



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

***Síntesis de polvos de $Al_xGa_{1-x}N$ para obtener blancos y depositar películas
por sputtering y su caracterización***

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Rodríguez González Jorge Alberto 221470099

Dirigida por:

Nombre

Dr. Godofredo García Salgado, CIDS-BUAP

Nombre

Dr. Roman Romano Trujillo, CIDS-BUAP

Nombre

Dra. Ana María Herrera Castillo, DIFUS-UNISON

©BUAP, Enero 2024.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 730661

DEDICATORIA

**CON AMOR Y AGRADECIMIENTO PARA MI
ESPOSA OLIVA, POR TODO EL APOYO
DURANTE ESTE PROCESO.**

**PARA MI HIJA VALENTINA Y MI HIJO
EMILIANO, USTEDES SON MI FORTALEZA E
INSPIRACIÓN PARA SEGUIR ADELANTE
TODOS LOS DÍAS.**

**PARA MIS PADRES IRMA Y JORGE CON TODO
RESPECTO Y AMOR.**

AGRADECIMIENTOS

- A MIS ASESORES, DR. GODOFREDO GARCÍA SALGADO, DRA. ANA MARÍA HERRERA CASTILLO Y AL DR. ROMAN ROMANO TRUJILLO, POR SU AYUDA Y CONTRIBUCIONES PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL DR. ERICK GASTELLOU HERNÁNDEZ, POR COMPARTIR SUS CONOCIMIENTOS, AYUDA Y APOYO EN LA REALIZACIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL Y DURANTE TODO EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL DR. RAFAEL GARCÍA GUTIÉRREZ POR EL APOYO PARA REALIZAR LA ESTANCIA DE TRABAJO EN LA UNISON.
- AL DR. GUSTAVO ADOLFO HIRATA FLORES DEL CENIN-UNAM POR EL APOYO EN LAS CARACTERIZACIONES DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL DR. FRANCISCO BROWN DE LA UNISON POR EL APOYO EN LAS CARACTERIZACIONES DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL DR. ROBERTO CARLOS CARRILLO TORRES DE LA UNISON POR EL APOYO EN LAS CARACTERIZACIONES DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- A LA DRA. HIRELA SANTOS SAUCEDA DE LA UNISON POR EL APOYO EN LAS CARACTERIZACIONES DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL DR. ROBERTO MORA DE LA UNISON POR EL APOYO EN LAS CARACTERIZACIONES DE ESTE TRABAJO DE TESIS.
- A LA DRA. FABIOLA GABRIELA NIETO CABALLERO, POR TODA SU AYUDA Y APOYO PARA PODER CONCLUIR ESTE TRABAJO DE TESIS.
- AL CONACyT, POR EL APOYO ECONÓMICO QUE ME OTORGÓ PARA LA REALIZACIÓN DE LA MAESTRÍA EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES.
- A TODOS LOS ALUMNOS DEL POSGRADO EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES, QUE ME AYUDARON EN EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.

ÍNDICE

Introducción	i
Organización de la Tesis	iii
Objetivo General	iv
Objetivos Particulares	iv
Capítulo I: Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN) y las películas delgadas	1
1. Introducción	1
1.1. Estado del arte del Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN) y las películas delgadas	1
1.2. Propiedades del AlGaN	6
1.2.1. Propiedades químicas	6
1.2.1.1 Enlace iónico	7
1.2.1.2 Enlace covalente	9
1.2.2. Estructura cristalina	13
1.2.3. Energía de banda prohibida	17
1.2.4. Propiedades ópticas	19
1.2.5. Técnicas principales de crecimiento de películas delgadas de AlGaN	22
1.2.5.1 Depósito Químico Metalorgánico en Fase Vapor (MOCVD)	23
1.2.5.2 Epitaxia de Haz Molecular (MBE)	24
1.2.5.3 Magnetron Sputtering	25
Capítulo II: Técnicas de caracterización	28
2. Introducción	28
2.1. Caracterización Térmica	28
2.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	29
2.1.2. Termogravimetría Derivativa (DTG)	32
2.2. Caracterización Estructural	33
2.2.1. Fenómenos físicos en la interacción del haz de electrones con la materia	33
2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	36
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38

2.2.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
2.3.	Caracterización Química	43
2.3.1.	Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)	43
2.3.2.	Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)	45
2.4.	Caracterización Óptica	47
2.4.1.	Fotoluminiscencia (PL)	47
2.5.	Caracterización Física	48
2.5.1.	Perfilometría	48
Capítulo III: Obtención de Polvos de $Al_xGa_{1-x}N$ y depósito de las películas delgadas por sputtering en atmósfera de gas N_2 y en atmósfera de mezcla de gases de N_2/Ar mediante blancos preparados de $Al_xGa_{1-x}N$		50
3.	Introducción	50
3.1.	Síntesis de polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	50
3.1.1.	Procedimiento de síntesis para obtener polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	51
3.1.1.1	Obtención del compuesto complejo	54
3.1.1.2	Obtención de polvos del compuesto complejo	58
3.1.1.3	Obtención de los polvos nitrurados de AlGaN	60
3.2	Depósito de las películas de $Al_xGa_{1-x}N$ por RF magnetron sputtering en atmósfera de N_2 y en atmósfera de N_2 y Ar	62
3.2.1	Obtención de los blancos de $Al_xGa_{1-x}N$	62
3.2.2	Depósito de las películas de $Al_xGa_{1-x}N$ por RF Magnetron Sputtering	67
Capítulo IV: Resultados		71
4.1.	Polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	71
4.1.1	Análisis TGA y DTG	71
4.1.2	Difracción de rayos X (XRD) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	73
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	75
4.1.4	Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	76
4.1.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	79
4.1.6	Fotoluminiscencia (PL) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$	80

4.2 Películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	83
4.2.1 Perfilometría de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	83
4.2.2 Fotoluminiscencia (PL) de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	85
4.2.3 Difracción de Rayos X (XRD) de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	88
Capítulo V: Conclusiones	90
5.1 Conclusiones	90
Referencias Bibliográficas	92

Introducción

Los III-nitruros son compuestos formados por elementos del grupo III como el Boro (B), Aluminio (Al), Galio (Ga) e Indio (In), y el elemento del grupo V Nitrógeno (N). Los compuestos binarios Nitruro de Galio (GaN), Nitruro de Aluminio (AlN) y Nitruro de Indio (InN) son muy utilizados para dispositivos ópticos, electrónicos fotónicos y de alta velocidad, por ejemplo; emisores y detectores ultravioleta (UV) de alta eficiencia, así como los Transistores de alta movilidad de electrones (HEMT). Las aleaciones ternarias y cuaternarias como Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN), Nitruro de Galio Indio (InGaN) y Nitruro de Galio Aluminio Indio (AlInGaN), permiten la sintonización del ancho de banda prohibida en los rangos del visible hasta el UV, sin embargo, en ocasiones resulta difícil su obtención y fabricación de dispositivos debido a los métodos de síntesis, costo, toxicidad de los precursores, complejidad y el uso de equipos sofisticados [1, 2].

En los últimos años la investigación sobre polvos de III-nitruros ha ganado impulso por sus posibles aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes, el tamaño del material y para efectos de confinamiento cuántico en partículas de tamaño nanométrico; Las propiedades de los materiales semiconductores III-nitruros dependen en gran medida de la forma, el tamaño y la dimensión de las partículas [3, 4].

En este trabajo de tesis, se propone la obtención de películas de $Al_xGa_{1-x}N$ depositadas por RF magnetron sputtering primeramente en atmósfera de N_2 y en segundo lugar en atmósfera de N_2/Ar , usando blancos preparados con polvos sintetizados por pirólisis. El primer paso es la obtención de polvos vía pirólisis, esto se desarrolla a partir de un compuesto complejo metalorgánico, utilizando como reactivos nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$), nitrato de galio ($Ga(NO_3)_3$) de ultra alta pureza y carbohidrazida (CH_6N_4O), posteriormente se realiza el proceso de nitruración mediante un recocido en flujo de amoníaco (NH_3) a $1000^\circ C$ durante 1 hora. Una vez sintetizados los polvos de AlGaN, se realizó el proceso de sinterizado a una temperatura de $800^\circ C$ durante una hora en atmosfera de N_2 , en un horno de tres zonas, con el propósito de obtener los blancos con la firmeza necesaria para el depósito por RF magnetron sputtering; posteriormente el blanco se introdujo en el equipo Intercovamex V1, para el depósito de películas de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, AlN y GaN en

sustratos de silicio tipo N, con una orientación (100) así como en sustratos de cuarzo, se utilizó un tamaño de blanco de 2.54 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor. Las condiciones de crecimiento de la película son las siguientes; temperatura ambiente, potencia de 50 W, presión de 15 mTorr, tiempo de depósito de 3 horas, distancia entre sustrato y blanco de 4 cm [5, 6, 7, 8, 9].

Una vez obtenidas las películas mediante RF magnetron sputtering, en atmósfera de N₂ y posteriormente en atmósfera de N₂/Ar, se realizaron las caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas.

Organización de la Tesis

Este trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera:

- Capítulo I **“Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN) y las películas delgadas”**: en este capítulo se dará a conocer el estado del arte de la aleación ternaria Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN) y de las películas delgadas. También se presentan las principales propiedades y características del AlGaN, además se mencionan las principales técnicas para el depósito de películas delgadas.
- Capítulo II **“Técnicas de caracterización”**: en este capítulo se mostrará la base teórica de las técnicas de caracterización a utilizar en este trabajo de tesis, para posteriormente fundamentar los resultados experimentales.
- Capítulo III **“Obtención de Polvos de $Al_xGa_{1-x}N$ y depósito de las películas delgadas por sputtering en atmósfera de N_2 y en atmósfera de N_2/Ar , mediante los blancos preparados de $Al_xGa_{1-x}N$ ”**: en este capítulo se explicará el proceso de obtención de los polvos de GaN, AlN y $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ mediante la ruta de pirólisis; así como el de depósito de películas delgadas sobre sustratos de silicio (Si) y cuarzo, usando blancos de GaN, AlN y $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ fabricados en los laboratorios del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores. Se describirá detalladamente el proceso experimental.
- Capítulo IV **“Resultados”**: se exponen los resultados obtenidos en la parte experimental y de las técnicas de caracterización realizadas a los polvos obtenidos por la ruta de pirólisis y a las películas delgadas de GaN, AlN y $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ obtenidas mediante el depósito por RF magnetron sputtering.
- Capítulo V **“Conclusiones”**

Objetivo General

Depositar y caracterizar películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ obtenidas por RF magnetron sputtering en atmósfera de N_2 y de N_2/Ar , usando blancos preparados con polvos de AlGaN sintetizados por la vía de pirólisis.

Objetivos Particulares

1. Caracterizar y sintetizar polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ por pirólisis, usando nitrato de galio $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$), con una estequiometría de aluminio en $x = 0.6$, una vez obtenidos los polvos serán utilizados para la preparación de blancos para el depósito por RF magnetron sputtering.
2. Depositar películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sobre sustratos de silicio y cuarzo mediante la técnica de RF magnetron sputtering, variando la combinación de gases para generar el plasma entre nitrógeno y nitrógeno más argón.
3. Realizar la caracterización estructural y óptica de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con la estequiometría de aluminio en $x = 0.6$.



Capítulo I

1. Introducción

En este capítulo se dará a conocer el estado del arte de la aleación ternaria nitruro de galio aluminio (AlGaN), así como el de las películas delgadas. También se presentan las más importantes propiedades y características del AlGaN, además se mencionan las principales técnicas para el depósito de películas delgadas.

1.1 Estado del arte del Nitruro de Galio Aluminio (AlGaN) y las películas delgadas

Los semiconductores formados a partir de los metales del grupo 13 y de aniones del grupo 15, denominados semiconductores III-V, han encontrado uso en una gran variedad de tecnologías. Su versatilidad surge de la amplia gama de propiedades ópticas y electrónicas a las que se accede a través de la formación de aleaciones multicomponentes. Estas aleaciones se pueden sintetizar usando las técnicas de crecimiento epitaxial para dispositivos que constan de varios a cientos de capas individuales altamente controladas formadas monolíticamente en una estructura casi libre de defectos [2, 10].

Los semiconductores de nitruro III, nitruro de galio (GaN), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de indio (InN) y aleaciones relacionadas, presentan la ventaja de bandas prohibidas sintonizables directas [0.7 eV (InN) – 3.4 eV (GaN) – 6.2 eV (AlN)] que abarcan desde la región visible hasta la región ultravioleta, con un ancho de banda de transición directa. Los materiales basados en AlGaN poseen bandas de energía de transición directa y una amplia banda prohibida (desde 3.4 eV a 6.2 eV), por lo tanto, se pueden utilizar en emisores y detectores ultravioleta (UV) de alta eficiencia. En las últimas dos décadas, los materiales y dispositivos basados en AlGaN han experimentaron un rápido desarrollo, por citar algunos ejemplos se han producido diodos emisores de luz (LED) basados en AlGaN con una eficiencia

mejorada del 20.3% (a 275 nm); un láser de luz ultravioleta basado en AlGaIn bombeada por un haz de electrones (EB) con una fuente de luz a 238 nm, con una potencia de salida de 100 mW y eficiencia de conversión de potencia (PCE) del 40%; lámpara de LED UV de AlGaIn con multi pozos cuánticos que utilizan bombeo eléctrico a temperatura ambiente con una longitud de onda de 336 nm [11].

El GaN fue sintetizado por Juza y Hahn en 1940, quienes pasaron amoníaco sobre galio caliente. Este método produjo pequeñas agujas y plaquetas, el propósito era estudiar la estructura cristalina y la constante de red del GaN como parte de un estudio sistemático de muchos compuestos [12]. El nitruro de aluminio AlN se sintetizó por primera vez en 1862 haciendo reaccionar aluminio fundido con gas nitrógeno. En los últimos años, el polvo de AlN se sintetiza principalmente a partir de alúmina por nitruración carbotérmica [13].

El AlGaIn como aleación ternaria entre GaN y AlN, tiene una atención especial debido a las propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas que presenta, al inicio los sustratos con crecimiento en bulto no contaban con un buen acople de red, por lo que se tuvieron que desarrollar técnicas de crecimiento hetero epitaxial. El primer informe sobre las propiedades del AlN cristalino en bulto se publicó en 1960 y la película de este material se demostró por primera vez en 1964. Las técnicas originales utilizadas para el crecimiento epitaxial de AlN incluyó Epitaxia en Fase de Vapor de Hidruro (HVPE) y por sputtering reactivo, los sustratos que se utilizaron incluyeron zafiro, Si, SiC y cuarzo. En 1971 el compuesto metalorgánico Trimetilaluminio (TMA) se utilizó por primera vez para preparar AlN por Deposito en Fase Vapor Metal Orgánico (MOCVD). En 1976, mediante corriente continua (DC) se observó por primera vez electroluminiscencia UV en películas de AlN tipo n de baja resistividad, mostrando un amplio rango de emisión que se extiende desde 215 nm hasta el extremo azul del espectro [11].

De acuerdo con S. Strite y H. Morko [14] se muestra que el primer informe de una solución sólida de Ga-Al fue realizado por M. D. Lyutaya y T. S. Bartnitskaya en 1976. Así mismo se reporta que en 1978 Baranov et al., sintetizaron $Al_xGa_{1-x}N$ hasta una concentración de $x = 0.45$ de Al, de acuerdo con las mediciones de intensidades relativas de Rayos-X de Ga y Al, donde notificaron pruebas de la presencia de pequeñas regiones de AlGaIn con una estructura cristalina zinc blenda. También en

1978 fue reportado por Hagen et al. [15]; la medición de la banda de energía prohibida de AlGaN en todo el rango de composición, a través de catodoluminiscencia mostrando una ligera variación en el borde de absorción, como se muestra en la figura 1.

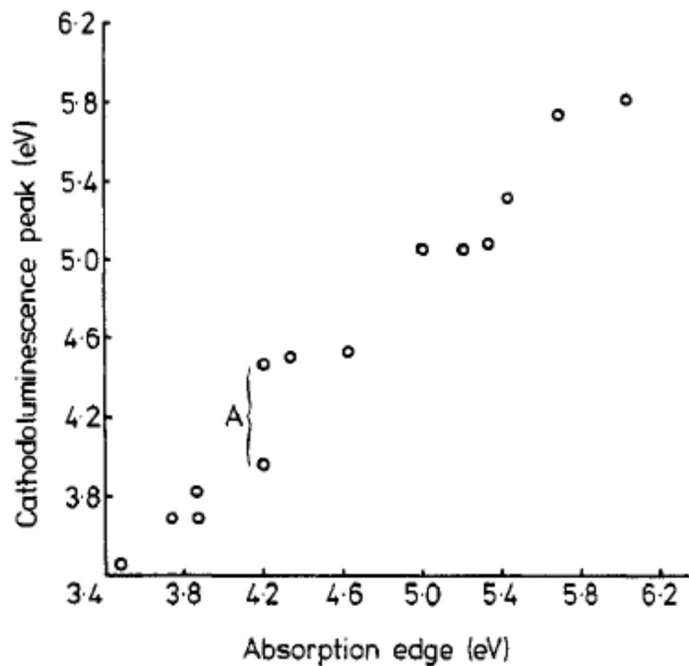


Figura 1: Variación de los picos de catodoluminiscencia de energía máxima en el borde de absorción [15].

En el mismo artículo de S. Strite y H. Morko [14]; nos menciona que entre los trabajos más completos que muestran las propiedades del AlGaN son los de Yoshida et al. en 1982 [15]; donde se reporta el estudio de la variación de la concentración de electrones, movilidad, resistividad, constante de red y la energía de banda en función de la concentración de aluminio en todo el rango de la aleación como se ve en la figura 2 [16].

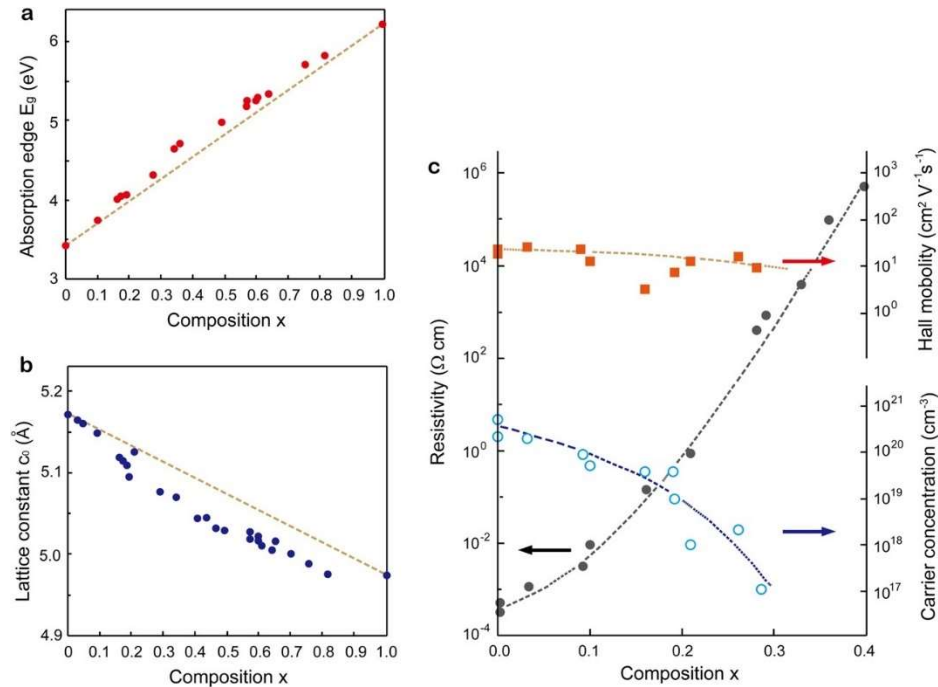


Figura 2: Dependencia Composicional de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; a) Banda prohibida; b) Constante de red; c) Resistividad, concentración de portadores y movilidad de electrones a temperatura ambiente [16].

La tecnología de generación de películas delgadas es a la vez una de las artes más antiguas y una de las ciencias más nuevas. Los profesionales del batido y dorado del oro estaban preocupados por la pureza y el costo del oro, la preparación de la superficie, la uniformidad de las películas aplicadas, la adhesión al sustrato, las reacciones entre los materiales utilizados (oro, mercurio, cobre, bronce, etc.). Dado que su uso se remonta a la antigua edad de los metales, considerando el antiguo oficio de batir el oro, que se practica desde hace al menos cuatro milenios, debido a la gran maleabilidad del oro que permite martillarlos en láminas de extraordinaria delgadez mientras su belleza y resistencia a la degradación química han marcado su uso con fines ornamentales y protectores. Cabe mencionar las láminas de Luxor que datan de la XVIII Dinastía (1567-1320 a. C.) que miden 0,3 micras de espesor, actualmente una lámina de oro se puede batir a máquina hasta 0,1 micras y 0,05 micras. [17].

