structure and composition of the involved materials at several scales and on concluding whether or not the growth had been the one aimed by the UPM researchers from the beginning. The contribution of the research associated to the present master thesis has been a key factor for the material engineering, thanks to the feedback, not only about TEM results, but also through the continuous scientific discussions between growers and CIM-UCA researchers during the whole process, which led also to establishing other technological uses for this InGaN based heterostructures, not previously presumed by the researchers, like optoelectronics (solar cells, LEDs with wavelengths all around the visible spectrum...), medicine (biosensors), or telecommunications (radars).

7. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL TRABAJO

A lo largo de la duración de los estudios mostrados en el presente informe, el trabajo de investigación realizado por el autor de la presente memoria, fruto de la colaboración entre el grupo de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz (TEP-0120) y el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM-UPM), ha dado lugar, hasta la fecha, a las siguientes comunicaciones en forma de artículos científicos:

1. Autores: P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel.

Título: Spontaneous formation of InGaN nanowall network directly on Si.

Revista: Applied Physics Letters, 102, 17, 173105 (2013).

2. Autores: P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V. J. Gómez, N. H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel.

Título: Uniform Low-to-High In Composition InGaN Layers Grown on Si.

Revista: Applied Physics Express, 6, 11, 115503 (2013).

3. Autores: P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, V.J. Gómez, P.Kumar, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, A. Senichev, C. Lienau, E. Calleja, R. Nötzel.

Título: Whole compositional range InGaN layers grown directly on Si substrate.

Revista: En preparación para enviar a revista Nanoletters.

Junto a estos méritos, se consiguió la difusión de sus resultados a través de las siguientes participaciones en congresos científicos:

1. Autores: J. Manuel, F. Morales, J. Jiménez, R. García, P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, R. Nötzel.

Título: TEM study of InGaN nanowall network growth on Si (111) for PV applications.

Tipo de presentación: Charla.

Congreso: European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2013), Sevilla, España, del 8 al 13 de septiembre de 2013.

2. Autores: F.M. Morales, J.M. Manuel, J.G. Lozano, D. González, R. Félix, J.J. Jiménez, R. García.

Título: Approaches to study structure, composition and defects in nitride compound and alloyed semiconductors.

Tipo de presentación: Charla invitada.

Congreso: International Conference on Electron Microscopy and XXXIV Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of India (EMSI2013), Calcuta, India, del 3 al 5 de julio de 2013.

3. Autores: P.E.D. Soto Rodríguez, P. Aseev, V.J. Gómez, P. Kumar, N.H. Alvi, Ž. Gačević, E.Calleja, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, R. Nötzel.

Título: Stransky-Krastanov InN Quantum Dots Grown on High In Content InGaN/p-type Si (111).

Tipo de presentación: Póster.

Congreso: International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Polonia, del 24 al 29 de agosto de 2014.

4. Autores: P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, V.J. Gómez, P. Kumar, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel.

Título: Whole composition range InGaN layers grown on bare Si (111) by PAMBE.

Tipo de presentación: Póster.

Congreso: International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Polonia, del 24 al 29 de agosto de 2014.

5. Autores: J. M. Manuel, J.J. Jiménez, P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, G. Blanco, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, F.M. Morales.

Título: Electron microscopy study of InGaN grown on Si (111) by MBE for tandem solar cells.

Tipo de presentación: Charla.

Congreso: European Conference on NanoFilms & Al-NanoFunc Final Conference: Microstructural and chemical characterization in the nano-scale, Sevilla, España, del 7 al 11 de julio de 2014.

6. Autores: P. Aseev, P.E.D. Soto Rodriguez, V.J. Gómez, P. Kumar, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel.

Título: Direct growth of uniform In-rich InGaN on Si: Can it be done? Yes, we have a new basic technology.

Tipo de presentación: Charla invitada.

Congreso: International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2014), Tsukuba, Ibaraki, Japón, del 8 al 11 de septiembre de 2014.

7. Autores: F.M. Morales, J.M. Manuel, J.G. Lozano, D. González, R. Félix, J.J. Jiménez, R. García.

Título: Estrategias para el estudio de la estructura, composición y los defectos de nitruros semiconductores mediante TEM.

Tipo de presentación: Charla con presentación.

Congreso: XIII Congreso Nacional de Materiales (CNM2014), Barcelona, España, del 18 al 20 de junio de 2014.

8. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] W. Huang, Y. Cai, X. Lin, J.H. Huang, W. Wang, B. Zhang, H. Li, X. Zhou, Single-chip InGaN green light-emitting diodes with 3 W optical output power, *Electron. Lett.*, 50, 457 (2014).
- [2] S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamagushi, M. Ikeda, High-power (over 100 mW) green laser diodes on semipolar {2021} GaN substrates operating at wavelengths beyond 530 nm, *Appl. Phys. Express.*, 5, 082102 (2012).
- [3] Ö. Tuna, W.M. Linhart, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, G.P. Yablonskii, T.D. Veal, C.F. McConville, C. Giesen, H. Kalisch, A. Veskan, M. Heuken, Structural, electrical and optical characterization of MOCVD grown In-rich InGaN layers, *J. Cryst. Growth*, 358, 51 (2012).
- [4] P. Kumar, P.E.D. Soto Rodríguez, V. J. Gómez, N. H. Alvi, E. Calleja, R. Nötzel, First demonstration of direct growth of planar high-In composition InGaN layers on Si, *Appl. Phys. Express.*, 6, 1 (2013).
- [5] P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, Spontaneous formation of InGaN nanowall network directly on Si, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 173105 (2013).
- [6] P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, J.M. Manuel, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, Uniform low-to-high In composition InGaN layers grown on Si, *Appl. Phys. Express.*, 6, 115503 (2013).
- [7] P.E.D. Soto Rodríguez, P. Aseev, V.J. Gómez, P. Kumar, N.H. Alvi, Ž. Gačević, E. Calleja, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, R. Nötzel, Stransky-Krastanov InN quantum dots grown on High-In content InGaN / p-type Si (111), International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Polonia, (2014); Comunicación: póster.
- [8] P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, V.J. Gómez, P. Kumar, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, Whole composition range InGaN layers grown on bare Si (111) by PAMBE, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Polonia, (2014); Comunicación: póster.
- [9] J. M. Manuel, J.J. Jiménez, P. Aseev, P.E.D. Soto Rodríguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, G. Blanco, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, y F.M. Morales, Electron microscopy study of InGaN grown on Si (111) by MBE for tandem solar cells, European Conference on NanoFilms & Al-NanoFunc Final Conference: Microstructural and chemical characterization in the nano-scale, Sevilla, España (2014); Comunicación: charla.
- [10] J.S. Harris, GaInNAs long-wavelength lasers: progress and challenges, *Semicond. Sci. Technol.*, 17, 880 (2002).