Los primeros que investigaron en profundidad las propiedades de los III nitruros fueron Maruska y Pankove en los años setenta. Sin embargo, estos programas de investigación fueron abandonados debido a problemas al sintetizar

materiales de alta calidad por heteroepitaxia y por consecuencia lograr el dopaje de tipo-p. El mayor avance se produjo en 1986, cuando Amano et al. lograron obtener películas de GaN de alta calidad en zafiro, utilizando capas de amortiguamiento de AlN. La capa de AlN se depositó a baja temperatura sobre zafiro antes del crecimiento de GaN, para compensar la tensión inducida por el desajuste de la constante de red de la capa entre GaN – sustrato de zafiro. Este mismo grupo informó la baja resistividad de tipo p en 1989, mediante el recocido por haz de electrones de baja energía para activar GaN dopado con Mg. Sin embargo, aún es difícil de conseguir un buen material tipo-p de los III nitruros, siendo las razones principales las energías de ionización de los dopantes aceptores que son relativamente altos en los III nitruros, la baja solubilidad del dopante y la pasivación por hidrógeno [18, 19, 20].

Las películas delgadas son la base de muchas de las tecnologías innovadoras de nuestros días. Procesos completos que van desde la electrónica orgánica hasta la aeroespacial y las industrias de embalaje, dependen mucho de las películas delgadas. En las últimas décadas, la ingeniería de películas delgadas ha pasado de ser una curiosidad de laboratorio a convertirse en una industria multimillonaria en todo el mundo debido a que nuevas tecnologías y técnicas avanzadas de producción se introducen cada año. Una de las más grandes motivaciones es generar películas delgadas innovadoras y nanoestructuradas. En los últimos años han surgido numerosas estrategias novedosas basadas en el magnetron sputtering por ejemplo High-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) que combina procesos de vacío con la implementación de gases precursores complejos o la inclusión de cañones de partículas en el reactor, entre otros factores. En primer lugar, las investigaciones se centraron en los recubrimientos nanoestructurados que aparecen como una de las prioridades en muchas investigaciones de las comunidades científicas y tecnológicas. La creación de materiales inteligentes, materiales funcionales, biomateriales, etc., así como las películas delgadas nanoestructuradas han logrado posicionarse como objetos de alto valor añadido. Varios campos, como la electrónica, los vehículos espaciales, la decoración, etc., dependen en gran medida de los materiales y su funcionalidad. En muchas ocasiones una característica de algún material ha originado el desarrollo de una nueva tecnología [21].

1.2. Propiedades del AlGaN

La radiación ultravioleta es una componente muy importante de la radiación solar, esta se puede dividir en tres bandas, que comprenden la banda UV-A (320–400 nm), la banda UV-B (280–320 nm) y la banda UV-C (100–280 nm). Esta no sólo afecta la supervivencia y el desarrollo continuo de la humanidad, sino que también tiene una variedad de aplicaciones importantes, de las cuales podemos mencionar las siguientes; fuentes de luz de alta resolución, fototerapia, desinfección, esterilización, desodorización, descomposición orgánica, fotocatalisis, detección de gas, diálisis óptica, control de dosis e identificación de agentes biológicos peligrosos, como se puede ver en la figura 3. En los últimos años la aleación ternaria AlGaN ha recibido gran atención debido a las excelentes propiedades optoelectrónicas en la banda UV y ultravioleta profunda (DUV) [11, 22].

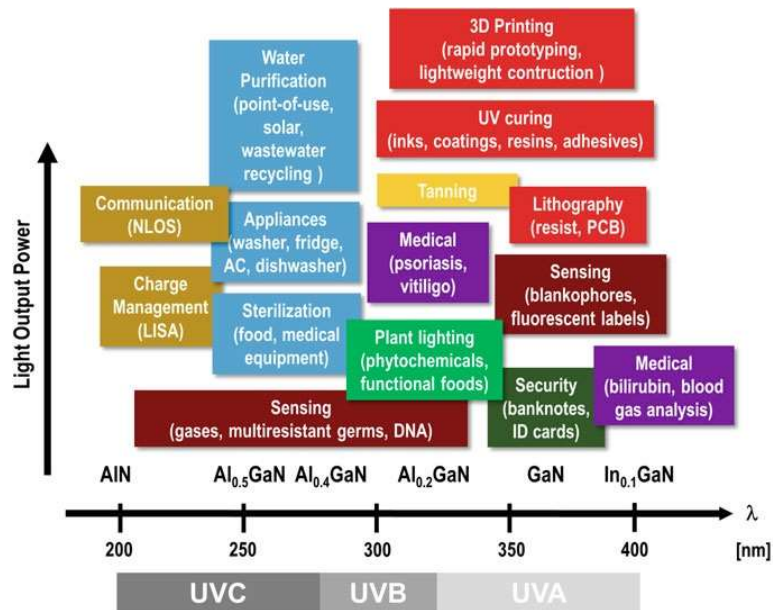


Figura 3: Aplicaciones de dispositivos led's en las regiones ultravioleta [13].

1.2.1. Propiedades químicas

Los semiconductores formados a partir de cationes (metales) del grupo III y de aniones del grupo V de la tabla periódica de los elementos, denominados semiconductores III-V, han encontrado uso en una amplia variedad de tecnologías

como sensores y dispositivos optoelectrónicos, por mencionar algunas. Los materiales binarios, como el GaAs, InAs, InP, GaN, AlSb, etc., cubren una amplia gama de estructuras electrónicas, dado que tienen la ventaja clave de presentar una banda prohibida directa que permite la absorción y emisión eficiente de luz. Como resultado, estos han formado la base de casi todos los dispositivos de película delgada que interactúan con la luz como lo son; láseres de estado sólido, diodos emisores de luz y celdas solares de unión múltiple o en cascada. Algunos compuestos binarios también poseen una masa efectiva del electrón muy baja que los convierte en materiales ideales para el desarrollo de dispositivos de alta velocidad, especialmente para uso en aplicaciones de microondas. También pueden formar fácilmente aleaciones con propiedades personalizadas debido a su similitud química y estructura cristalina común. Hay muchas combinaciones que se pueden usar entre los cationes y los sitios de aniones, por ejemplo, $M_1xM_21-xA_1yA_21-y$ donde $M\#$ representa un catión y $A\#$ representa un anión [1, 23].

Las propiedades de división de un cristal están relacionadas con la disposición atómica y el mapa de densidad de electrones correspondiente. Los átomos del grupo III tienen electrones con una configuración $s^2 p^1$ y el grupo de átomos V tienen electrones en una configuración $s^2 p^3$. Por lo que se puede decir que en promedio contienen cuatro electrones de valencia por átomo disponible para generar un enlace [1, 23].

1.2.1.1 Enlace iónico

Los cristales iónicos son generalmente aislantes transparentes de compuestos inorgánicos, las estructuras cristalinas de algunos cristales iónicos son simples, como NaCl y CsCl, mientras que otros son extremadamente complejos. En el proceso de completar sus electrones en base a la regla del octeto, los elementos del grupo III y los metales del grupo V, ceden sus electrones de los niveles externos de modo que se forman los iones V^+ y III^- cada uno con cuatro electrones de valencia [1, 23].

En este proceso hay cuatro tipos de intercambio de energías involucradas, con el objetivo de generar un enlace iónico. Primero, la energía dada aumenta cuando un átomo del grupo III gana un electrón y se convierte en un ion negativo (anión) debido

a la afinidad electrónica, aumentando la energía del sistema. En segundo lugar, la energía necesaria para quitar un electrón del átomo del grupo V para crear un ion positivo (catión) es simplemente la energía de ionización, que es una energía de valor negativa. Tercero, la fuerza de Coulomb entre los iones de los grupos V⁺ y III⁻ mantiene estos iones juntos, en un cristal iónico de V⁺ III⁻, se produce una disminución de la energía potencial. Por lo tanto, la fuerza de atracción de Coulomb tiene un valor energético positivo. Finalmente, cuando el electrón de las capas externas de los núcleos de iones vecinos comienza a superponerse, se debe considerar una fuerza repulsiva, como resultado del principio de exclusión de Pauli para un sistema cerrado y para evitar el colapso de la red, la energía se considera en término negativo. El equilibrio entre la energía atractiva y repulsiva de los componentes que interactúan electrostáticamente garantiza un cristal con estructura altamente simétrica y volúmenes maximizados. La energía total requerida para separar los átomos en el sólido en átomos neutros aislados y viceversa se denomina energía cohesiva o energía de enlace, E_0 . La energía de ionización del ion positivo y la afinidad electrónica del ion negativo más cercano se cancelan entre sí, como consecuencia la principal contribución a la energía de enlace es la de la energía electrostática, determinada por la fórmula 1.1:

$$E_T(r) \cong E_{Coul}(r) + E_{Rep}(r) \quad (1.1)$$

Donde E_T es la suma de la energía de atracción de Coulomb E_{Coul} y la energía de la fuerza de repulsión E_{Rep} a una distancia de separación r entre los cationes - aniones [1, 23].

En general, el enlace iónico es un enlace no direccional que forma un paquete atómico cerrado que maximiza el número de enlaces por unidad de volumen y minimiza la energía de enlace por unidad de volumen. Debido a la diferencia de tamaño entre los iones, puede formar ya sea una estructura cúbica simple o una estructura cubica centrada en las caras para evitar el contacto anión-anión o catión-catión [1, 23].

1.2.1.2 Enlace covalente

Los átomos en una molécula o sólido pueden "compartir" sus electrones para formar un enlace covalente. El ejemplo más simple es la molécula N_2 . El átomo de nitrógeno tiene una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p^3$. La capa 2p necesita seis electrones de valencia para llenar su órbita más externa, esto se puede lograr compartiendo seis electrones (tres de cada átomo) entre dos átomos de nitrógeno como se muestra en la figura 4. Estos electrones compartidos orbitan los dos átomos de nitrógeno, pasando el mismo tiempo con cada uno. Por lo tanto, no pertenecen específicamente a un determinado átomo de nitrógeno, pero son compartidos por ambos. Estos electrones compartidos 'enlazan' dos átomos de nitrógeno en una molécula de nitrógeno [1, 23].

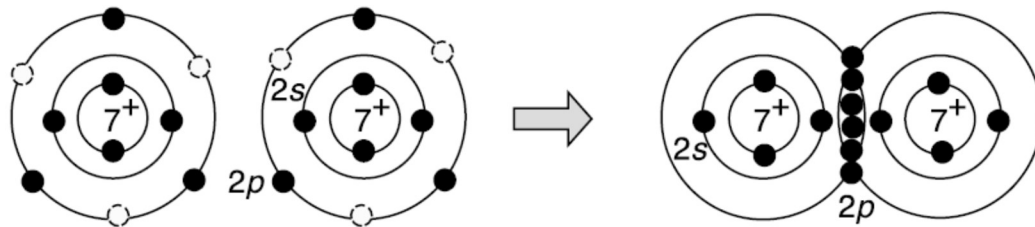


Figura 4: Esquema de la formación de un enlace covalente en una molécula de nitrógeno, los círculos de líneas punteadas representan los electrones que se necesitan para completar el orbital [1].

El orbital molecular correspondiente al nivel más alto de energía es el estado de antienlace. El estado de enlace es cuando el electrón ocupa el orbital de enlace más bajo, lo que da lugar a una reducción en la energía total, esta reducción de energía corresponde a la energía de enlace de tipo covalente [1, 23].

Cuando se forman los enlaces covalentes, los electrones acumulados entre los núcleos dan como resultado el solapamiento de funciones de onda, los cuales forman un enlace fuerte, si hay un máximo de solapamiento de funciones de onda [1].

Al compartirse un par de electrones, se forma un solo enlace covalente denominado enlace sencillo, en muchas moléculas, los átomos completan un octeto compartiendo más de un par de electrones, cuando se comparten dos pares de electrones se denomina un doble enlace. En un triple enlace, se comparten tres pares de electrones, como en la molécula del N_2 , como se muestra en la figura 5 [24].

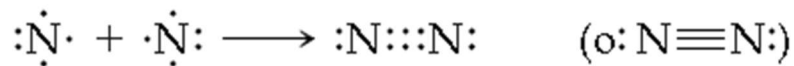


Figura 5: Triple enlace de la molécula de Nitrógeno.

Se ha comprobado que la distancia media entre dos átomos de nitrógeno enlazados varía según el número de pares de electrones compartidos, dando como regla general que la distancia entre los átomos enlazados disminuye al aumentar el número de pares de electrones compartidos, como se muestra en la figura 6 [24]:

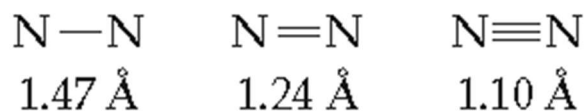


Figura 6: Distancias entre átomos de acuerdo con el número de enlaces covalentes.

La forma global de una molécula está determinada por sus ángulos de enlace que junto con las longitudes de los enlaces definen con exactitud el tamaño y la forma de la molécula. El estudio de las formas de las moléculas inicia con las moléculas (e iones) que tienen un solo átomo central unido a dos o más átomos del mismo tipo, estas tienen la fórmula general AB_n , donde el átomo central A está unido a n átomos de B. Las formas que las moléculas AB_n pueden adoptar dependen del valor de n . Para un valor dado de n , sólo se observan unas pocas formas generales. En el caso de este trabajo las formas de interés son las de las moléculas AB_2 y AB_3 que se presentan en la figura 7 [24]:

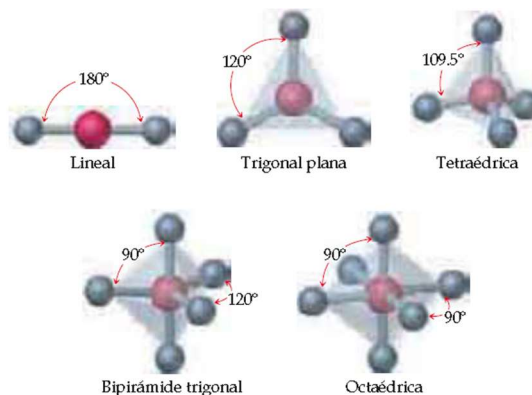


Figura 7: Geometrías fundamentales en las que se basa la forma molecular de las moléculas AB_n [24].

Un par enlazante de electrones define una región en la que es más probable encontrar a los electrones y a esta región la llamaremos dominio de electrones, asimismo, un par no enlazante (o par solitario) de electrones define un dominio de electrones que está situado principalmente en un átomo. En general, entonces, un dominio de electrones consiste en un par no enlazante, un enlace sencillo o un enlace múltiple. Dado que los dominios de electrones tienen carga negativa, se repelen entre sí; por lo tanto, tratarán de acomodarse lo más alejados posible entre sí. El mejor acomodo de un número dado de dominios de electrones es el que minimiza las repulsiones entre ellos. Es por esta razón que dos dominios de electrones se acomodan linealmente, tres dominios se acomodan en forma trigonal plana, y cuatro se disponen tetraédricamente como se muestra en la figura 7. La forma de las moléculas o iones AB_n depende del número de dominio de electrones que rodea al átomo central A [24].

En los materiales III – V, las moléculas tienen una hibridación sp^3 , un orbital s se mezcla con los tres orbitales p de la misma subcapa, por ejemplo, veamos la hibridación sp^3 del GaAs, en la tabla 1 vemos los datos básicos de cada elemento.

Elemento	Núm. Atómico	Configuración Electrónica
Ga	31	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$
As	33	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$

Tabla 1: Información básica del Ga y del As.

Donde el arsénico “dona” un electrón al galio, lo que genera que el orbital s y el p realicen una hibridación dando como consecuencia la configuración de la tabla 2.

Elemento	Orbitales hibridación	Regla del Octeto
Ga	$4s^2 4p^1$	$(4s^1 4p^3) -$
As	$4s^2 4p^3$	$(4s^1 4p^3) +$

Tabla 2: Nueva configuración electrónica debida a la hibridación.

Esta configuración se representa de la siguiente manera:

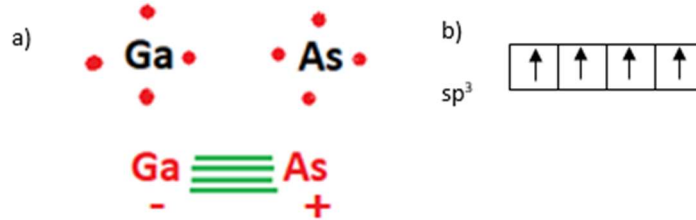


Figura 8: a) Representación de la estructura de Lewis de la hibridación sp^3 del GaAs. b) Representación de la configuración electrónica de la hibridación sp^3 del GaAs.

De acuerdo con las geometrías moleculares de los dominios electrónicos que se forman en la hibridación, se observa en las figuras 9, 10 y 11; la formación de la molécula correspondiente a un tetraedro, que es la estructura de los materiales semiconductores III-V, en este ejemplo el GaAs.

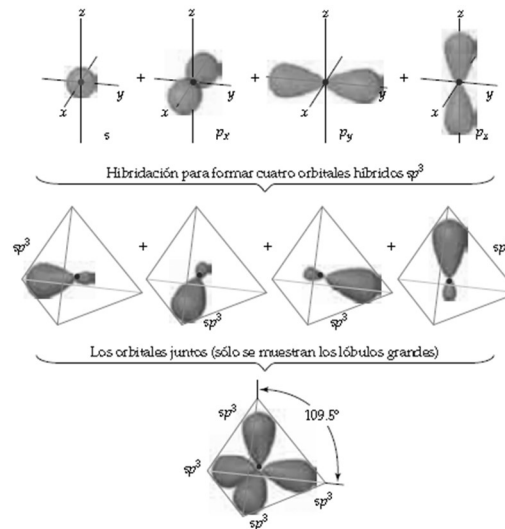


Figura 9: Proceso de formación de la molécula de acuerdo con la hibridación sp^3 [24].

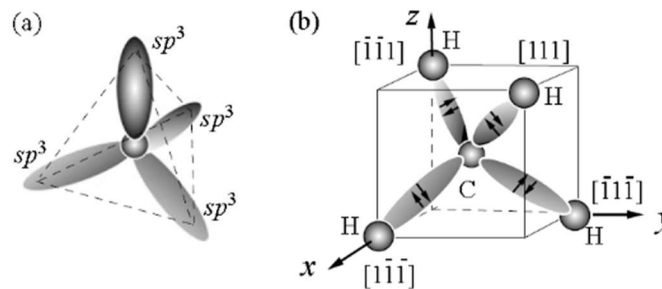


Figura 10: a) El conjunto de cuatro orbitales sp^3 forma un tetraedro, cada orbital sp^3 contiene un gran lóbulo y un lóbulo pequeño. Los lóbulos grandes apuntan a las esquinas del tetraedro y se usan para compartir electrones en los enlaces covalentes. b) Los orbitales híbridos sp^3 del carbono en una molécula de CH_4 , cada uno tiene una distribución de electrones dirigida hacia una de las cuatro esquinas alternadas del cubo [1].

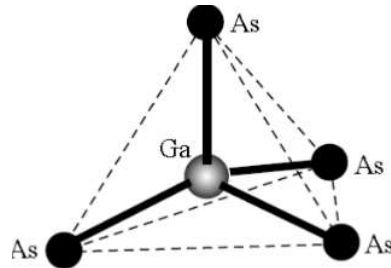


Figura 11: Estructura de la molécula de GaAs [1].

1.2.2. Estructura cristalina

Los semiconductores tienen todos sus átomos dispuestos en un patrón regular en tres dimensiones (3D), éstos se denominan cristales, y el arreglo de los átomos forma una estructura cristalina, el bloque básico de construcción 3D se identifica como celda unitaria, esta puede verse como un paralelepípedo definido por tres longitudes a , b , y c y tres ángulos α , β y γ como se muestra en la figura 12. Cambiando las longitudes y ángulos del paralelepípedo, se puede asegurar llenar todo el espacio, construyendo un número de estructuras cristalinas [1].

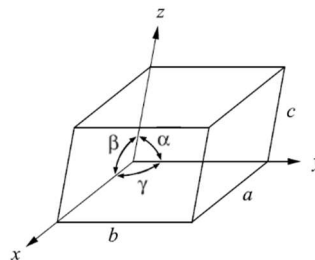


Figura 12: Identificación de los ejes, dimensiones y ángulos para una celda unitaria general [1].

Cambiando las longitudes y los ángulos se pueden clasificar en 7 estructuras básicas [1]; listadas en la tabla 3:

Sistema	Celda Unitaria	Redes de Bravais
Cubica	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (primitiva), I (centrada en el cuerpo), F (centrada en las caras)
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P (romboédrica)
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C (centrada en la

		base)
Monoclínica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P, C
Trigonal	$a = b = c, 120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P (romboédrica)
Triclínica	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

Tabla 3: Estructuras cristalográficas básicas [1].