- [11] Y. Hao, J. Zhang, B. Shen, X. Liu, Progress in Group III nitride semiconductor electronic devices, *J. Semicond.*, 33, 081001 (2012).
- [12] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties, *J. Appl. Phys.*, 94, 2779 (2003).
- [13] S. Mohammad, H. Morkoç, Progress and prospects of group-III nitride semiconductors, *Prog. Quantum Electron.*, 20, 361 (1996).
- [14] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, Unusual properties of the fundamental band gap of InN, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3967 (2002).
- [15] M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn., R. Félix, J.J. Manuel, F.M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller, N-type conductivity and properties of carbon-doped InN(0001) films grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 113, 033501 (2013).
- [16] S. Nakamura, III-V nitride-based light-emitting diodes, *Diam. Relat. Mater.*, 5, 496 (1996).
- [17] S. Nakamura, Growth of compound semiconductors and high-power InGaN/AlGaIn double heterostructure violet-light-emitting diodes, *Microelectronics J.*, 25, 651 (1994).
- [18] H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Lüigt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart, Optimisation of AlN and GaN growth by metalorganic vapour-phase epitaxy (MOVPE) on Si (111), *J. Cryst. Growth*, 217, 13 (2000).
- [19] J.M. Manuel, F.M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, Threading dislocation propagation in AlGaIn/GaN based HEMT structures grown on Si (111) by plasma assisted molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 357, 35 (2012).
- [20] M. Umeno, T. Egawa, H. Ishikawa, GaN-based optoelectronic devices on sapphire and Si substrates, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 4, 459 (2001).
- [21] A.T. Schremer, J.A. Smart, Y. Wang, O. Ambacher, N.C. MacDonald, J.R. Shealy, High electron mobility AlGaIn/GaN heterostructure on (111) Si, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 736 (2000).
- [22] C.A. Tran, A. Osinski, R.F. Karlicek, I. Berishev, Growth of InGaIn/GaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes on silicon by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1494 (1999).
- [23] D. Deng, N. Yu, Y. Wang, X. Zou, H.-C. Kuo, P. Chen, K.M. Lau, InGaIn-based light-emitting diodes grown and fabricated on nanopatterned Si substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 201106 (2010).
- [24] H. Morkoç, "Nitride Semiconductor Devices: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 2013.
- [25] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Candela-class high-brightness InGaIn/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1687 (1994).
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Violet

InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with an output power of 420 mW, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L627 (1998).

[27] L. Hsu, W. Walukiewicz, Modeling of InGaN/Si tandem solar cells, *J. Appl. Phys.*, 104, 024507 (2008).

[28] J.W. Ager, L.A. Reichertz, Y. Cui, Y.E. Romanyuk, D. Kreier, S.R. Leone, K.M. Yu, W.J. Schaff, W. Walukiewicz, Electrical properties of InGaN-Si heterojunctions, *Phys. Status Solidi.(C)*, 6, S413 (2009).

[29] X. Ni, J. Lee, M. Wu, X. Li, R. Shimada, A.A. Baski, H. Morkoç, T. Paskova, G. Mulholland, K.R. Evans, Internal quantum efficiency of c-plane InGaN and m-plane InGaN on Si and GaN, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 101106 (2009).

[30] M. Nawaz, A. Ahmad, A TCAD-based modeling of GaN/InGaN/Si solar cells, *Semicond. Sci. Technol.*, 27, 035019 (2012).

[31] G. Wang, C. Xiong, J. Liu, F. Jiang, Improving p-type contact characteristics by Ni-assisted annealing and effects on surface morphologic evolution of InGaN LED films grown on Si (111), *Appl. Surf. Sci.*, 257, 8675 (2011).

[32] Y. Yao, J.D. Aldous, D. Won, J.M. Redwing, W. Linhart, C.F. McConville, R.J. Reeves, T.D. Veal, S.M. Durbin, Epitaxial InGaN on nitridated Si(111) for photovoltaic applications, 38th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Austin, Texas, 002617 (2012).

[33] T. Kehagias, Nanoscale indium variation along InGaN nanopillars grown on (111) Si substrates, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.*, 42, 2197 (2010).

[34] H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, T. Ikari, Growth of In-rich InGaN films on sapphire via GaN layer by RF-MBE, *J. Cryst. Growth*, 301-302, 473 (2007).

[35] H.J. Kim, Y. Shin, S.-Y. Kwon, H. Jin Kim, S. Choi, S. Hong, C.S. Kim, J.W. Yoon, H. Cheong, E. Yoon, Compositional analysis of In-rich InGaN layers grown on GaN templates by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, 310, 3004 (2008).

[36] C.W. Chin, Z. Hassan, F.K. Yam, M.A. Ahmad, Growth of self-assembled InGaN quantum dots on Si (111) at reduced temperature by molecular beam epitaxy, *Thin Solid Films*, 544, 33 (2013).