Estas estructuras básicas son modificadas adicionalmente por cuatro celdas unitarias 3D diferentes como se muestra en la figura 13: (a) La celda unitaria primitiva (símbolo P) tiene un punto de red en cada esquina y forma un volumen mínimo. (b) Centrado en el cuerpo, la celda unitaria (símbolo I) tiene un punto de red en cada esquina y uno en el centro de la celda. (c) Centrada en la cara (símbolo F) tiene un punto de red en cada esquina y uno en el centro de cada cara. (d) Centrada en la base (símbolo A, B o C) tiene un punto de red en cada esquina y un par de caras opuestas. Al combinar estos cuatro tipos de red con siete posibles formas de celda unitaria, se producen 14 redes de Bravais [1].

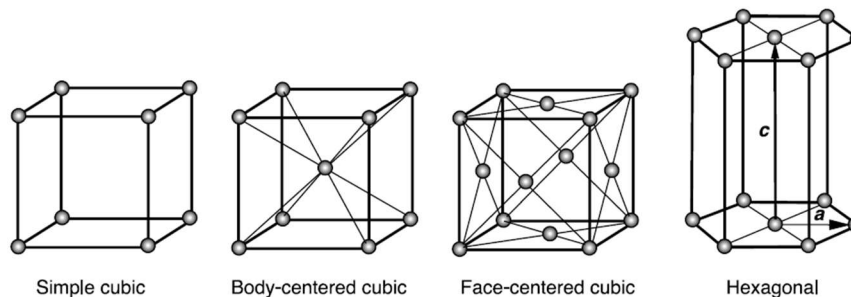


Figura 13: Las 4 redes de Bravais básicas más importantes para los materiales semiconductores; la cubica centrada en las caras y la hexagonal son particularmente importantes en la física de semiconductores [1].

La aleación ternaria AlGaN tiene una estructura cristalina hexagonal wurtzita que es la estructura termodinámicamente más estable puesto que son sólidos parcialmente iónicos debido a las grandes diferencias en la electronegatividad de los cationes del grupo III y el anión de nitrógeno. También podemos obtener AlGaN con una estructura cristalina cúbica (zincblenda), siendo termodinámicamente metaestable. El arreglo atómico del vecino más cercano es el mismo para las estructuras de zincblenda y wurtzita, pero diferente para el segundo vecino más cercano, en ambas estructuras los enlaces son de naturaleza covalente con una cierta fracción de ionicidad. Para los cristales zincblenda, la fuerza repulsiva electrón

- electrón domina el mecanismo de formación de enlaces. El segundo vecino más cercano también se organiza optimizando las fuerzas repulsivas entre átomos, ambas estructuras se basan en la estructura atómica tetraédrica, donde el átomo del catión Al o Ga está rodeado por cuatro átomos aniónicos de N. En la figura 14, se puede observar la diferencia principal entre la estructura hexagonal y la estructura cúbica que es el orden de apilamiento de los planos diatómicos compactos. En la estructura wurtzita se tiene un orden de apilamiento AaBbAa... a lo largo del plano (0001), mientras que la estructura zincblenda tiene un orden de apilamiento AaBbCcAa... a lo largo del plano (111). Las esferas grises y negras indican los átomos de catión y anión en ese orden, mientras que los enlaces se indican con una línea continua. A, B, C (a, b, c) representan los átomos de catión y anión respectivamente, además de indicar su posición y mostrar la diferencia en la secuencia de apilamiento entre las dos estructuras.

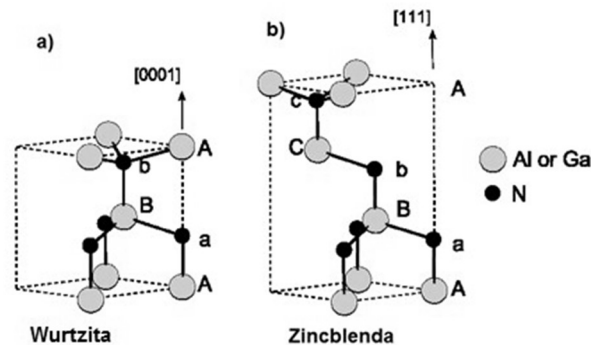


Figura 14: Estructura cristalina y secuencia de apilamiento. (a) Wurtzita, (b) zincblenda. Las letras mayúsculas corresponden a los átomos del grupo III (Ga o Al) y las letras minúsculas a los átomos de Nitrógeno [25].

En la celda unitaria de la estructura hexagonal wurtzita están coordinados las moléculas en forma tetraédrica con una base de cuatro átomos, dos átomos del grupo III (Ga y Al) y dos átomos de Nitrógeno como se muestra en la figura 15 a). Se muestra el tetraedro que construye la estructura cristalina y los ángulos característicos α y β . Cada átomo de la estructura se puede observar en el centro de un tetraedro con sus cuatro vecinos atómicos más cercanos del otro grupo en las cuatro esquinas del tetraedro. La estructura wurtzita se caracteriza por sus constantes de red a , c y el parámetro interno u definido como la distancia de enlace entre los átomos del catión y el anión dividido por la constante de red c . La estructura wurtzita presenta dos subredes hexagonales compactas (HCP) interpenetradas, una

red de átomos del grupo III (Ga, Al) y la otra red de átomos de Nitrógeno. Cada red se desplaza desde la otra a lo largo del eje c, idealmente por 3/8 de la altura de la celda ($3/8 c$), relacionado con el parámetro u, como se muestra en la figura 15 b) [1, 25].

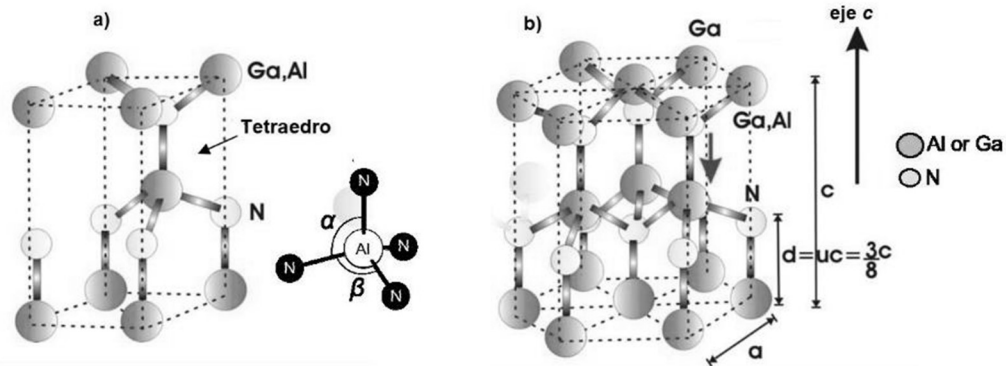


Figura 15: a) Celda unitaria de la estructura wurtzita de Ga, Al / N, b) Estructura wurtzita de AlGaN [25].

La ionización en un compuesto es la diferencia en la electronegatividad de los elementos que la constituyen de acuerdo con Linus Pauling. La electronegatividad de un elemento representa la fuerza de un átomo para atraer un electrón hacia sí mismo, por lo tanto, la diferencia de electronegatividad está bien correlacionada con la ionización de un compuesto, para cristales puramente covalentes como Si y Ge, la fuerza de ionización es igual a 0, mientras que para los semiconductores compuestos III-V, los valores teóricos de ionización junto con sus estructuras cristalinas se enumeran en la tabla 4. Es importante notar que los compuestos con gran valor de ionización ≥ 0.45 , por ejemplo, compuestos de nitruro III, tienden a cristalizar en estructura wurtzita en lugar de estructura cristalina zincblenda [1].

III-V	Estructura	Ionización	III-V	Estructura	Ionización	III-V	Estructura	Ionización
AlN	W	0.449	GaN	W	0.500	InN	W	0.578
AlP	ZB	0.307	GaP	ZB	0.374	InP	ZB	0.421
AlAs	ZB	0.274	GaAs	ZB	0.310	InAs	ZB	0.357
AlSb	ZB	0.426	GaSb	ZB	0.261	InSb	ZB	0.321

Tabla 4: Estructura cristalina e ionización para materiales semiconductores III-V. (W = wurtzita; ZB = Zincblenda) [1].

1.2.3. Energía de banda prohibida

La aleación ternaria AlGa_N forma un sistema continuo con un amplio rango de banda prohibida y un cambio pequeño en la constante de red. El análisis composicional del AlGa_N permite conocer la variación de los parámetros de red que siguen la ley de Vegard, ejemplificada en las ecuaciones 1.2 y 1.3 [1, 25]:

$$a_{Al(x)Ga(1-x)N} = [(3.189 \pm 0.002) - (0.086 \pm 0.004)x] \text{Å} \quad (1.2)$$

$$c_{Al(x)Ga(1-x)N} = [(5.188 \pm 0.003) - (0.208 \pm 0.005)x] \text{Å} \quad (1.3)$$

Las longitudes del enlace exhiben un comportamiento no lineal, desviándose de la virtual aproximación de cristal. En específico, las longitudes de enlace del vecino más cercano no son tan dependientes de la composición como se espera, la dependencia compositiva de la banda prohibida principal de Al_xGa_{1-x}N se puede calcular a partir de la siguiente expresión empírica (ecuación 1.4), puesto que el parámetro de inclinación **b** (bowing) es bien conocido y representa la magnitud de la correlación de segundo orden para la dependencia lineal [1, 25].

$$E_g(x) = xE_g(\text{AlN}) + (1 - x)E_g(\text{GaN}) - b x(1 - x) \quad (1.4)$$

Donde $E_g(\text{GaN}) = 3.4 \text{ eV}$, $E_g(\text{AlN}) = 6.2 \text{ eV}$, **x** es la fracción molar de AlN, y **b** es el parámetro de inclinación. Hay variaciones en el valor del parámetro de inclinación debido a dificultades para mantener la calidad, particularmente alrededor de la composición molar 50:50, y de los procedimientos experimentales empleados. Esta variación oscila entre -0,8 eV (inclinación hacia arriba) a +2.6 eV (inclinación hacia abajo) [1, 25].

La banda de energía prohibida (E_g) determina las propiedades ópticas y de transporte, así como otros fenómenos. Como se observa en la figura 16, las aleaciones ternarias AlGa_N, InGa_N e InAlN el cambio de la energía de banda prohibida con la composición se puede describir mediante la interpolación lineal con la inclusión del parámetro de inclinación **b**. [1, 25].

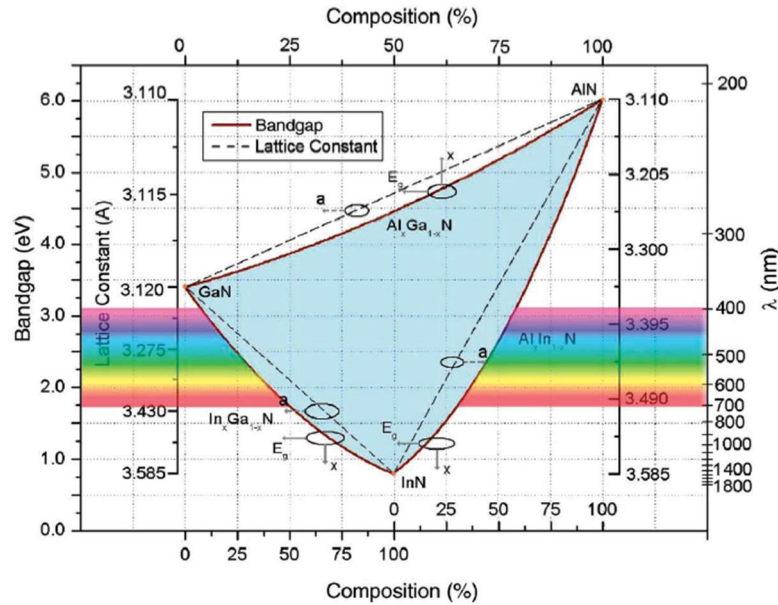


Figura 16: Banda prohibida contra el parámetro de red para AlGaInN utilizando parámetros de inclinación en el orden de 1, 1,43 y 3,1 eV, y valores de banda prohibida de 6 eV para AlN , 3,4 eV para GaN y 0,8 eV para InN , Las constantes de red utilizadas para el binario AlN , GaN , e InN son 3.11, 3.199 y 3.585Å [25].

El $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es uno de los sistemas de aleación con un ancho de banda directo sintonizable en la región del ultravioleta (UV). En las últimas décadas, esta aleación ternaria ha sido un área de investigación en el campo de los dispositivos optoelectrónicos (principalmente emisores y detectores).

La energía E_g del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ varía en la región UV al modificar la fracción atómica en el sólido de la solución, el intervalo de banda prohibida puede variar de 3.4 eV para el GaN y 6.2 eV para el AlN [1, 25]. La figura 17 resume las constantes de red a lo largo de la dirección [100], las brechas de banda prohibida y los ajustes para ambas constantes de red y banda prohibida utilizando la ley de Vegard, para la fase hexagonal (h-phase) y para la fase cubica (c-phase). La aleación de AlGaIn tienen una relación lineal entre las constantes de red y las fracciones molares de Al, la constante b y los parámetros de las aleaciones de AlGaIn en h-phase y c-phase se extraen como 0.006 y -0.007 , respectivamente, Dado que los defectos y la polarización piezoeléctrica de los III-nitruros depende en gran medida del desajuste de la red entre dos sustratos, es esencial estimar el desajuste de la red entre el potencial de los pozos cuánticos de los materiales y el GaN [26].

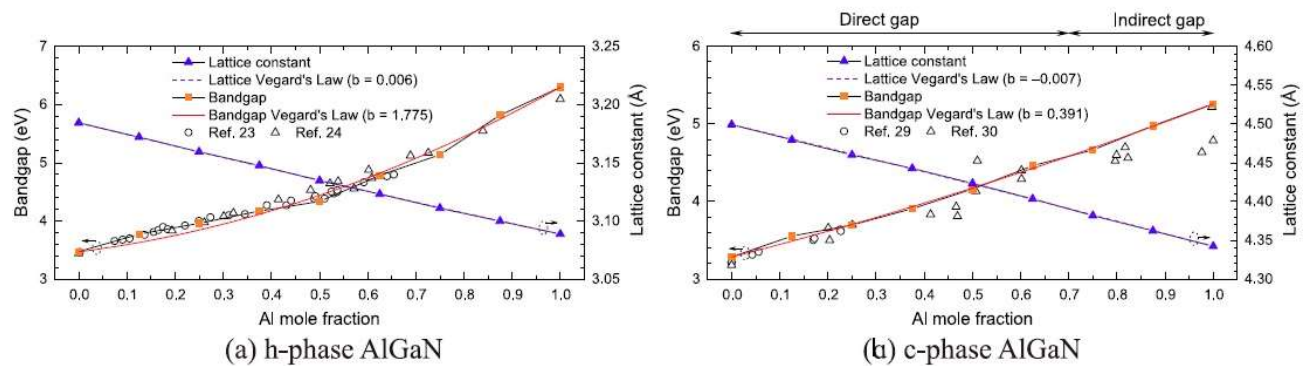


Figura 17: Constantes de red, parámetros de bowing, banda prohibida y parámetros de bowing de intervalo de banda prohibida de h-phase (a) AlGaIn, c-phase (b) AlGaIn, banda prohibida directa-indirecta relacionado con la fracción molar de Al [26].

1.2.4. Propiedades ópticas

Las ventajas del sistema de materiales de los III - Nitruros se derivan de una alta fuerza mecánica debido a su forma molecular como consecuencia de la hibridación que presentan, así como el bandgap sintonizable en el rango de longitud de onda de 200–600 nm. Adicionalmente, a diferencia de muchos semiconductores de banda prohibida baja, estos materiales se pueden utilizar para electrónica de alta temperatura/potencia. Las principales desventajas son la falta de un material de sustrato adecuado y los estrictos requisitos de crecimiento de cristales [1, 27].

Dada la necesidad de fotodetectores ultravioleta fiables que respondan a la luz ultravioleta (UV) en el rango de longitud de onda de 200 a 400 nm, han surgido aleaciones de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como el sistema de material más adecuado, ya que al usarse $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se gana una alta afinidad a la luz ultravioleta, sin interferencia de radiación visible e infrarroja. Estos dispositivos se pueden utilizar en comunicaciones espacio-espacio, sensores de alerta temprana de amenaza de misiles, en química detección/análisis de reactivos, detección y monitorización de llamas, monitoreo de exposición UV y astronomía ultravioleta [1, 27].

Las propiedades ópticas de un semiconductor están relacionadas con efectos de transiciones intrínsecas y extrínsecas. Las transiciones intrínsecas son transiciones banda-banda, incluyendo efectos de excitón, pero también están relacionados con los procesos de absorción fonón-portador. Las propiedades extrínsecas están relacionadas con los dopantes o defectos, los cuales generalmente

crean estados electrónicos discretos en la banda de energía prohibida, y por lo tanto influyen tanto en la absorción óptica como en los procesos de emisión [27, 25].

Los semiconductores de banda ancha GaN y AlN se han investigado como materiales de dispositivos ópticos en la longitud de onda corta de la región espectral visible y ultravioleta, principalmente como diodos de luz UV (LED) con alto potencial bactericida, diodos láser (región UV 210 a 350 nm) y detectores de ultravioleta [11, 25].

Los coeficientes de absorción ópticos en la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para diferentes composiciones de aluminio, depende linealmente de la energía del fonón, debiendo ser mayor o igual al valor de la banda de energía prohibida del AlGaIn y los valores de los coeficientes de absorción son de aproximadamente 10^4 cm^{-1} , lo cual indica la aleación AlGaIn es un material semiconductor de ancho de banda directa [4].

En la figura 18 se muestra el diagrama de bandas de energía prohibida directa para la estructura wurtzita del ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, para diferentes composiciones de aluminio, donde se observa para todos los casos la banda de energía prohibida directa sobre el punto Γ [28].

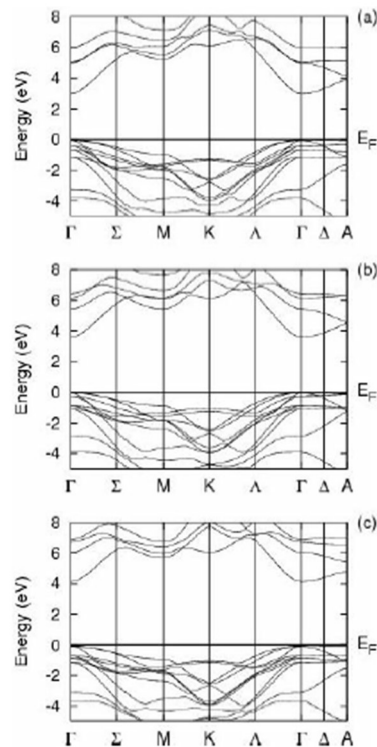


Figura 18: Cálculo de la Estructura de Bandas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, utilizando la aproximación EV93 con parámetros de red obtenidos de los resultados experimentales. (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ y (c) $x = 0.75$ [28].

El umbral para la absorción de los fotones y la emisión excitónica del AlGa_xN se encuentran dentro de los temas más importantes y fundamentales. Yoshida et al en 1982 [29]; reportaron la banda de energía prohibida óptica a través de las propiedades de catodoluminiscencia (CL) de Al_xGa_{1-x}N wurtzita en todo un rango de composición, mostrando un pico estrecho e intenso en la región del UV desplazándose hacia altas energías en función de la composición como se puede observar en la figura 19.

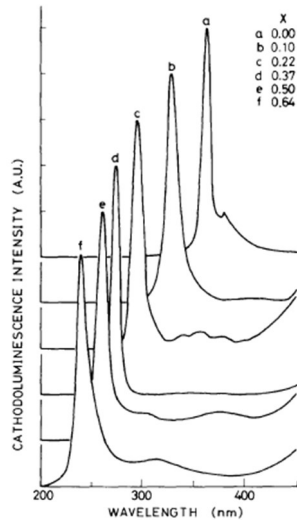


Figura 19: Espectros de catodoluminiscencia de las películas Al_xGa_{1-x}N de varias composiciones de x en la región espectral ultravioleta (77 K) [29].

También se reporta un pico ancho en la región visible, que cambia con la composición de x como se ve en la figura 20, estos picos los relaciona con los niveles profundos causados por las vacancias de N y/o las impurezas de O.

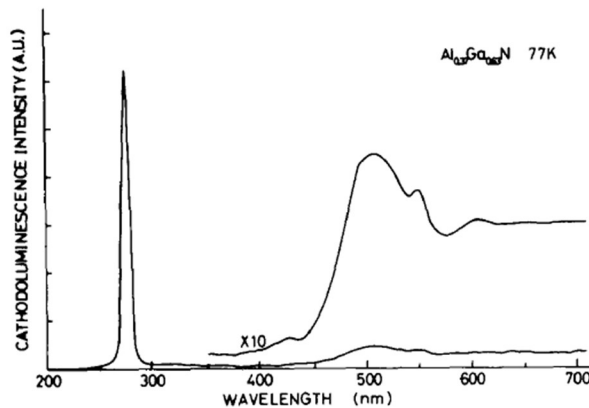


Figura 20: Espectro de catodoluminiscencia de la película de Al_xGa_{1-x}N (x = 0.37) a 77 K [29].

Akasaki y Amano en 1992, reportaron por primera vez utilizar películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como capas que limitan electrones y/o huecos en dispositivos emisores de luz. En donde los procesos de recombinación excitónica son muy sensibles a los efectos extrínsecos como las impurezas, los defectos y la tensión. En la reseña de Akasaki y Amano mencionan que Khan et al, reportaron sobre la dependencia de la composición de la energía de los excitones unidos al donante de AlGa_xN sin dopar, con fracción molar de AlN hasta 0.4, por fotoluminiscencia. La concentración de electrones a temperatura ambiente fue de aproximadamente 10^{17} cm^{-3} y el parámetro **b**(bowing) de esta banda de energía prohibida excitónica fue de +0.98 eV.

Rafael García et al [30]; reportó luminiscencia en la región del espectro visible (380 nm a 432 nm) obtenida por catodoluminiscencia de polvos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$), donde todas las muestras presentan una emisión dominante debido al par donante – aceptor como se ve en la figura 21 a). La posición del pico del par donante - aceptor muestra una variación no monotónica con el contenido de Al, posiblemente debido a impurezas como el oxígeno y el carbono, además de observar que la intensidad del par donante - aceptor primero disminuye continuamente al aumentar el contenido de Al hasta $x = 0.50$, y luego aumenta como se muestra en la figura 21 b).

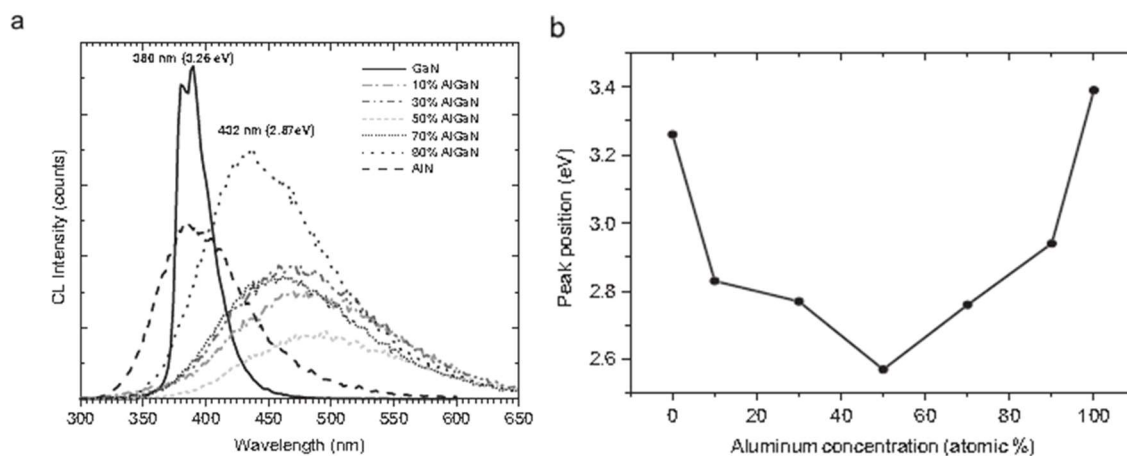


Figura 21: (a) Espectros de catodoluminiscencia de polvos de AlGa_xN a una temperatura de 10K. (b) Relación entre la posición del pico del par donante-aceptor y la fracción molar de aluminio en la aleación AlGa_xN [30].

1.2.5. Técnicas principales de crecimiento de películas delgadas de AlGa_xN

Los III-nitruros se pueden crecer tanto homoepitaxial como heteroepitaxialmente. Homoepitaxia significa que el sustrato es el mismo material

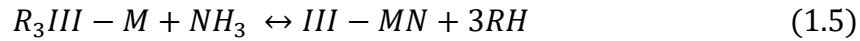
que el material crecido, mientras que, en la heteroepitaxia, el sustrato y el material crecido son diferentes. La heteroepitaxia se usa comúnmente para el crecimiento de los III – nitruros debido a las dificultades para lograr sustratos de nitruros del grupo III a granel. La falta de sustratos nativos representa un problema importante para el crecimiento de películas de III - nitruros, lo que resulta en una alta densidad de dislocaciones inducidas por el desajuste de red entre la película y el sustrato. Las dislocaciones actúan como centros no radiativos, disminuyendo la eficiencia de la luminiscencia y provocando la degradación de los dispositivos optoelectrónicos [31].

La aleación ternaria AlGaN es una combinación de las aleaciones de AlN y GaN tienen banda prohibida directa y sintonizable (3.11 eV- 6.2 eV), alto campo de ruptura y alto voltaje de ruptura, parámetros adecuados para la fabricación de electrónica de potencia. La alta calidad del crecimiento de III-nitruros requiere temperaturas altas dado que los procesos superan los 900 °C, como Deposito Químico Metalorgánico en Fase Vapor (MOCVD), otra técnica que también se ha utilizado es la Epitaxia de Haz Molecular (MBE). Recientemente para el crecimiento de AlGaN rico en Al se utilizó Deposito Térmico de Capas Atómicas con una temperatura de 342°C. Sin embargo, en 2019 lograron con éxito depositar AlGaN con alta cristalinidad utilizando la técnica de sputtering con un tiempo de depósito de 5 horas a 400 °C. La técnica de Sputtering tiene muchas ventajas que pueden mejorar la calidad de películas delgadas, por mencionar algunas de ellas se tienen que suelen tener una alta adherencia, absorción y las películas son más homogéneas. Adicionalmente el tamaño de grano de las películas delgadas es mucho más pequeño y la rugosidad de la superficie es más suave en comparación con otras técnicas [32, 33].

1.2.5.1 Depósito Químico Metalorgánico en Fase Vapor (MOCVD)

MOCVD es una técnica donde el crecimiento tiene lugar en condiciones de equilibrio termodinámico mediante reacciones químicas. Las moléculas del precursor metalorgánico son transportadas por un gas a una cámara de reacción. El precursor exhibe una volatilidad y reactividad para descomponerse térmicamente. Los precursores utilizados para el crecimiento de los III-nitruros son: trimetilgalio(TMGa),

trietilgalio(TEGa), trimetilaluminio(TMAI) y trimetilindio(TMIn), mientras que el amoníaco se utiliza como precursor de nitrógeno. La reacción general que tiene lugar puede ser descrita por la ecuación 1.5 [34]:



Donde R es el radical orgánico y III-M es el metal del grupo III [34]. El proceso de crecimiento tiene lugar en cuatro pasos: entrada de gas, pirólisis, difusión y reacción superficial. Los subproductos resultantes se bombean con los gases portadores, como se ilustra en la figura 22. Los precursores utilizados y los gases residuales resultantes pueden tener un impacto negativo para la salud humana y el medio ambiente. Para hacer frente a esto, hay disponible una variedad de sistemas de escape, como sistemas de depuración (que capturan, aíslan y convierten los contaminantes antes de liberarlos al medio ambiente) y cámaras de combustión (donde los gases que no reaccionan se craquean y oxidan a altas temperaturas) [35, 33].

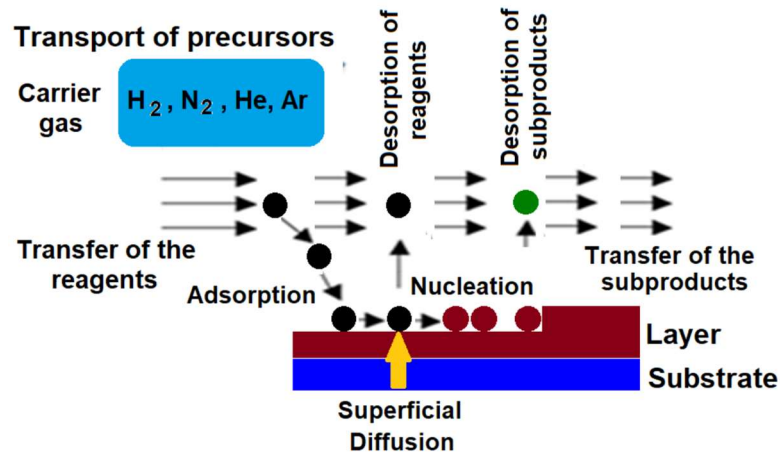


Figura 22: Proceso de crecimiento en un proceso MOCVD [33].

1.2.5.2 Epitaxia de Haz Molecular (MBE)

MBE es un método de crecimiento no equilibrado que utiliza celdas de efusión Knudsen o evaporadores de haz de electrones para calentar y evaporar/sublimar el material precursor en condiciones de UVH. Para el crecimiento de los

semiconductores III - nitruros, el compuesto se forma a través de la reacción entre el metal del grupo III y el nitrógeno en la superficie del sustrato. En este caso, la reacción es impulsada cinéticamente por los procesos superficiales y no es una reacción que tenga lugar en equilibrio termodinámico a diferencia de MOCVD. Las tasas de crecimiento resultantes son relativamente bajas en comparación con MOCVD [36, 33]. En la figura 23 se muestra el sistema MBE.

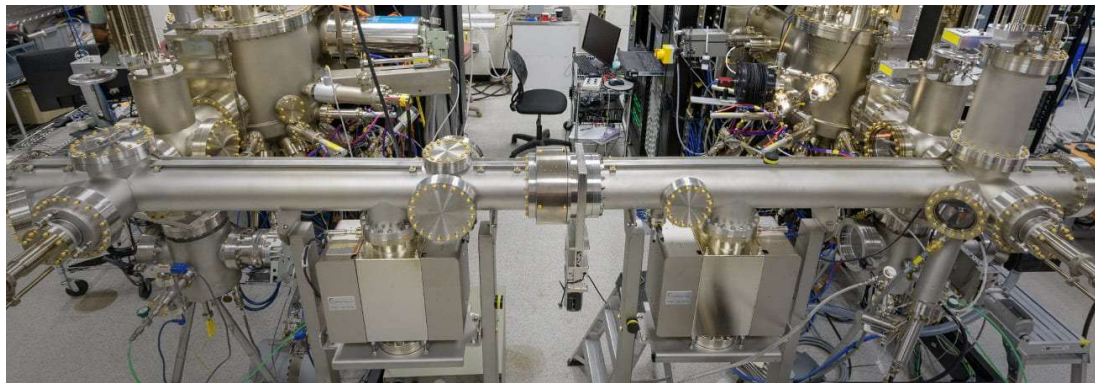


Figura 23: Sistema MBE de la Universidad de Delaware, USA [33].

1.2.5.3 Magnetron Sputtering

La técnica de sputtering (erosión catódica) es un depósito físico de vapor, que tiene lugar en un entorno de vacío, y consiste en expulsar átomos de un material objetivo (target) bombardeándolo con iones de alta energía y condensando estos átomos expulsados en un sustrato. El plasma se genera introduciendo un gas de trabajo en la cámara de vacío y aplicando un potencial negativo en el objetivo. La energía transferida a los átomos objetivo por los iones positivos en colisión se describe en la ecuación 1.6:

$$\Lambda = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)} \quad (1.6)$$

Donde Λ es la energía transferida, M_i y M_t son la masa del ion incidente y del átomo del objetivo, respectivamente [37].

La interacción entre los iones bombardeados y el material objetivo genera no solo átomos pulverizados, sino también electrones secundarios que son importantes para mantener el plasma. Magnetron sputtering permite el crecimiento de películas

monocristalinas de alta calidad incluso a temperatura ambiente, así mismo el proceso de ionización se mejora mediante el uso de un campo magnético. El sputtering reactivo es cuando se introduce un gas reactivo, como oxígeno o nitrógeno, en la cámara de pulverización catódica. Las partículas pulverizadas pueden sufrir una reacción química con las partículas de gas reactivo antes de condensarse en el sustrato y sobre la superficie del sustrato. Por lo tanto, el material depositado puede ser un compuesto diferente del blanco de material metálico. El gas químicamente reactivo puede reaccionar no solo con los átomos expulsados del blanco, sino también con la superficie de este. A este fenómeno se le denomina envenenamiento del blanco y puede provocar inestabilidad en el proceso [38].

La técnica de magnetron sputtering se ha desarrollado rápidamente convirtiéndose en uno de los principales procesos de depósito para obtener una amplia gama de recubrimientos de importancia industrial, entre las aplicaciones incluyen: recubrimientos duros, recubrimientos resistentes al desgaste, de baja fricción, resistentes a la corrosión, decorativos y con propiedades ópticas o eléctricas especiales. Un paso importante estuvo representado por la introducción de magnetrones equilibrados a principios de la década de 1970. Sin embargo, las limitaciones de este proceso se superaron realmente con el desarrollo del magnetron desequilibrado a finales de la década de 1980 [39].

Dependiendo de la configuración del campo magnético se pueden definir tres tipos de magnetrones, como se observa en la figura 24:

- Magnetron equilibrado (los polos central y exterior tienen la misma fuerza).
- Magnetron desequilibrado tipo I (el polo central es más fuerte que el polo exterior)
- Magnetron desequilibrado tipo II (el polo exterior es más fuerte que el polo interior).

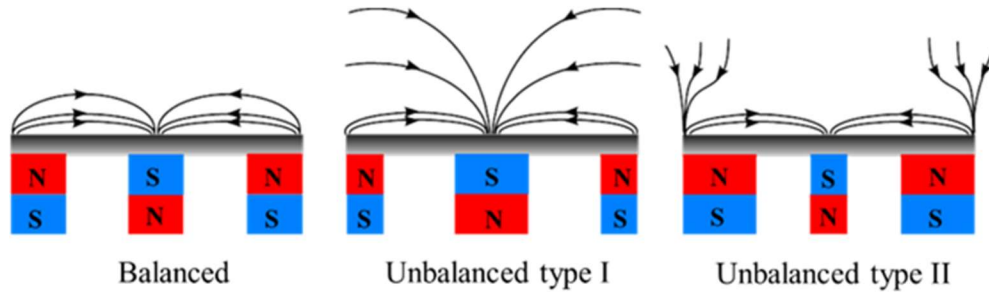


Figura 24: Esquema de los diferentes tipos de magnetrón y su configuración magnética [39].

Los imanes más fuertes en el exterior de un magnetrón desequilibrado tipo II dan como resultado un plasma expandido que se aleja de la superficie del objetivo hacia el sustrato. Los electrones secundarios que escapan de la superficie del blanco producen una mayor cantidad de iones más cerca del sustrato, aumentando el bombardeo de iones [40].

En DC sputtering se aplica una diferencia de potencial entre el blanco y el sustrato, lo que provoca la aceleración de los iones de gas hacia la superficie del blanco. Los átomos expulsados de la superficie del blanco viajan a la superficie del sustrato donde se depositan [40].

Recientemente, se depositaron III – nitruros de alta calidad mediante magnetrón sputtering reactivo a partir de blancos metálicos en atmósfera de gas N_2 puro o diluido. El Argón u otros gases inertes se utilizan para evitar la formación de una capa de nitruro en la superficie del blanco que puede causar problemas durante el depósito de la película delgada. El proceso de formación de nitruros consiste en romper los enlaces N-N, que puede realizarse con métodos adecuados, como aumentar la temperatura del sustrato y/o aplicar un potencial negativo al sustrato [8, 39, 40].



Capítulo II

Capítulo II: Técnicas de caracterización

2. Introducción

Los materiales semiconductores tienen que cumplir con más y mejores características a medida que avanza la tecnología de los dispositivos semiconductores. La caracterización de los materiales semiconductores cubre una amplia gama de técnicas y disciplinas, dentro de las cuales se pueden dividir en 4 grupos:

- Caracterización óptica
- Caracterización física
- Caracterización química
- Caracterización eléctrica

En este capítulo se explicarán los conceptos básicos de las técnicas de caracterización que se utilizaron en el desarrollo del presente trabajo de tesis.

2.1 Caracterización Térmica

Los análisis térmicos miden algunas propiedades físicas y/o químicas de las sustancias, productos y subproductos en una reacción química, en función de la temperatura. Al calentar una sustancia tiene sus propios y característicos cambios físicos y químicos. Existen varios métodos térmicos, los cuales cambian las propiedades de medida, los programas de temperatura y el ambiente en el que se realiza. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en la investigación de productos industriales, tales como polímeros, barnices, pinturas, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, vidrios, metales y aleaciones [41, 42]. Se describirán básicamente dos métodos que proporcionan

información química básica más que información física acerca de los materiales. En este trabajo se utilizó análisis termogravimétrico (TGA) y análisis por termogravimetría derivativa (DTG).

2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En TGA se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. La representación gráfica de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica donde se observan las variaciones de peso que experimenta una sustancia al modificar su temperatura. Dentro de la información más importante, se obtiene la temperatura a la que una sustancia pierde peso, lo cual ocurre cuando la muestra se descompone o se evapora parte de ella. Además, la temperatura en la que no se produce pérdida de peso se le denomina estabilidad térmica de la sustancia. Así como la temperatura donde la muestra empieza a ganar peso generalmente se conoce como el proceso de oxidación. El proceso de control de temperatura puede ser isotérmica cuando la temperatura es constante o no isotérmica que es una condición cuando la tasa de calentamiento es constante (dado por el cambio lineal de temperatura con el tiempo). Esta información es fundamental durante la investigación de ciertos materiales, donde se precisa conocer los intervalos de temperatura en los que se pueden utilizar con seguridad [41, 42].

Dentro de los instrumentos utilizados en TGA, hay 4 elementos básicos a considerar: balanza, horno, control de temperatura y los registros de datos, como se ilustra en la figura 25 [41, 42].

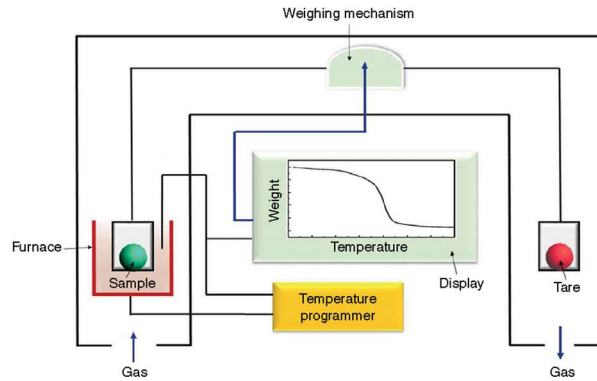


Figura 25: Esquema básico de un dispositivo de TG [42].

Cuando hay variaciones en el peso de la muestra, la balanza se mueve de posición inicial, hay 2 tipos de balanza las cuales son: Nula o Punto de Deflexión, la balanza nula utiliza un sensor para detectar la desviación de la barra de equilibrio de la posición de punto nulo, luego se aplica una fuerza restauradora al equilibrio para restaurarla a su punto nulo, ver figura 26. Algunos sistemas miden la desviación de un haz de luz convirtiendo la deflexión del haz utilizando diferentes técnicas (registro fotográfico, registro eléctrico señales, o utilizando un dispositivo electroquímico) dentro de un peso adecuado, en la figura 27 se ilustran los diferentes tipos de balanzas de deflexión que se tienen:

- Tipo de haz: La conversión del haz de luz desviado ocurre con el cambio de masa, las curvas TG así formadas se identifican luego utilizando fotografías de trazas y señales generadas por transductores de medición de desplazamiento.
- Tipo helicoidal: Un resorte se contrae o alarga con respecto al cambio de masa de una muestra que a su vez se registra mediante transductores.
- Tipo haz voladizo: La muestra está presente en un extremo y el otro extremo del haz está fijo, al cambiar la masa se produce una deflexión que luego son registrados usando trazas fotográficas y señales generadas con la ayuda de transductores de medición de desplazamiento o electromecánicamente.
- Tipo de alambre de torsión: Contiene un alambre de torsión duro que

actúa como punto de apoyo. Una viga está unida al cable de torsión duro. Luego se une el alambre a uno o ambos extremos de la balanza. Esto se hace para que la desviación del haz sea ser proporcional al cambio de masa. Las deflexiones se registran mediante un transductor.

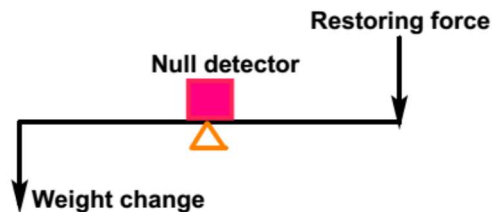


Figura 26: Esquema de la balanza nula [43].

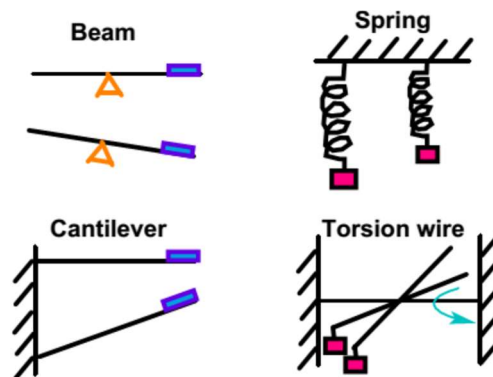


Figura 27: Esquema de los diferentes tipos de balanza de Deflexión [43].