[37] C.M. Liu, Y. Tai, K.H. Chen, L.C. Chen, Fabrication of m-axial InGaN nanocolumn arrays on silicon substrates using triethylgallium precursor chemical vapor deposition approach, *Appl. Surf. Sci.*, 299, 92 (2014).

[38] B. Reuters, J. Strate, H. Hahn, M. Finken, a. Wille, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan, Selective MOVPE of InGaN-based LED structures on non-planar Si (111) facets of patterned Si (100) substrates, *J. Cryst. Growth*, 391, 33 (2014).

[39] Q. Guo, T. Nakao, T. Ushijima, W. Shi, F. Liu, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Growth of InGaN layers on (111) silicon substrates by reactive sputtering, *J. Alloys Compd.*, 587, 2171 (2014).

[40] L. Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 37, 61 (2002).

[41] X. Wang, A. Yoshikawa, Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 48-49, 42 (2004).

- [42] S.P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.C. Pan, C.C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J.S. Speck, S. Nakamura, Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays, *Acta Mater.*, 61, 945 (2013).
- [43] M. Auf der Maur, K. Lorenz, A. Di Carlo, Band gap engineering approaches to increase InGaN/GaN LED efficiency, *Opt. Quantum Electron.*, 44, 83 (2012).
- [44] M. Oseki, K. Okubo, A. Kobayashi, J. Ohta, H. Fujioka, Field-effect transistors based on cubic indium nitride, *Sci. Rep.*, 4, 3951 (2014).
- [45] N. H. Alvi, V.J. Gómez, P.E.D. Soto Rodriguez, P. Kumar, S. Zaman, M. Willander, R. Nötzel, An InN/InGaN quantum dot electrochemical biosensor for clinical diagnosis., *Sensors.*, 13, 13917 (2013).
- [46] N.H. Alvi, P.E.D. Soto Rodriguez, V.J. Gómez, P. Kumar, G. Amin, O. Nur, M. Willander, R. Nötzel, Highly efficient potentiometric glucose biosensor based on functionalized InN quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 153110 (2012).
- [47] S. Paul, A. Helwig, G. Müller, F. Furtmayr, J. Teubert, M. Eickhoff, Opto-chemical sensor system for the detection of H₂ and hydrocarbons based on InGaN/GaN nanowires, *Sensors Actuators B Chem.*, 173, 120 (2012).
- [48] S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, D.A. Steigerwald, High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1249 (1995).
- [49] T.L. Tansley, C.P. Foley, Optical band gap of indium nitride, *J. Appl. Phys.*, 59, 3241 (1986).
- [50] T. Yodo, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada, Growth and Characterization of InN Heteroepitaxial Layers Grown on Si Substrates by ECR-Assisted MBE, *Phys. Status Solidi (B)*, 228, 21 (2001).
- [51] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, E.E. Haller, Band gap of InN and In-Rich In_xGa_{1-x}N alloys (0.36 < x < 1), *Phys. Status Solidi*, 230, R4 (2002).
- [52] M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki, , Optical properties of In_xGa_{1-x}N with entire alloy composition on InN buffer layer grown by RF-MBE, *Phys. Status Solidi*, 234, 750 (2002).
- [53] J.B. MacChesney, P.M. Bridenbaugh, P.B. O'Connor, Thermal stability of indium nitride at elevated temperatures and nitrogen pressures, *Mater. Res. Bull.*, 5, 783 (1970).
- [54] C. Stampfl, C. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials, *Phys. Rev. B.*, 61, R7846 (2000).
- [55] X. Xu, P. Specht, R. Armitage, J.C. Ho, E.R. Weber, C. Kisielowski, Characterization of oxide precipitates in epitaxial InN by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 092102 (2005).