El intervalo de temperaturas para la mayoría de los hornos en termogravimetría, van desde la temperatura ambiente hasta los 1600 °C. Las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno pueden programarse desde 1 °C/min hasta valores elevados como 200 °C/min. El calentamiento controlado de la muestra tiene por objeto conseguir que permanezca en equilibrio químico y térmico con el entorno. Si se calentara con demasiada rapidez, las temperaturas aparentes a las que se producirían los cambios físicos o químicos serían demasiado altas. Si, por el contrario, la velocidad de calentamiento fuera demasiado lenta, se prolongaría durante un tiempo excesivo.

Las temperaturas registradas durante el análisis se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra. Estas temperaturas tienen, en general, un retraso o adelanto con respecto a la

temperatura real de la muestra. Actualmente las balanzas utilizan un dispositivo electrónico para el control de rutina de la temperatura, que compara automáticamente la tensión de salida del termopar con una base de datos que se va registrando y que relaciona las tensiones con las temperaturas. El dispositivo utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura almacenada para ajustar la tensión del calentador. Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperaturas y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad del registro de temperaturas es de ± 2 °C en todo el intervalo de operación. Los métodos termogravimétricos son aplicados a reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción [42, 43, 41].

2.1.2 Termogravimetría Derivativa (DTG)

La termogravimetría derivativa (DTG) es la primera derivada de la curva TG, que es el cambio de masa frente al tiempo o a la temperatura (dm o dT), es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso como se ilustra en la figura 28. Las unidades por tanto serán %/min, %/°C, mg/min o mg/°C. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad la temperatura inicial y final de los procesos, un punto de inflexión en el paso de cambio de masa se convierte en un mínimo en la curva de la derivada y para un intervalo de masa constante dm/dT es cero. Un pico en la curva DTG ocurre cuando la tasa de cambio de masa es un máximo. Los picos DTG se caracterizan por la temperatura máxima pico (T_{max}) y la temperatura máxima de inicio (T_e). Además, permite detectar la presencia de procesos solapados, En la mayoría de los casos, el proceso de descomposición posterior da etapas de descomposición superpuestas, lo que significa que el patrón de descomposición de una determinada reacción aún no ha terminado cuando comienza otra (una de temperatura más alta). En la mayoría de los casos, para realizar una evaluación cualitativa y cuantitativa confiable de la curva TG se necesita la primera derivada (es decir, la curva DTG). El área bajo la curva DTG es proporcional al cambio de masa y la altura de un pico a cualquier temperatura, muestra la tasa de cambio de masa a esa temperatura. Sin embargo, una curva DTG no contiene más información que la

curva TG original y, por lo tanto, T_{max} y T_e son equivalentes a T_i y T_f . Un parámetro importante en las curvas DTG es la temperatura del máximo que es la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general [42, 44, 45].

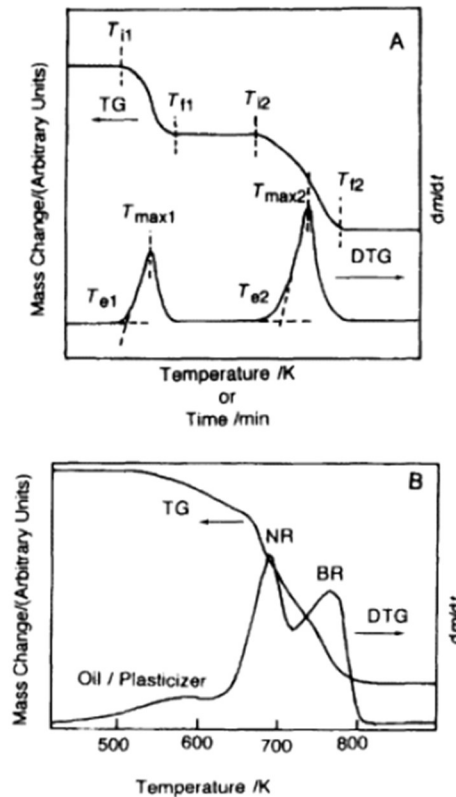


Figura 28: (A) Esquema de los escenarios de la curva TG y su correspondiente curva DTG. (B) Descomposición de caucho butadieno natural, donde la mezcla de goma es más clara resuelto en descomposición de reacciones de componentes individuales utilizando la curva DTG.

Entre las aplicaciones de la curva DTG se encuentran [42]:

- En el análisis termogravimétrico de líquidos, la derivada de la curva TG con respecto al tiempo (la curva DTG), se correlaciona directamente con las ecuaciones diferenciales de la tasa de cambio de peso.
- Con la ayuda de la curva DTG, que es la derivada de la curva TG con respecto al tiempo, se puede calcular la superficie aparente de evaporación y el calor de evaporación del líquido sobre la base de dx/dT .

2.2 Caracterización Estructural

2.2.1 Fenómenos físicos en la interacción del haz de electrones con la

materia

Los fenómenos físicos que suceden al bombardear la superficie de una muestra con el haz de electrones se esquematizan en la figura 29, donde el haz (\bar{e}) incide sobre el material. Estos electrones incidentes pueden hacer que el propio espécimen emita electrones los cuales se denominan electrones secundarios. Algunos de los electrones del haz que impactan la muestra, son “reflejados” y a éstos se les denominan electrones retrodispersados. De la interacción inelástica de los electrones incidentes con los átomos de la muestra, tienen lugar la emisión de rayos X, cuya energía está relacionada con la composición elemental del espécimen, y la emisión de fotones (o luz), a lo que se llama cátodoluminiscencia. Los fotones o rayos X emitidos a su vez pueden ionizar átomos de la muestra produciendo otros electrones secundarios, conocidos como electrones Auger, y fluorescencia. Algunos de los electrones incidentes son absorbidos por la muestra, en función de su espesor y composición, lo que produce el llamado contraste de amplitud en la imagen. La utilización de una u otra de estas señales, permite obtener distinta información sobre la muestra.

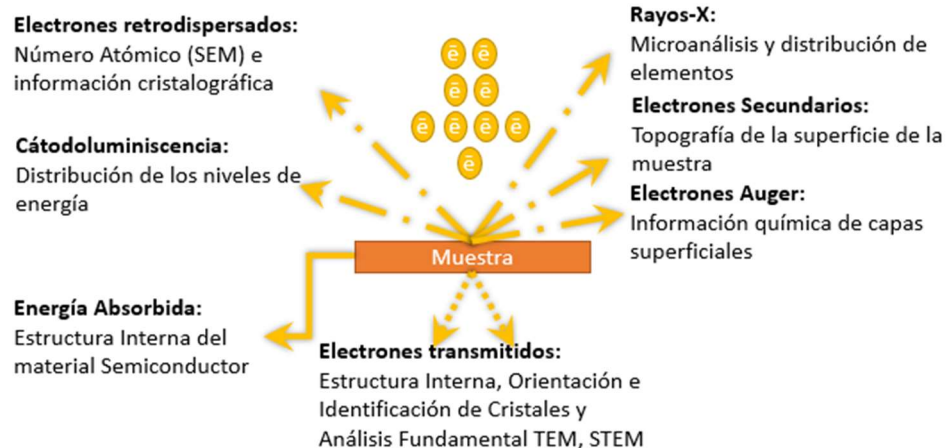


Figura 29: Interacción del haz de electrones con la materia.

Cuando se captan los electrones no se puede distinguir si un determinado electrón es electrón retrodispersado o secundario. Para solucionar este problema, en la práctica, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. En la figura 30 se muestra el espectro de emisión de

electrones de una muestra al ser excitada por el bombardeo de un haz primario de energía E_0 . El eje vertical es la cantidad de electrones emitidos y el horizontal la energía de estos electrones detectados que puede llegar hasta la energía del haz incidente en los electrones retrodispersados elásticamente, es decir, que no han perdido energía en su interacción con la muestra.

La baja energía de los electrones secundarios hace que solo los que están muy próximos a la superficie tengan alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por lo tanto, la señal de electrones secundarios procede de una pequeñísima zona por debajo de la superficie (< 10 nanómetros). La señal de electrones retrodispersados en cambio, al ser más energéticos, pueden emerger de zonas más profundas de la muestra (hasta 450nm). La profundidad, con respecto a la superficie de la muestra, de la que proceden los electrones retrodispersados es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios, esta es alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, que depende de la energía del haz y del número atómico medio (Z) de los electrones en la zona de interacción. La profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros; es decir, la señal de retrodispersados no solo procede de la superficie sino también de las capas atómicas por debajo de ella.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material, a mayor número atómico mayor intensidad. Esto permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico; esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados y se denomina contraste Z [41, 46].

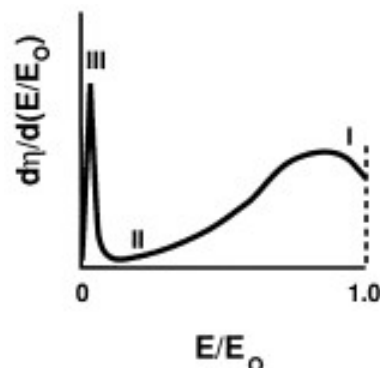


Figura 30: Distribución de energía de los electrones emitidos de una muestra, incluye los electrones retrodispersados (región I y II)

y los electrones secundarios (región III) [46].

2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Difracción de rayos X permite obtener información estructural, incluyendo el orden periódico de largo alcance, además de determinar las distancias y ángulos de enlace de un cristal. Siendo una radiación con $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ se puede utilizar para estudiar la materia a escala atómica. En ciertas condiciones, un haz de rayos X interacciona con los átomos de una red cristalina, reflejándose sin modificar su longitud de onda, pero con una diferencia de fase que depende de la posición relativa de los átomos con los que interactúan. En 1913, W. H. Bragg y W. L. Bragg desarrollaron una descripción bastante sencilla de la difracción por un cristal, visualizando a los rayos X como si se reflejasen desde planos imaginarios definidos por los índices de Miller (hkl). En la figura 31, se muestra el diagrama empleado por Bragg; donde se observa que el único haz difractado es aquél que forma un ángulo θ de reflexión igual al de incidencia [47].

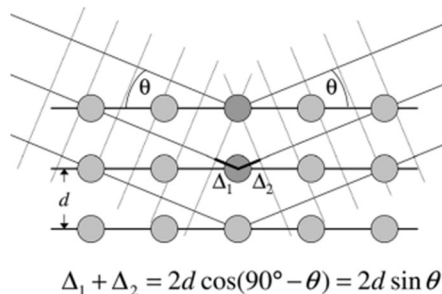


Figura 31: Ley de Bragg, La intensidad máxima de dispersión se observa cuando los cambios de fase se suman a un múltiplo de la longitud de onda incidente λ [47].

Al tener un sólido, se considera un cierto conjunto de planos de átomos paralelos y una radiación incidente de longitud de onda del orden de separación entre ellos, con un ángulo θ con respecto del plano atómico en cuestión, cada plano se comportará como una superficie parcialmente reflectora. Aunque en cada plano la reflexión es especular (ángulo incidente $\theta_i =$ ángulo reflejado θ_r), sólo en ciertos ángulos habrá interferencia constructiva de todos los haces reflejados en todos los planos de átomos paralelos. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esta diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda;

esto se expresa matemáticamente por la ley de Bragg, ecuación 2.1 [41]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1)$$

Donde n es el orden de la reflexión, y d es la distancia interplanar. Existen dos requerimientos geométricos que deben tenerse en cuenta al considerar la Ley de Bragg:

- 1) El haz incidente al plano normal reflectante y el haz difractado son siempre coplanares.
- 2) El ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre 2θ y es el ángulo de interés desde el punto de vista experimental.

Cuando la radiación es difractada por otro plano y cumple con la ley de Bragg, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de difracción. Por lo tanto, cada plano o conjunto de planos paralelos, donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

En la figura 32 se muestran los componentes esenciales de un espectrómetro de rayos X. El monocromador consta de un par de colimadores del haz que tienen la misma finalidad que las rendijas en un instrumento óptico. Hay también un elemento dispersor que es un monocristal instalado sobre un goniómetro o placa giratoria que permite variar y determinar en forma precisa el ángulo formado por la cara del cristal y el haz incidente colimado.

A partir de la ecuación 2.1 se deduce que, para un ángulo dado, establecido con el goniómetro, sólo se difractan algunas longitudes de onda (λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$, ... λ/n , donde $\lambda = 2d \operatorname{sen} \Theta$). Para obtener un difractograma es necesario que el colimador del haz de salida y el detector estén colocados sobre un segundo soporte que gire al doble de la velocidad que el primero; es decir, cuando el cristal gira un ángulo Θ , el detector debe desplazarse en forma simultánea a un ángulo 2Θ . La separación interplanar d del cristal debe conocerse con precisión.

Muchos monocromadores de rayos X tienen incorporado un motor controlado mediante una computadora para activar en forma independiente el cristal y el detector sin una conexión mecánica basada en engranes. Estas unidades tienen la

capacidad de barrer a velocidades altas (casi 240°/min). Algunos instrumentos pueden efectuar un barrido giratorio, en el que el monocromador puede girar a la región de longitud de onda de interés (casi 1400°/min) y luego barrer lentamente los picos de los analitos [41].

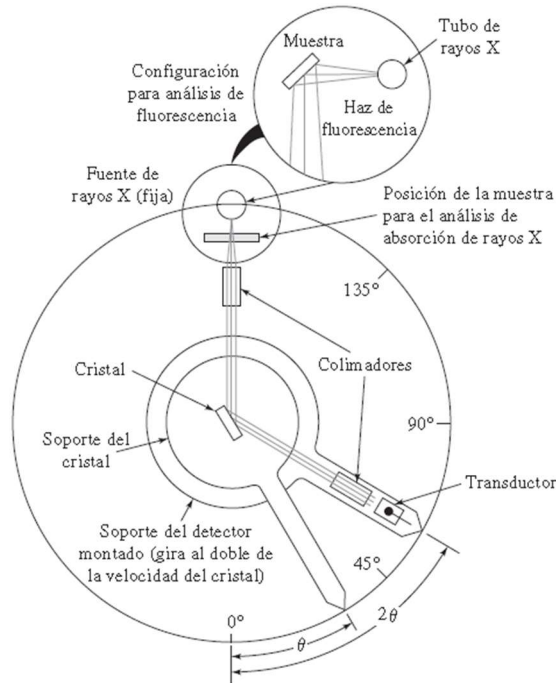


Figura 32: Espectrómetro de Rayos-X. En el caso de análisis de absorción, la fuente es un tubo de rayos X y la muestra se localiza en el haz como se ilustra. En el caso de las mediciones de la emisión, la muestra se convierte en una fuente de fluorescencia de rayos X como se muestra en el inserto [41].

Los difractogramas de materiales tanto orgánicos como inorgánicos están almacenados en una base de datos llamada ICDD (por sus siglas en ingles International Center Diffraction Data), o más conocido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electronic Microscopy*) genera imágenes utilizando la emisión de los electrones secundarios de una muestra cuando en ella se hace incidir un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra entonces emite rayos-X, los cuales pueden ser analizados para obtener información acerca de la composición del material. Cada señal del SEM es captada con un detector apropiado como se muestra en la figura 33 [48].

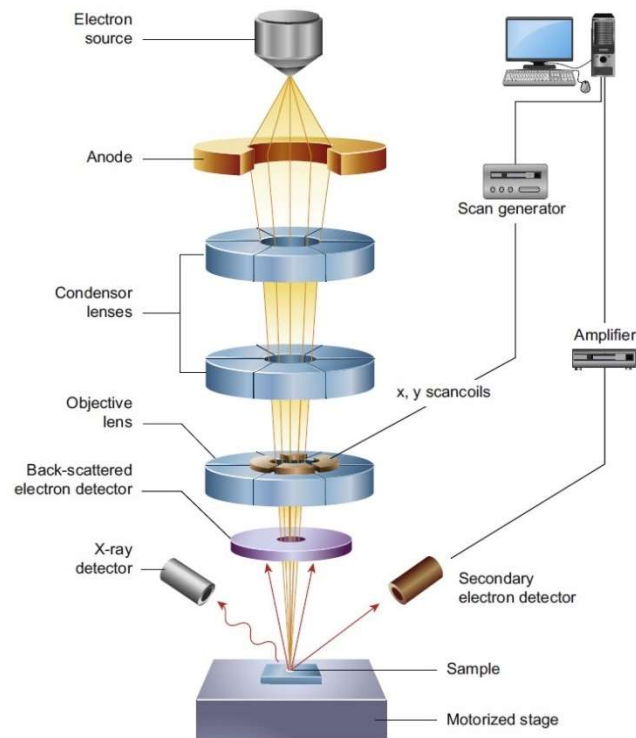


Figura 33: Representación esquemática de los componentes de un microscopio SEM [48].

La emisión de electrones y de rayos-X se generan por las colisiones de electrones del haz incidente con los electrones de los átomos del material de la muestra. Algunas de estas colisiones son elásticas de modo que algunos electrones del haz primario pueden salir de la superficie de la muestra sin pérdida importante de energía y a estos se les conoce como electrones reflejados. Pero la mayoría de las colisiones son inelásticas y, entre otros efectos, originan emisión de electrones de baja energía conocidos como electrones secundarios. El estudio de superficies, estructura cristalina, composición química y el comportamiento eléctrico es uno de los usos más comunes de la microscopía electrónica de barrido a partir de la detección de electrones secundarios [46, 48].

2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*) es la técnica más utilizada para el análisis de la microestructura interna de la muestra, la

evaluación de las nanoestructuras como partículas, fibras y películas delgadas, e imágenes de átomos, en la figura 34 se muestran los elementos básicos de un microscopio TEM.

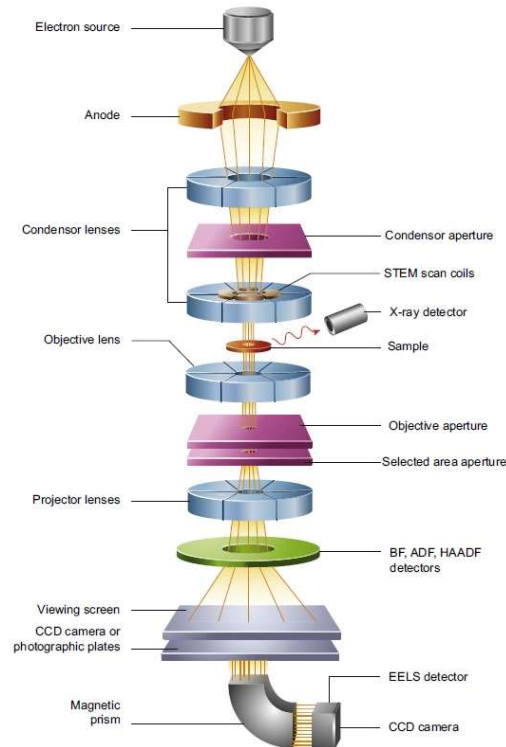


Figura 34: Esquema de los componentes más importantes de un microscopio TEM [48].

En un microscopio TEM el cañón de electrones comúnmente acelera los electrones de 80 a 300 kV, energía suficiente para alcanzar una profundidad de 1 μm en el material, de 200-300 keV son típicamente utilizado para imágenes de rutina, con una energía menor a 100 keV se utilizan para análisis de elementos muy ligeros como el carbono. En ocasiones se utiliza un monocromador, que filtra los electrones por energía para generar un haz de energía casi única, también se utiliza un reductor de la dispersión de energía del haz de electrones para mejorar el análisis de los mecanismos de pérdida de energía en el interior de los materiales [49, 48, 17].

TEM tienen más lentes electromagnéticas que SEM, dispuestos secuencialmente a lo largo de la dirección del haz de electrones como una columna. Se utilizan lentes condensadoras antes de la muestra para que los electrones se enfoquen en un haz de diámetro y convergencia controlados. La lente del objetivo enfoca los electrones transmitidos para formar el patrón de difracción y la primera imagen. Las lentes del proyector magnifican la imagen / patrón de difracción en el

sistema de detección, se pueden instalar lentes adicionales antes de la muestra para escanear el haz en busca del modo STEM [49, 48, 17].

Los electrones transmitidos pasan a través de la muestra y son enfocadas por las lentes posteriores a la muestra para formar una imagen. La imagen puede ser monitoreada en una pantalla o en una cámara angular. Las imágenes son grabadas por un dispositivo de grabación en paralelo, con una matriz de píxeles que debe ser lo más grande posible. Actualmente hay una gran cantidad de imágenes de TEM con el objetivo de obtener la mayor cantidad de información de la muestra, dentro de las más importantes tenemos [49, 48, 17]:

- **Imágenes de campo claro (BF):** Los electrones que se dispersan a medida que pasan a través de la muestra, ya sea elásticamente (sin pérdida de energía) o inelásticamente (con pérdida de energía), se mueve a un ángulo con el eje del haz de electrones. Los electrones dispersos se pueden bloquear usando una apertura (apertura del objetivo) situada en el plano focal posterior al lente del objetivo, con esto se forma una imagen BF a partir de solo electrones no dispersos, donde se observa que, las áreas de la muestra que se dispersan activamente tienen menos electrones y, por lo tanto, un contraste más oscuro. Hay varias características microestructurales que aumentan localmente la dispersión de electrones, particularmente la dispersión inelástica, con lo que se ubica un contraste más oscuro en una imagen BF. Estas incluyen regiones de mayor espesor, mayor masa, tamaño de grano y dislocaciones; así como áreas con una fuerte dispersión elástica de Bragg también aparecerán como regiones oscuras. La apertura del objetivo también se puede colocar en el plano focal posterior para bloquear electrones y elegir una selección de electrones dispersos para formar una imagen de campo oscuro (DF), estas se utilizan para mapear regiones de la muestra que generan dispersión de electrones específicos.
- **Difracción de electrones:** Los electrones dispersados elásticamente pueden cambiar de dirección, pero no cambian de longitud de onda. La Interferencia constructiva y destructiva son coherentes con los

electrones dispersados elásticamente, que pueden generar fuertes haces de electrones transmitidos en ángulos específicos a los electrones entrantes determinados por la estructura cristalina y la orientación del material. Este fenómeno, llamado difracción de electrones o dispersión de Bragg, es análoga a la difracción de rayos X. Cuando la orientación de un cristal está alineado con respecto al haz de electrones entrante, los electrones dispersados elásticamente pueden ser enfocados por las lentes posteriores a la muestra para formar un patrón de difracción de electrones. El análisis detallado de los patrones de difracción puede determinar el volumen de la cristalografía de la muestra que genera el patrón de difracción e incluye el tipo de red, grupo de puntos, parámetros de red, orientación del cristal, existencia de diferentes fases y relaciones de orientación de fase. El análisis estructural por la difracción de electrones se puede correlacionar directamente con imágenes BF in situ de la muestra, y potencialmente con información química de EDX o análisis de energía de electrones de espectroscopia de pérdida (EELS).

- **TEM de alta resolución (HRTEM):** Cuando las muestras son muy delgadas del orden de 100 nm o menos, la dispersión elástica domina sobre la dispersión inelástica y las ondas de electrones que interactúan con la red cristalina se difractan y forman un patrón complejo con aumentos de 400 k o más. En algunas condiciones de imagen, los patrones corresponden a la posición del átomo, y esto se le denomina imágenes TEM de alta resolución.
- **TEM de exploración (STEM):** Algunos dispositivos TEM están equipados con bobinas de exploración, que pueden escanear un haz de electrones enfocado a través de la muestra, el modo STEM es muy útil para realizar análisis químicos en áreas de la muestra; algunos instrumentos avanzados, especialmente aquellos equipados con lentes adicionales para corregir la aberración esférica en el haz de electrones (corrección de sonda STEM), puede obtener puntos enfocados de menos de 0,1 nm de diámetro, junto con un escaneo electrónico

ultraestable significa que el punto del haz de electrones se puede colocar secuencialmente con precisión en diferentes columnas atómicas.

- **Campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF):** en modo STEM, los electrones no dispersos se recolectan para formar imágenes BF, y los electrones dispersos se recolectan para formar imágenes ADF, los electrones dispersos de forma incoherente en ángulos muy altos pueden recolectarse utilizando un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), Las imágenes HAADF muestran cambios de contraste muy fuertes debido a cambios locales en el número atómico de la muestra (contraste Z), y se puede utilizar para analizar químicamente la muestra a escala atómica.

2.3 Caracterización Química

2.3.1 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)

Espectroscopía de Energía Dispersa (Energy Dispersive Spectroscopy), es una técnica de caracterización mediante la cual se puede determinar la composición química de un material. Los Rayos X característicos se producen cuando se incide un haz de electrones con energía apropiada para excitar los átomos de un material y cuya intensidad relativa depende de su abundancia en la composición global. La emisión de Rayos X se discrimina electrónicamente con la ventaja de obtener de manera “simultánea”, toda la gama de elementos presentes, pero con una desventaja que es una detección porcentual de aproximadamente 1% [46, 49].

Cuando un electrón es promovido de una capa electrónica interna del átomo, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, da como resultado un átomo en estado excitado, este átomo mediante el proceso de relajación o desexcitación, libera energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de un orbital más energético ocupe la vacante de una capa más interna; para que tenga lugar este proceso, el electrón

tiene que liberar una energía igual a la diferencia de energías entre los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía se libera en forma de rayos X, cuya magnitud indicará inequívocamente el elemento químico del que proviene, de aquí el nombre de emisión característica de rayos X y su utilidad en la identificación de elementos ya que cada uno tiene un espectro de energías característico. Los rayos X característicos del átomo que los ha producido, proporciona información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden. Con esto se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra. La intensidad detectada de la emisión de rayos X característicos está determinada por tres factores. El primer factor es el número atómico, tanto de un átomo emisor como el promedio de número atómico en la muestra masiva. El segundo factor que influye sobre la intensidad es la probabilidad de que los rayos X característicos emitidos sean absorbidos antes de que salgan por la superficie de la muestra. El tercer y último factor es la fluorescencia secundaria, que es resultado de la absorción [46, 49].

Por lo general estos rayos X son detectados por medio de detectores de estado sólido, constituidos de un cuerpo de Silicio, Germanio u otro material semiconductor. Los fotones de rayos X producen un cierto número de pares electrón-hueco en el semiconductor, dependiendo de su energía; entre mayor sea esta energía, más electrones se producirán. Un alto voltaje provoca que los electrones sean atraídos hacia la parte trasera del detector y cuando la alcanzan, el potencial cae, produciéndose un pulso negativo, la profundidad del pulso es proporcional al número de electrones y consecuentemente a la energía de la radiación incidente, en la figura 35 se muestra el principio básico de la medición de fotones [46, 49].

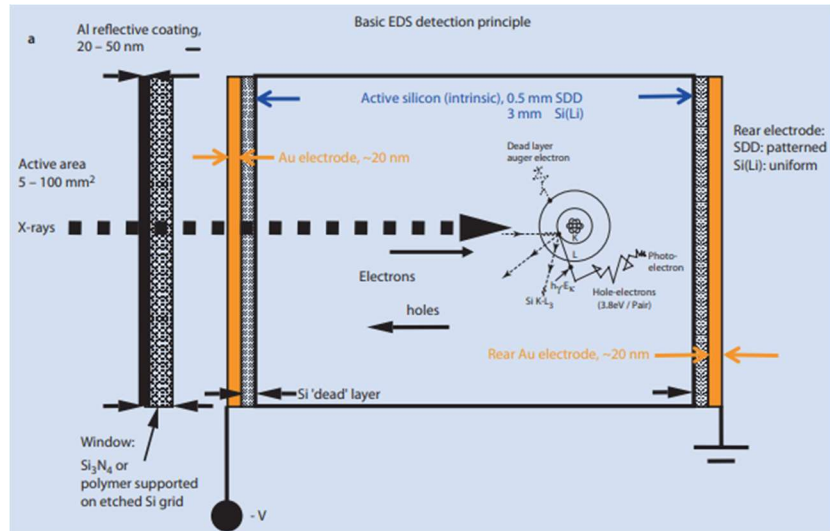


Figura 35: Principio básico de la medición de fotones con un espectrómetro de rayos-X de dispersión de energía basado en semiconductores [49].

2.3.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), es una de las técnicas más utilizada en las áreas de la ciencia de los materiales, la química y la ingeniería química dado que permite evaluar la química de la superficie, la estructura de los enlaces y la composición de las superficies e interfaces, el fenómeno físico detrás de XPS y otros tipos de espectroscopia de fotoelectrones es el llamado efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz a finales del siglo XIX. Siguiendo con los estudios que contravienen la teoría clásica de la radiación, por mencionar alguno tenemos a Maxwell y su teoría donde se definía que la energía de los electrones debería aumentar con el aumento de la intensidad de la luz, situación que experimentalmente no se observó. En cambio, se notó que la energía de los electrones emitidos aumenta con la frecuencia de la luz incidente. Adicionalmente se observó que para cada superficie existe una frecuencia de luz umbral por debajo de la cual el efecto no se produce por intensa que sea la luz. Esto fue resuelto por Einstein quien propuso que “la energía de la luz es distribuida discontinuamente en el espacio”, él describió que la luz está compuesta de cuantos, de energía o fotones, cada uno con la energía determinada por $e = h \nu$, donde h es la constante de Planck y ν representa la frecuencia de la luz [48, 47].

En términos simples se puede decir que el proceso de emisión de electrones de un sólido es la absorción de fotones, donde la emisión se produce sólo si la energía adquirida por el electrón en un sólido excede la energía mínima necesaria para que salga de la superficie (igual a la función de trabajo φ). Si $e < \varphi$ el electrón no puede escapar y cualquier aumento en el flujo de fotones solo multiplica el número de electrones de baja energía dentro del sólido, pero no puede crear un solo electrón con una energía lo suficientemente alta como para ser liberado de la superficie. Así, la energía de los electrones emitidos se rige por la energía del fotón incidente y es independiente de la intensidad de la luz entrante. A medida que los electrones absorben la energía del fotón, por la conservación de la energía se requiere que la energía cinética sea $h\nu - W$, donde W es el trabajo que requiere un electrón para salir del material sólido. Rutherford estableció que la energía cinética de los electrones emitidos es igual a $h\nu - EB$ y, en ese momento, quedó claro que la energía de los fotoelectrones contiene información sobre el sólido que lo emite [48, 47].

Para realizar el análisis por XPS, la muestra es irradiada con energía conocida con la finalidad de estimular el efecto fotoeléctrico, una fracción de los electrones generados cerca de la superficie de la muestra salen al vacío y entran en la rendija del analizador del espectrómetro, que es capaz de medir la corriente de electrones (correspondiente al número de electrones por unidad de tiempo) en función de su energía, estos gráficos de intensidad contra energía se denominan espectros XPS. Las fuentes de rayos-X más comunes emplean líneas $K\alpha$ características de ánodos de Al y Mg, que se superponen sobre fondos continuos de radiación de Bremsstrahlung que se extienden desde 0 eV hasta la energía del electrón incidente (comúnmente en el rango de 10 a 15 keV). Las líneas primarias tienen energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente, por lo que son suficientes para acceder a los electrones del núcleo de la gran mayoría de elementos. Las líneas $K\alpha$ son dobletes $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ con una relación de intensidad de 1:2 separadas por unas décimas de eV, lo que tiene un efecto decremental en la resolución de energía. Las llamadas líneas fantasma también pueden aparecer en un espectro XPS registrado con rayos-X no monocromáticos. Estos son producidos por la radiación Cu $K\alpha$ de la base de Cu expuesta de un ánodo usado en exceso o la luz O $K\alpha$ producida por un ánodo

oxidado, esta puede reconocerse midiendo el cambio relativo de energía con respecto a las líneas $K\alpha$ de la fuente principal, en la figura 36 se muestra el esquema de la configuración básica para XPS [48, 47].

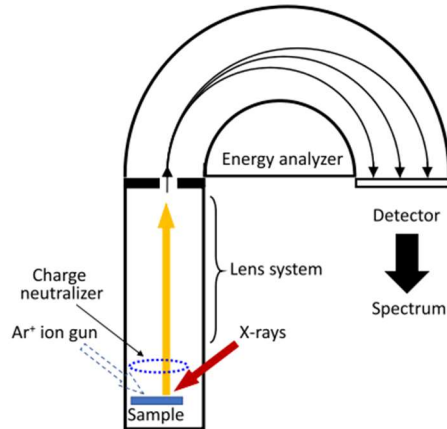


Figura 36: La vista esquemática del espectrómetro de fotoelectrones con un analizador de energía de electrones hemisférico [50].

2.4. Caracterización Óptica

2.4.1 Fotoluminiscencia (PL)

Fotoluminiscencia (*Photoluminescence*) es la emisión espontánea de luz de un material semiconductor como resultado de una excitación óptica. La intensidad y energía de excitación son elegidas para estudiar diferentes regiones en la muestra. Cuando un haz de luz con la suficiente energía incide sobre el material los fotones son absorbidos creando estados electrónicos. Eventualmente, los electrones pierden la energía adquirida y regresan a su estado base. Si dicha energía es radiativa, entonces, la luz emitida es lo que se conoce como fotoluminiscencia. El espectro PL obtenido proporciona las transiciones de energía las cuáles pueden ser usadas para determinar los niveles electrónicos de energía dentro del material. La intensidad del espectro se relaciona directamente con las velocidades de recombinación radiativas y no-radiativas, Cabe señalar que además de la absorción, parte de la luz incidente se refleja y otra parte se dispersa. PL pasa por dos procesos individuales de un fotón, es decir, la absorción del fotón seguida por la emisión de fotones con un tiempo de transición de más de 0,1 ns.

Algunas de las principales ventajas de PL es su carácter no destructivo, otra

ventaja es que ayuda a identificar la presencia de defectos y contaminantes, que determinan la calidad cristalina del material, en la figura 37 se ilustra el esquema básico de un equipo de Fotoluminiscencia [51].

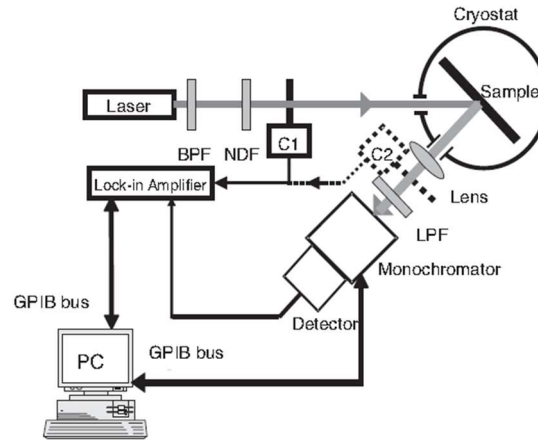


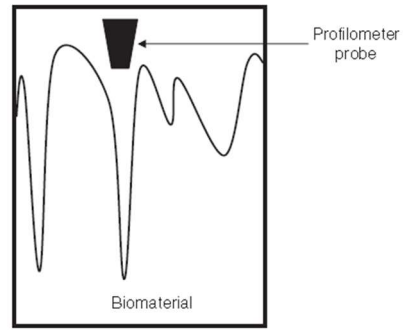
Figura 37: Arreglo experimental de un equipo de Fotoluminiscencia [51].

2.5. Caracterización Física

2.5.1 Perfilometría

Hay 2 tipos diferentes de perfilometría; el primero es perfilometría de contacto donde una sonda escanea la superficie y la segunda es perfilometría laser u óptica, donde un haz de luz o laser escanea la superficie sin tener contacto con la superficie [41, 52].

La técnica más antigua es la perfilometría de contacto, ya que es una técnica mecánica que utiliza una sonda delgada de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$ en un extremo, el diámetro de la sonda es el factor limitante en este tipo de perfilometría. Los movimientos de la sonda son transmitidos y amplificados por un soporte para determinar la línea Z_0 . Debajo de esta línea están definidas las muescas o valles en la superficie del material, por encima de esta línea se definen las asperezas de la superficie. En la figura 38 se muestra el esquema de la perfilometría de contacto [41, 52].



Surface topography determined by contact profilometry

Figura 38: Topografía de una superficie realizada por perfilometría de contacto [52].



Capítulo III

Capítulo III: Obtención de Polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y depósito de las películas delgadas por sputtering en atmósfera de gas N_2 y en atmósfera de mezcla de gases de N_2/Ar mediante blancos preparados de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

3. Introducción

Durante los últimos años se han dado grandes avances en los procesos de la síntesis de materiales y en el depósito de películas delgadas, hasta lograr materiales nanoestructurados, los retos científicos y tecnológicos en la ingeniería de películas delgadas por magnetron sputtering, son el control y estabilidad del proceso, mecanismos de nanoestructuración, conexión entre la morfología de la película y sus propiedades, así como la transición del laboratorio a la industria. Los materiales inteligentes, materiales funcionales, biomateriales, etc., así como las películas delgadas han logrado posicionarse dentro de los objetos de alto valor añadido debido a su relación con varios campos como la electrónica, óptica, aeronáutica, la decoración, etc.

3.1 Síntesis de polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

El término de pirólisis se utiliza para aludir a reacciones químicas que tienen lugar a temperatura significativamente más alta que la temperatura ambiente, la diferencia entre pirólisis y descomposición química natural, es la temperatura a la que tienen lugar, una reacción química tiene lugar entre $100\text{-}300^\circ\text{C}$, y la descomposición pirolítica típicamente tiene lugar entre $300\text{-}800^\circ\text{C}$. El término pirólisis también se asocia a menudo con la quema, que es una combinación compleja de combustión, pirólisis debido al calor generado por la combustión, evolución de compuestos volátiles, destilación al vapor, formación de aerosoles, etc. Para distinguir entre los

procesos de pirólisis y combustión durante la quema, es extremadamente difícil porque la formación de radicales libres durante la reacción con el oxígeno puede estar implicada en el proceso pirolítico de la descomposición de moléculas. Además, los radicales libres formados a partir de moléculas debido al calor generado por el proceso de pirólisis, pueden ser los iniciadores de un proceso de combustión. Cualquier material orgánico sometido a combustión en alguna etapa se somete a pirólisis para producir combustibles gaseosos para iniciar aún más el proceso de combustión y generalmente produce moléculas muy pequeñas como H₂O, CO₂, CO y N₂ [53].

En el contexto de la investigación del carbono polimérico, los términos de pirólisis y carbonización suelen ser usado indistintamente. Esto debido a que, la pirólisis de un polímero produce alquitranes, gases y carbono sólido. Si el producto final esperado es carbón, la pirólisis se puede considerar como la vía a la carbonización. Sin embargo, la carbonización es el proceso que implica la formación de enlaces C-C y generalmente tiene lugar entre 800 - 2000 °C. Si el material se calienta más, en un rango de 2000 - 3000 °C, se le conoce como grafitización [53].

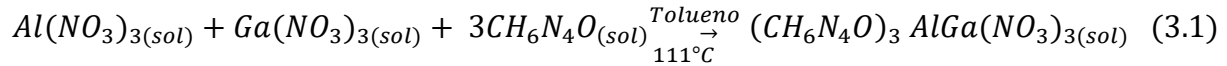
La pirólisis se puede clasificar según (i) la fase del precursor, (ii) la escala de reacción (que determina el tipo de reactor) y (iii) producto(s) objetivo. Basado en la fase del precursor, la pirólisis se puede clasificar en fase sólida, líquida y gaseosa. Pirólisis en fase sólida utiliza principalmente polímeros sintéticos y naturales, productos petroquímicos sólidos como carbones e hidrocarburos de composiciones mixtas como la biomasa. La producción de productos químicos por pirólisis de brea de petróleo y los residuos nafténicos entran en la categoría de pirólisis en estado líquido esto porque los polímeros a menudo se encuentran en su estado líquido cuando se modelan o se hilan. La pirólisis en fase gaseosa se basa en el principio de romper un hidrocarburo gaseoso como el metano o el acetileno a temperaturas suficientemente altas, seguido de la colección de depósitos sólidos de carbono sobre un sustrato [53].

3.1.1 Procedimiento de síntesis para obtener polvos de Al_xGa_{1-x}N

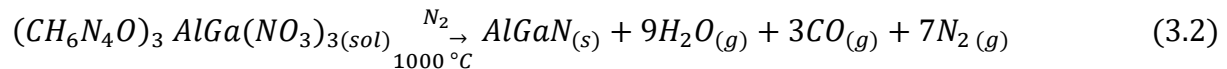
Para la síntesis por pirolisis de los polvos nanocristalinos de Al_xGa_{1-x}N, se

utilizó como precursores: nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$), nitrato de galio ($Ga(NO_3)_3$), y carbohidrazida (CH_6N_4O), como agente reactante.

La masa requerida de cada uno de los reactivos fue calculada en base a la masa deseada del producto, quedando 3.1 como la ecuación para obtener el compuesto complejo [30].



La ecuación de reacción para obtener los polvos nanocristalinos de $Al_xGa_{1-x}N$ es la 3.2 [30].



El proceso de síntesis para la obtención de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$, es el siguiente:

1. Se realizó el cálculo para porciones de 5 gramos de $Al_xGa_{1-x}N$, el peso de cada reactivo depende de la fracción atómica de x, de acuerdo con los cálculos realizados para cada caso.
2. Los nitratos se colocaron en un vaso de teflón de 100 ml, junto con 20 ml de Tolueno grado HPLC.
3. El vaso de teflón que contenía la solución se puso en una parrilla de agitación magnética a aproximadamente $111^\circ C$ durante 15 minutos hasta disolver totalmente los nitratos.
4. Una vez disueltos los nitratos se agregó la carbohidrazida y se mantuvo la agitación y calentamiento en la parrilla de agitación hasta que el tolueno se evaporó totalmente, formándose el compuesto complejo $(CH_6N_4O)_3 Al - Ga(NO_3)_3$, que muestra una consistencia viscosa.
5. El vaso de teflón que contiene el compuesto complejo se retira de la parrilla y se deja enfriar a temperatura ambiente.
6. Se depositaron aproximadamente 0.5 gramos del compuesto complejo en un bote de alta alúmina para introducirse en un horno mufla en atmósfera de aire a presión atmosférica.