- [56] D. Bagayoko, L. Franklin, G.L. Zhao, Predictions of electronic, structural, and elastic properties of cubic InN, *J. Appl. Phys.*, 96, 4297 (2004).
- [57] S.K. O'Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur, L.F. Eastman, Potential performance of indium-nitride-based devices, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 152113 (2006).
- [58] S.-W. Feng, Size-dependent emission properties and intersubband transitions in cubic InN quantum dots and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ clusters, *Thin Solid Films*, 516, 7695 (2008).
- [59] H. Lu, W.J. Schaff, L.F. Eastman, C.E. Stutz, Surface charge accumulation of InN films grown by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1736 (2003).
- [60] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz, Superior radiation resistance of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system, *J. Appl. Phys.*, 94, 6477 (2003).
- [61] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, One-dimensional dislocations. I. Static Theory, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 198, 205 (1949).
- [62] V. Lebedev, K. Tonisch, F. Niebelschütz, V. Cimalla, D. Cengher, I. Cimalla, Ch. Mauder, S. Hauguth, O. Ambacher, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. González, Coalescence aspects of III-nitride epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 101, 5, 054906 (2007).
- [63] A. Tabata, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, et al., Phase separation suppression in InGaN epitaxial layers due to biaxial strain, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 769 (2002).
- [64] M.K. Behbehani, E.L. Piner, S.X. Liu, N.A. El-Masry, S.M. Bedair, Phase separation and ordering coexisting in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown by metal organic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2202 (1999).
- [65] P. Ruterana, G. Nouet, W. Van Der Stricht, I. Moerman, L. Considine, Chemical ordering in wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers grown on (0001) sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy., *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1742 (1998).
- [66] J.J. Jiménez, Trabajo Fin de Grado: "Ingeniería de aleaciones de InGaN monofásicas para optoelectrónica", Universidad de Cádiz (2013).
- [67] F.M. Morales, D. González, J.G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, Determination of the composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ from strain measurements, *Acta Mater.*, 57, 5681 (2009).
- [68] Ž. Gačević, V.J. Gómez, N.G. Lepetit, P.E.D. Soto Rodríguez, A. Bengoechea, S. Fernández-Garrido, R. Nötzel, E. Calleja, A comprehensive diagram to grow (0001)InGaN alloys by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 364, 123 (2013).
- [69] A. Romano, J. Vanhellefont, H. Bender, J.R. Morante, A fast preparation technique for high-quality plan view and cross-section TEM specimens of semiconducting materials, *Ultramicroscopy*, 31, 183 (1989).
- [70] M. Knoll, E. Ruska, Das Elektronenmikroskop, *Zeitschrift Für Phys.*, 78, 318 (1932).
- [71] <http://www.librosmaravillosos.com/introduccionciencia/vol01cap07.html>
- [72] D. Carvalho, F.M. Morales, High-resolution electron diffraction: accounting for radially and angularly invariant distortions, *Microsc. Microanal.*, 18, 638 (2012).