7. Para la obtención de polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se dejó homogenizar la mezcla a aproximadamente 180°C durante 20 minutos para preparar la pirólisis controlada del compuesto complejo.
8. La síntesis vía pirólisis se basa en una reacción por ignición entre un combustible (carbohidrazida) y los precursores metálicos en forma de nitrato. La onda de reacción a altas temperaturas se propaga a través de la mezcla heterogénea debido al calor de formación del producto, la descomposición del compuesto complejo inició con un cambio a un compuesto espumoso, y posteriormente se realizó la formación de vapores blancos y adquirió una apariencia física como de escamas pequeñas que fue un indicador de que se realizó la pirólisis. El incremento de temperatura fue de $\approx 1^\circ\text{C}$ por minuto, hasta alcanzar los 450°C , dando un tiempo total que fue de 120 a 140 minutos, dependiendo de la fracción de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.
9. Se dejó enfriar el horno mufla hasta temperatura ambiente y se extrajeron los polvos del compuesto complejo.
10. Se realizó la molienda de los polvos del compuesto complejo en un mortero de ónix, y se almacenaron para su posterior nitruración.
11. Para la nitruración se introducen los polvos del compuesto complejo en un reactor CVD de 3 zonas.
12. Se realizó un proceso de vacío y llenado de gas N_2 , del reactor durante tres ocasiones para eliminar impurezas.
13. Se introdujo flujo de N_2 a 100 sccm como gas de arrastre de subproductos.
14. Se realizó el tratamiento térmico de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en ambiente de NH_3 a 100 sccm a una temperatura de 1000°C por 1 hora.
15. Se dejó enfriar el reactor para extraer los polvos del compuesto complejo nitrurados ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) almacenándolos para su posterior caracterización.

En la figura 39 se muestra el diagrama de flujo del proceso para obtener los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

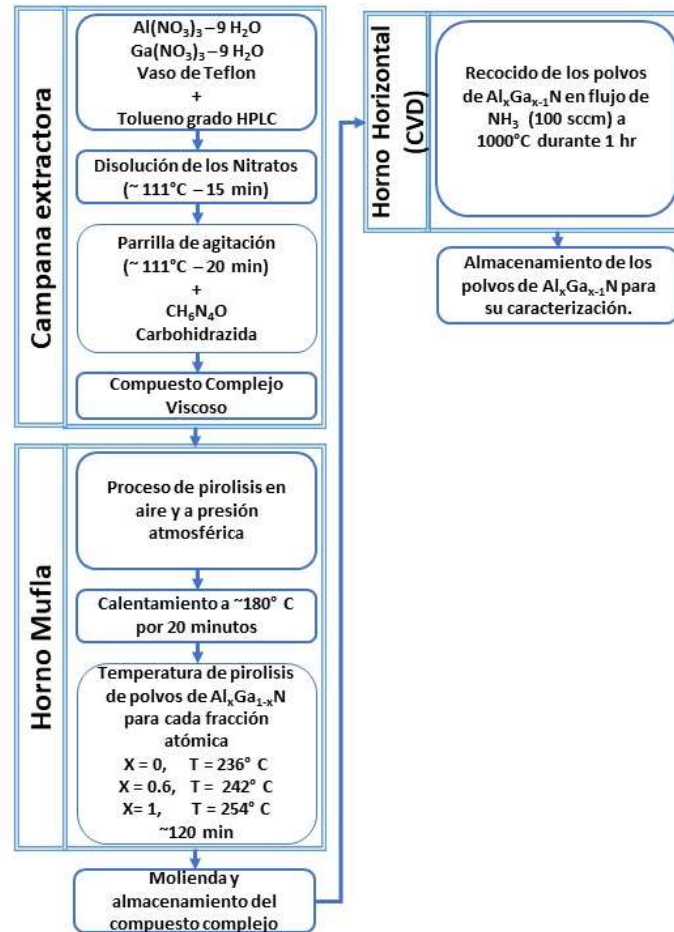


Figura 39: Proceso para la obtención de polvos de AlGaN.

3.1.1.1 Obtención del compuesto complejo

Para obtener los pesos de los reactivos, utilizados para sintetizar el subproducto del compuesto complejo, se utilizó una hoja de cálculo, donde se proporciona el peso total del subproducto que se desea obtener y la fracción atómica del aluminio, y este calcula automáticamente los pesos requeridos de nitrato de aluminio, nitrato de galio y carbohidrazida necesarios para la síntesis del compuesto complejo, como se muestra en la figura 40.

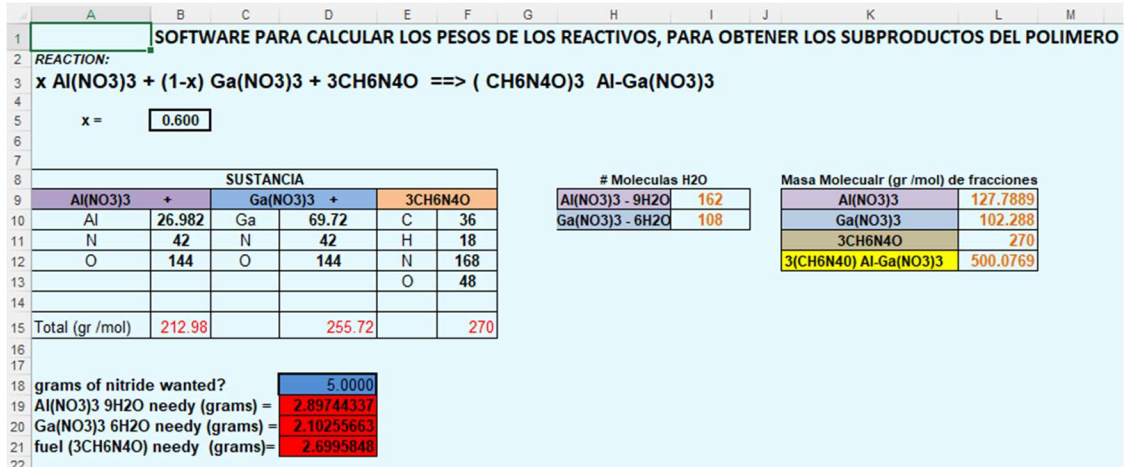


Figura 40: Hoja de cálculo para los pesos de los reactivos.

Se fueron realizando en porciones de 5 gramos de compuesto complejo para cada fracción molar de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La masa requerida de cada reactivo se calculó a partir de la masa deseada de los productos, de acuerdo con la ecuación 3.3:

$$Masa_{\text{CompuestoGramos}} = \frac{Masa_{\text{total}} * \text{Peso Total Nitrato}}{Masa_{\text{total Pesos Atómicos}}} \quad (3.3)$$

Considerando que el $\text{Al(NO}_3)_3$ y el $\text{Ga(NO}_3)_3$ están hidratados, se toma en cuenta las moléculas de agua para poder realizar los cálculos de cada muestra con diferente composición de aluminio, como se muestra en la tabla 5 y 6.

SUSTANCIA						
Al(NO ₃) ₃		+	Ga(NO ₃) ₃		+	3CH ₆ N ₄ O
Al	26.982		Ga	69.72		C 36
N	42		N	42		H 18
O	144		O	144		N 168
						O 48
Total (gr /mol)			212.98			255.72
						270

Tabla 5: Cálculo de la masa molecular de cada precursor (gr/mol).

# Moleculas H2O		Total (gr /mol)
Al(NO ₃) ₃ - 9H ₂ O	H = 1 (18) = 18 O = 16 (9) = 144	162
Ga(NO ₃) ₃ - 6H ₂ O	H = 1 (12) = 12 O = 16 (6) = 96	108

Tabla 6: Cálculo de la masa molecular del agua en los Nitratos.

a) Síntesis de AlN

Para obtener los gramos requeridos de AlN, tomando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtienen los siguientes valores:

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{482.9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(212.9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 162 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 3.8819 \text{ g de } Al(NO_3)_3 \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{482.9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(270 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.7951 \text{ g de } 3CH_6N_4O \quad (3.5)$$

El compuesto complejo viscoso resultante se muestra en la figura 41.

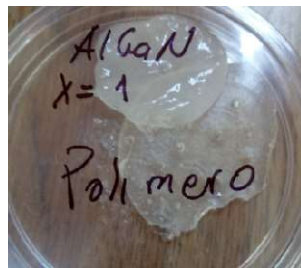


Figura 41: Compuesto complejo viscoso de AlN, con una coloración ligeramente amarilla y traslucido.

b) Síntesis de Al_{0.6}Ga_{0.4}N

La masa molecular de los nitratos según la fracción de x, son:

$$Al(NO_3)_3 \ x = 0.6; 212.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.6 = 127.7889 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (3.6)$$

$$Ga(NO_3)_3 \ x = 0.4; 255.72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.4 = 102.288 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (3.7)$$

La masa molecular del compuesto complejo:

$$127.7879 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 102.288 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 270 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 500.0769 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (3.8)$$

Para obtener los gramos requeridos de Al_{0.6}Ga_{0.4}N, tomando las ecuaciones 3.1 y 3.2; además de los resultados de 3.6 y 3.7, se obtienen los siguientes valores:

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{500.0769 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(127.7889 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 162 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.8974 \text{ g de } Al(NO_3)_3 \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{500.0769 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(102.288 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 162 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.1025 \text{ g de } Ga(NO_3)_3 \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{500.0769 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(270 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.6975 \text{ g de } 3CH_6N_4O \quad (3.11)$$

El compuesto complejo viscoso resultante de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ se muestra en la figura 42.

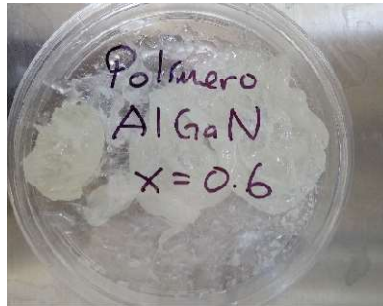


Figura 42: Compuesto complejo viscoso de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, con una coloración beige y ligeramente opaco.

c) Síntesis de GaN

Para obtener los gramos requeridos de GaN, tomando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtienen los siguientes valores:

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{525.723 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(255.723 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 3.4592 \text{ g de } Ga(NO_3)_3 \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{5 \text{ g}}{525.723 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(270 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.5678 \text{ g de } 3CH_6N_4O \quad (3.13)$$

El compuesto complejo viscoso resultante se muestra en la figura 43.

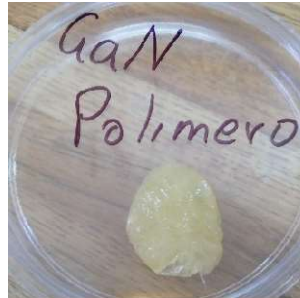


Figura 43: Compuesto complejo viscoso de GaN, con una coloración amarilla intensa y opaco.

3.1.1.2 Obtención de polvos del compuesto complejo

Para realizar el proceso de pirólisis del compuesto complejo se utilizó un horno mufla de la marca Aim Kilns, modelo 241212D, que cuenta con un rango de operación de 68° F a 1292° F (20° C – 700° C), con un control Fuji Electric, que se muestra en la figura 44.

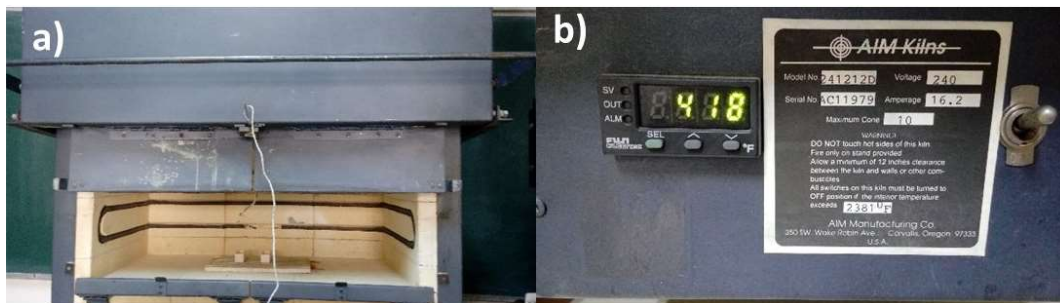


Figura 44: a) Horno Mufla marca Aim Kilns, b) Control Fuji Electric.

Las temperaturas de pirólisis del compuesto complejo, determinadas experimentalmente se muestran en la tabla 7:

Concentración de aluminio (X)	de Material sintetizado	Temperatura de Pirolisis experimental
X = 1	AlN	254° C
X = 0.6	Al _{0.6} Ga _{0.4} N	235° C
X = 0	GaN	240° C

Tabla 7: Temperaturas de pirólisis experimentales.

a) Proceso AlN

Se utilizaron 751.2 mg de los 5 gramos obtenidos del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina y se introdujo horno mufla, se realizó la pirólisis a 254°C, en aire, a presión atmosférica, se dejó enfriar el horno mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se realizó un molido en un mortero de ónix, con lo que se obtuvieron los polvos de AlN.

b) Proceso Al_{0.6}Ga_{0.4}N

Se utilizaron 1.2390 gramos de los 5 gramos obtenidos del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina y se introdujo al horno mufla, se realizó la pirólisis a 235°C, en atmosfera de aire, a presión atmosférica, se dejó enfriar el horno mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se realizó un molido en un mortero de ónix, con lo que se obtuvieron los polvos de Al_{0.6}Ga_{0.4}N.

c) Proceso GaN

Se pesaron 974 mg de los 5 gramos obtenidos del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina y se introdujo al horno mufla, se realizó la pirólisis a 240°C, en atmosfera de aire, a presión atmosférica, se dejó enfriar el horno mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se realizó un molido en un mortero de ónix, con lo que se obtuvieron los polvos de GaN.

Durante el proceso de pirólisis hay una reducción del peso del material introducido con respecto al obtenido, este rendimiento se muestra en la tabla 8.

Concentración de aluminio (X)	Polvos de Material sintetizado	% de Masa recuperada después de la pirólisis	Peso total de polímero introducido (gramos)	Peso total de polvos obtenidos (gramos)
X = 1	AlN	12%	75.7303	8.9156
X = 0.6	Al _{0.6} Ga _{0.4} N	11%	80.7658	8.7657
X = 0	GaN	17%	60.2986	10.0608

Tabla 8: Rendimiento del compuesto complejo después del proceso de pirólisis.

3.1.1.3 Obtención de los polvos nitrurados de AlGaN

El proceso de nitruración se realizó en un horno CVD de tres zonas tubular de cuarzo, de la marca Thermo Scientific, cuenta con un circuito de potencia con tres termopares independientes y ajuste completo de cada zona en todo el rango de operación que va desde 100 °C hasta 1200 °C, cuenta con un módulo de control de temperatura independiente para cada zona del horno-reactor, él horno y su control se muestran en la figura 45.



Figura 45: a) Horno CVD de 3 zonas Thermo Scientific, b) Modulo de control de horno CVD.

a) Proceso AlN

Se pesaron 1.4657 gramos de los 8.9156 gramos obtenidos de polvo del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina, introduciendo el bote al reactor CVD, El proceso de nitruración se realizó en atmósfera de amoníaco (NH₃), a 1000°C durante 1 hora, a presión atmosférica, una vez terminado el proceso de nitruración se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se almacenaron

los polvos de AlN.

b) Proceso Al_{0.6}Ga_{0.4}N

Se pesaron 1.0528 gramos de los 8.7657 gramos obtenidos de polvo del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina, introduciendo el bote al reactor CVD. El proceso de nitruración se realizó en atmósfera de amoníaco (NH₃), a 1000°C durante 1 hora, a presión atmosférica, una vez terminado el proceso de nitruración se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se almacenaron los polvos de Al_{0.6}Ga_{0.4}N.

c) Proceso GaN

Se utilizaron 1.6424 gramos de los 10.0608 gramos obtenidos de polvo del compuesto complejo, se colocó el material dentro de un bote de alúmina, introduciendo el bote al reactor CVD, El proceso de nitruración se realizó en atmósfera de amoníaco (NH₃), a 1000°C durante 1 hora, a presión atmosférica, una vez terminado el proceso de nitruración se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente, se recuperó el bote de alúmina con el material resultante y se almacenaron los polvos de GaN.

Durante el proceso de nitruración nuevamente se da una reducción de peso de los polvos introducidos con respecto a los polvos nitrurados obtenidos, este rendimiento se muestra en la Tabla 9.

Concentración de aluminio (X)	Polvos de Material sintetizado	% de Masa recuperada después de la nitruración	Peso total de polvos introducidos (gramos)	Peso total de polvos nitrurados obtenidos (gramos)
X = 1	AlN	74%	8.9156	6.6523
X = 0.6	Al _{0.6} Ga _{0.4} N	90%	8.7657	7.9121
X = 0	GaN	77%	10.0608	7.6727

Tabla 9: Rendimiento del proceso de nitruración.

En la figura 46 se muestran los polvos previamente y posteriormente al proceso de nitruración para cada una de las fracciones de X de AlGa_{1-x}N, donde se observa que el principal cambio físico perceptible es en el color que depende de la fracción de aluminio.



Figura 46: a) Polvos del compuesto complejo de Al_xGa_{1-x}N, b) Polvos de Al_xGa_{1-x}N después del proceso de nitruración.

3.2 Depósito de las películas de Al_xGa_{1-x}N por RF magnetron sputtering en atmósfera de N₂ y en atmósfera de N₂/Ar

3.2.1 Obtención de los blancos de Al_xGa_{1-x}N

Una vez sintetizados los polvos de Al_xGa_{1-x}N, se realizó el proceso de empastillado y sinterizado para obtener los blancos que se utilizaron para el depósito por RF magnetron sputtering, en la figura 47 se muestra el proceso utilizado en la fabricación de los blancos.

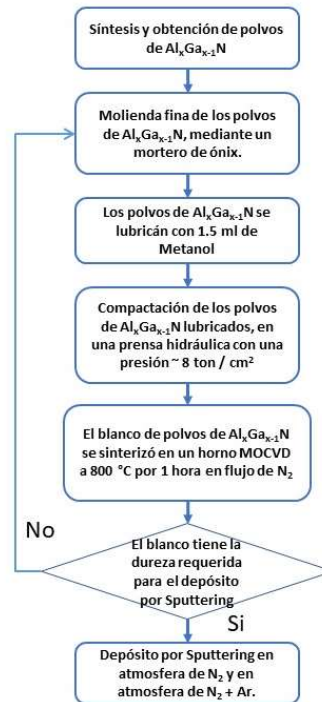


Figura 47: Proceso de empastillado y sinterizado, para la generación de los blancos.

a) Molienda fina de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Se realizó una molienda más fina a los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, mediante un mortero de ónix (ver figura 48), esto con el objetivo de homogenizar el tamaño del polvo antes de su compactación.



Figura 48: Mortero de Ónix.

b) Lubricación de los polvos con metanol

En un vaso de precipitado, se pusieron los polvos molidos y con una pipeta de plástico se le agregaron 1.5 mililitros de alcohol etílico absoluto, se realizó la mezcla con una espátula de laboratorio de acero inoxidable,

como se muestra en la figura 49.

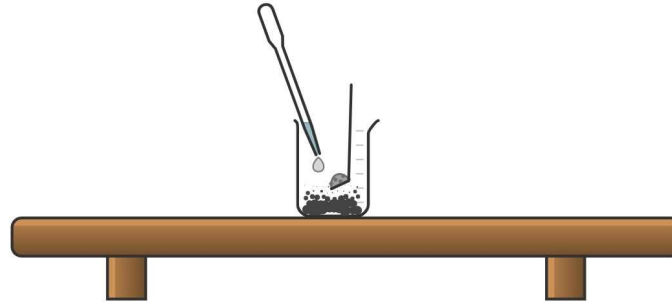


Figura 49: Lubricación de polvos de AlGaIn.

c) Compactación y empastillado de los polvos para obtener los blancos

Una vez lubricados los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se colocaron en el dado de acero inoxidable para empastillar (ver figura 50), en una prensa de 12 toneladas marca Truper (ver figura 51). Los polvos colocados en el dado se someten a una presión de ~ 8 toneladas por cm^2 . Una vez compactados los polvos se extrae la pastilla de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dando como resultado los blancos mostrados en la figura 52.



Figura 50: Dado de acero inoxidable para empastillar.



Figura 51: Prensa de 12 toneladas.



Figura 52: Blancos de $Al_xGa_{1-x}N$ en proceso de sinterizado.

d) Sinterizado de los blancos de polvos de $Al_xGa_{1-x}N$

Los blancos de $Al_xGa_{1-x}N$ fueron sinterizados de forma individual a 800 °C durante 1 hora en un flujo de N_2 , en primera instancia en un horno CVD horizontal con flujo de gas N_2 (ver figura 53 a) y posteriormente en un horno MOCVD horizontal con flujo de gas N_2 (ver figura 53 b).