- [73] S. Pennycook, D. Jesson, High-resolution incoherent imaging of crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 938 (1990).
- [74] E. James, N. Browning, Practical aspects of atomic resolution imaging and analysis in STEM, *Ultramicroscopy*, 78, 125 (1999).
- [75] A. Garcia, A.M. Raya, M.M. Mariscal, R. Esparza, M. Herrera, S.I. Molina, G. Scavello, P.L. Galindo, M. Jose-Yacaman, A. Ponce, Analysis of electron beam damage of exfoliated MoS₂ sheets and quantitative HAADF-STEM imaging, *Ultramicroscopy*, 146, 33 (2014).
- [76] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Phys.*, 5, 17 (1921).
- [77] F.M. Morales, J.M. Manuel, R. García, B. Reuters, H. Kalisch, A. Vescan, Evaluation of interpolations of InN, AlN and GaN lattice and elastic constants for their ternary and quaternary alloys, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 46, 245502 (2013).
- [78] Y. Nakada, I. Aksenov, H. Okumura, GaN heteroepitaxial growth on silicon nitride buffer layers formed on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 827 (1998).
- [79] R. Walther, D. Litvinov, M. Fotouhi, R. Schneider, D. Gerthsen, R. Vöhringer, D.Z. Hu, D.M. Schaadt, Microstructure of PAMBE-grown InN layers on Si(111), *J. Cryst. Growth*, 340, 34 (2012).
- [80] U. Kaier, I.I. Khodos, J. Jinschek, W. Richter, A TEM study of local non-uniformities in epitaxial 2H-AlN films on Si(111) substrate, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, 48, 545 (1999).
- [81] Z. Liliental-Weber, D.N. Zakharov, K.M. Yu, J.W. Ager III, W. Walukiewicz, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, , Compositional modulation in In_xGa_{1-x}N, *Phys. B Condens. Matter.*, 376-377, 468 (2006).
- [82] Z. Liliental-Weber, D.N. Zakharov, K.M. Yu, J.W. Ager, W. Walukiewicz, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Compositional modulation in In_xGa_{1-x}N: TEM and X-ray studies, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, 54, 243 (2005).
- [83] T. Kitamura, S. Cho, Y. Ishida, T. Ide, X. Shen, H. Nakanishi, S. Chichibu, H. Okumura, Growth and characterization of cubic InGaN epilayers on 3C-SiC by RF MBE, *J. Cryst. Growth*, 227-228, 471 (2001).
- [84] D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, Molecular beam epitaxy of cubic III-nitrides on GaAs substrates, *Phys. Status Solidi (C)*, 6, 1607 (2003).
- [85] P. Aseev, P.E.D. Soto Rodriguez, V.J. Gómez, P.Kumar, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, A. Senichev, C. Lienau, E. Calleja, R. Nötzel, Whole compositional range InGaN layers grown directly on Si substrate (artículo en proceso de redacción, pendiente de enviar a revista Nanoletters).
- [86] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, P. Yang, Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach, *Nat. Mater.*, 6, 951-956 (2007).
- [87] Ö. Akıncı, H. Hakan Gürel, H. Ünlü, Modelling of bandgap and band offset properties in III-N related heterostructures, *Superlattices Microstruct.*, 36, 685 (2004).

- [88] K.J. Lee, T.S. Oh, T.K. Kim, G.M. Yang, K.Y. Lim, Large bandgap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films and growth of blue/green $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs on highly tensile strained GaN/Si(111) heterostructures, *Phys. Status Solidi (C)*, 3, 1412 (2006).
- [89] S.X. Li, J. Wu, E.E. Haller, W. Walukiewicz, W. Shan, H. Lu, W.J. Schaff, Hydrostatic pressure dependence of the fundamental bandgap of InN and In-rich group III nitride alloys, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4963 (2003).
- [90] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, Strain effect on the N composition dependence of GaNAs bandgap energy grown on (001) GaAs by metalorganic molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 201-202, 355 (1999).
- [91] H. Ishikawa, K. Shimanaka, Reduction of threading dislocations in GaN on in-situ meltback-etched Si substrates, *J. Cryst. Growth*, 315, 196 (2011).
- [92] R.W.G. Wyckoff, "The structure of crystals", Interscience Publishers, New York (1963).
- [93] J. Smith, V. Schneider, Anisotropic thermal expansion of indium, *J. Less Common Met.*, 7, 17 (1964).
- [94] W. Zachariasen, The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 9, 310 (1927).
- [95] I.N. Stranski, L. Krastanov, *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse Iib. Akademie der Wissenschaften Wien*, 146, 797 (1938).
- [96] J.G. Lozano, F.M. Morales, R. García, D. González, V. Lebedev, C.Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, Cubic InN growth on sapphire (0001) using cubic indium oxide as buffer layer, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 091901 (2007).