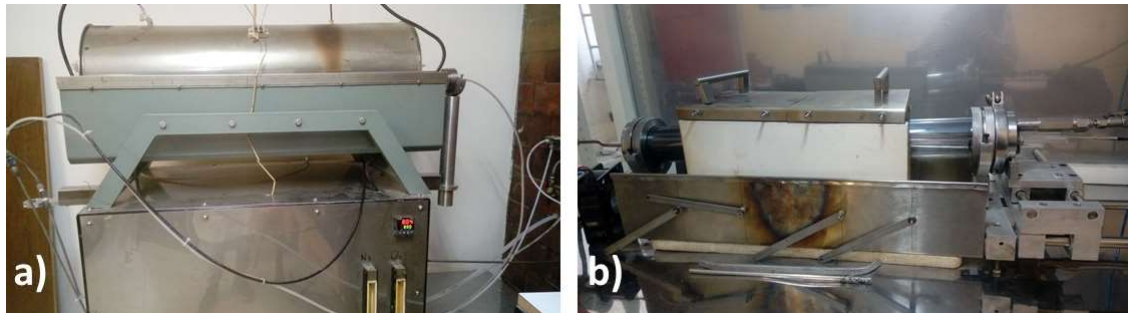


Figura 53: a) Horno CVD, b) Horno MOCVD.

El arreglo experimental en cada uno de los hornos, el proceso de sinterizado de la pastilla en el horno CVD se muestra en la figura 54 y para el horno MOCVD en la figura 55.

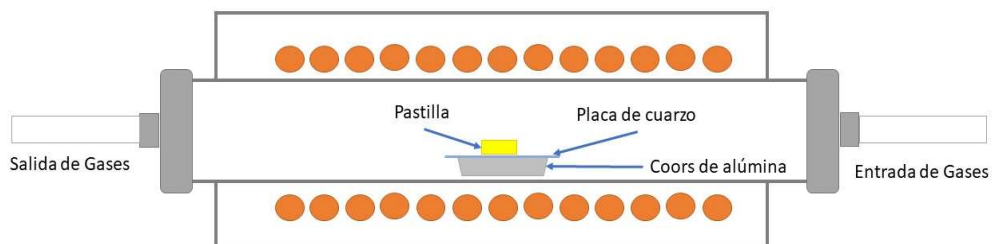


Figura 54: Arreglo experimental utilizado para el sinterizado de pastillas/blancos en el horno CVD.



Figura 55: Arreglo experimental para el proceso de sinterizado de pastillas/blancos en el horno MOCVD.

Una vez extraídos los blancos se verifica la dureza del blanco, rayando la superficie del blanco con las pinzas de acero inoxidable para laboratorio, en caso de observar surcos profundos se realizaba nuevamente el procedimiento, desde la molienda, compactación/empastillado y sinterizado. El procedimiento anterior se repitió hasta observar que la prueba con las pinzas de laboratorio sobre los blancos no marcaba surcos profundos, en ese momento se consideró que ya tenían la firmeza requerida para el depósito por RF magnetrón sputtering, los blancos finales que se obtuvieron se muestran en la figura 56.

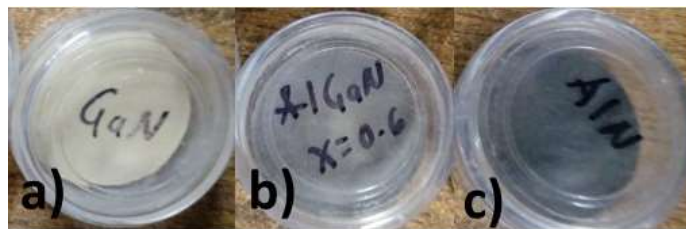


Figura 56: Blancos finales utilizados para el depósito por RF magnetrón sputtering, a) GaN, b) $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, c) AlN.

En la tabla 10 se muestran las dimensiones finales de los blancos, después de un promedio de 8 procesos de molienda, compactación/empastillado y sinterizado.

Material sintetizado	Diámetro del blanco (cm)	Grosor del blanco (mm)	Peso final del blanco (g)
AlN	2.54	5	3.8790
$Al_{0.6}Ga_{0.4}N$	2.54	6	5.5895
GaN	2.54	4	5.0241

Tabla 10: Dimensiones de los blancos obtenidos.

3.2.2 Depósito de las películas de $Al_xGa_{1-x}N$ por RF Magnetron Sputtering

El depósito por RF magnetron sputtering, se realizó en un equipo Intercovamex V1, cuyo tamaño de blanco que se requiere es de 2.54 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, el equipo se muestra en las figuras 57 y 58.



Figura 57: Interior de la cámara del equipo de RF magnetron sputtering.

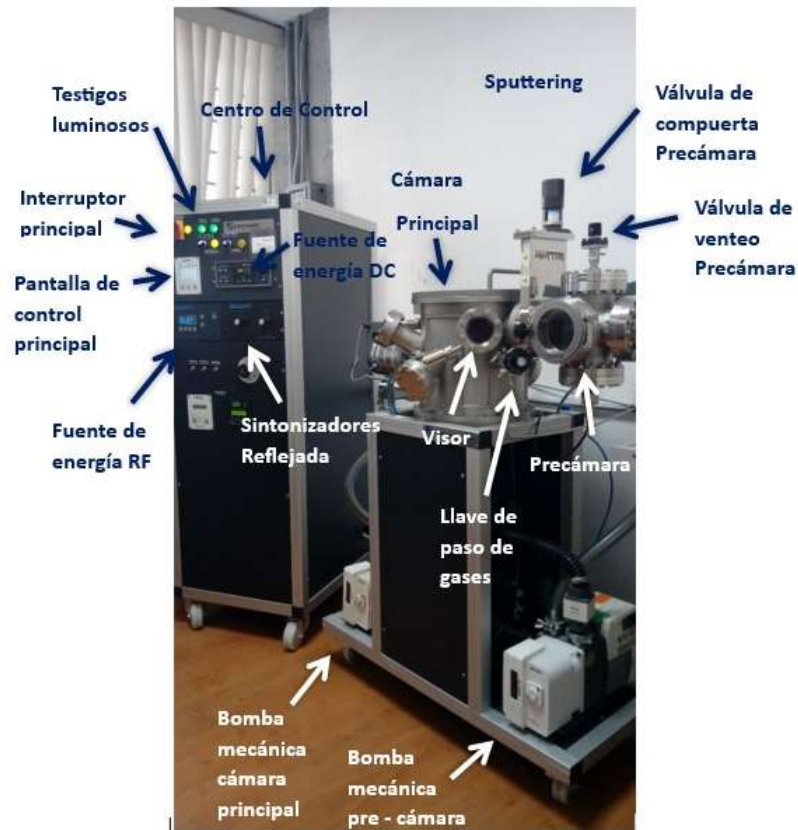


Figura 58: Elementos del equipo de RF magnetron sputtering Intercovamex V1.

El arreglo experimental que se utilizó en la cámara principal se muestra en las figuras 59 y 60. Las características para el depósito fueron las siguientes: potencia de 50 W, presión de vacío 15 mTorr, el tiempo de depósito de 3 horas, la distancia entre sustrato y blanco de 4 cm, además de que todo el proceso se realizó a temperatura ambiente (ver figura 61). Primeramente, se realizó un depósito en atmósfera de gas N_2 . El segundo depósito, se realizó en atmósfera de N_2/Ar a proporción de $\approx 50\%$ cada uno, para el control y mezcla de gases se utilizó un flujómetro múltiple el cual se muestra en la figura 62.

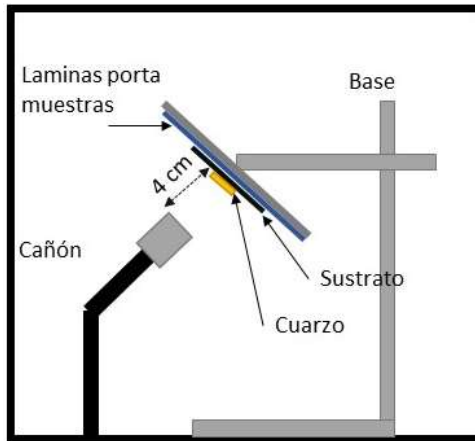


Figura 59: Esquema del arreglo experimental dentro de la cámara principal del equipo de erosión catódica.

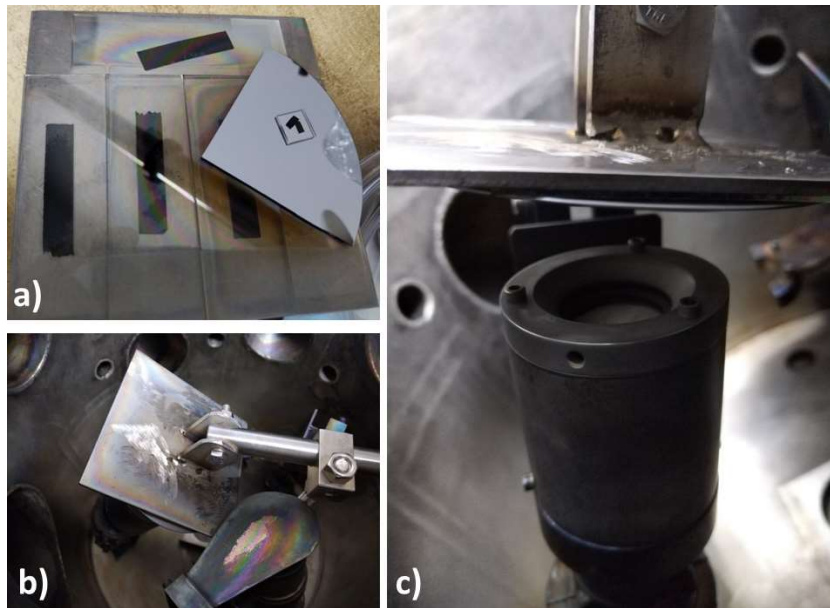


Figura 60: Distribución física, a) acomodo del sustrato de silicio y cuarzo en el porta sustrato, b) alineación superior del porta sustrato con el cañón del equipo de RF magnetron sputtering, c) distancia entre el blanco y los sustratos.

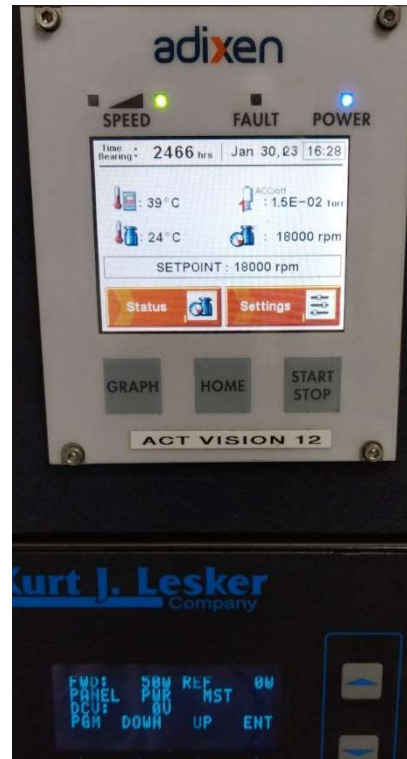


Figura 61: Condiciones de depósito en el equipo de RF magnetrón sputtering.



Figura 62: Flujómetro múltiple utilizado para controlar y mezclar los gases de N_2 y Ar.

En las películas de $Al_xGa_{1-x}N$ obtenidas mediante depósito por RF magnetrón sputtering en atmósfera de gas N_2 y posteriormente en atmósfera con mezcla de gases de N_2/Ar en una proporción de $\approx 50\%$ cada uno, como resultados preliminares

se puede observar a simple vista que fue mayor el depósito en las películas con atmósfera de mezcla de gases N_2/Ar , en comparación con las que se depositaron en atmósfera de N_2 . También se observa que las películas con menor depósito fueron las de AlN, y las que tuvieron el mayor depósito fueron las de GaN, para poder observar esto a simple vista, se retiró el sustrato de cuarzo del sustrato de silicio y se iluminó el sustrato de silicio con una lampara de luz blanca, lo cual mostraba una diferencia de tonalidades; las películas obtenidas se pueden observar en la figura 63.



Figura 63: Películas obtenidas mediante deposito por erosión catódica a) GaN, b) AlGaIn $x=0.6$, c) AlN.



Capítulo IV: Resultados

En este capítulo se muestra el análisis de los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a los polvos y a las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que se generaron para el desarrollo de este proyecto.

4.1 Polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mediante la ruta de pirolisis se obtuvieron a presión atmosférica, utilizando como precursores nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$), y carbhidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$), en un horno mufla en atmósfera de aire, con temperaturas que fueron aproximadamente en el rango de 180°C a 450°C , con un rango de tiempo de 120 a 140 minutos dependiendo de la estequiometría, seguido de un proceso de nitruración en flujo de amoníaco NH_3 a 1000°C durante una hora. En todas las caracterizaciones realizadas a los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, se tomó como referencia los polvos de AlN y GaN , con la finalidad de poder comparar un patrón de comportamiento de las diferentes características estructurales y ópticas.

4.1.1 Análisis TGA y DTG de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Las temperaturas de pirolisis de cada fracción de polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, se determinaron experimentalmente, sin embargo, también se realizó la comprobación a través de las técnicas de caracterización, por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis por Termogravimetría Derivativa (DTG).

La figura 64 muestra el termograma TGA (**línea roja**), de acuerdo con el comportamiento térmico que presenta la curva termogravimétrica se visualiza la descomposición del compuesto complejo. En este termograma, se pueden observar

tres etapas de pérdida de peso durante el proceso de formación de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La primera etapa de pérdida de peso que se identificó se observó en el rango de temperatura de 80°C a 220°C , donde se observan 2 picos del termograma de la curva DTG (**línea azul**) que se muestra en la figura 64, el pico **a)** que está ubicado a 145°C y el pico **b)** ubicado a 167°C representan dos momentos de pérdida de masa, dado que es la primera etapa de pérdida de peso, se propone que estos picos indican la pérdida de disolventes residuales y agua. La mayor pérdida de peso se observó en la segunda etapa del termograma TGA de 220°C a 304°C , relacionada con la descomposición del compuesto complejo $(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_3 \text{Al-Ga} (\text{NO}_3)_3$, se propone que en la descomposición del material hay agua, dióxido de carbono y dióxido de nitrógeno [30]. Se observó en la curva DTG en el pico **c)** a 254°C existe una pérdida de peso que se puede atribuir al proceso de cristalización del compuesto complejo $(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_3 \text{Al-Ga} (\text{NO}_3)_3$. En este mismo rango, el termograma DTG muestra el pico **d)** que es donde se da la mayor pérdida de masa a 285.9°C , que se atribuye al estado de transición del compuesto complejo metalorgánico, que está directamente relacionado con la temperatura de pirólisis en un proceso endotérmico, así mismo se observa que los procesos **c)** y **d)** están superpuestos. La tercera etapa de pérdida de peso del termograma TGA se observó en el rango de 305°C a 400°C y se atribuye a la pérdida de los residuos del compuesto, en la curva del termograma DTG se observa una etapa final de pérdida de peso en el pico **e)** a los 344.5°C , después de este y durante el resto de la tercera etapa, el peso del compuesto permanece constante, lo que indica que el proceso de descomposición y pirólisis se completó [5, 45, 44].

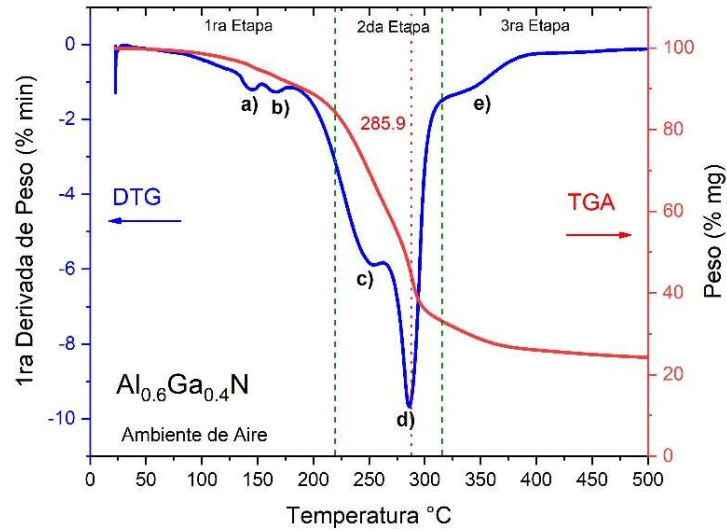


Figura 64: a) Termograma de Análisis Termogravimétrico (TGA); b) Termograma de Termogravimetría Derivativa (DTG).

4.1.2 Difracción de rayos-X (XRD) de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

La caracterización de XRD se realizó en el equipo Bruker AXS D8 ADVANCE ECO con una longitud de onda de 1.54056Å (Cu $\text{K}\alpha 1$). La figura 65 muestra los patrones de difracción de rayos X de los polvos de GaN, AlN y $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, obtenidos por la ruta de pirólisis del compuesto complejo $(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_3\text{AlGa}(\text{NO}_3)_3$.

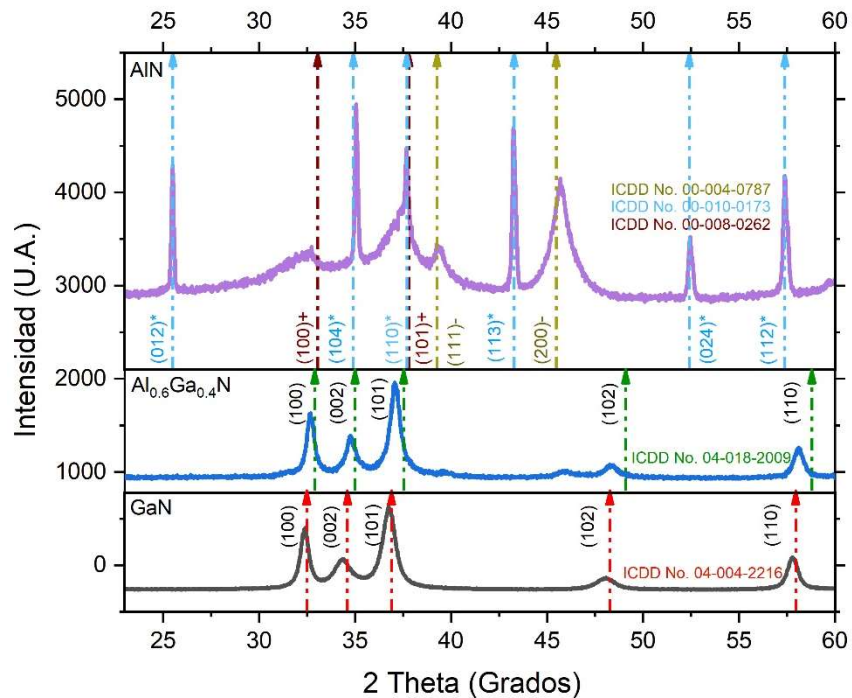


Figura 65: Patrones de difracción de rayos X de los polvos de GaN, $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ y AlN.

En la figura 65, se muestra el resultado de difracción de rayos-X para GaN y las orientaciones planares (100), (002), (101), (102) y (110). Todos los picos fueron identificados e indexados con la carta PDF ICDD No. 04-004-2216 correspondiente a la estructura hexagonal de GaN, se observa un ligero desplazamiento a la izquierda, que se debe a las impurezas de O y C, esto se corroborará en el análisis EDS.

En la figura 65, se muestra el resultado de difracción de rayos-X de la aleación $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, con las orientaciones planares (100), (002), (101), (102), y (110). Los picos del patrón de difracción de rayos-X fueron indexados con la carta PDF ICDD No. 04-018-2009-X-6 para la estructura hexagonal de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$. El resultado de difracción de rayos-X presenta un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores con respecto al resultado de difracción de rayos-X de los polvos de GaN. El desplazamiento se puede atribuir a la sustitución de átomos de Al por átomos de Ga, donde el radio atómico del aluminio (0.50 Å) es menor al radio atómico del galio (0.62 Å), así como a la presencia de las impurezas de O y C, tal y como se observará en el análisis EDS. Se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Debye Scherrer dando un tamaño de cristal de 11.1 nm, que coincide con lo que se encontró con el análisis TEM, el ancho de los picos se debe a la presencia de nanocristales, lo cual se analizará usando micrografías SEM y TEM.

En la figura 65, se muestra la difracción de rayos-X para los polvos de AlN, el cual muestra que la mayoría de los picos coinciden con Al_2O_3 en la fase romboédrica con los planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (024), (112). Todos los picos característicos del Al_2O_3 están indexados en la carta PDF ICDD No. 00-010-0173. El resultado de difracción de la figura 65 c) muestra la presencia de aluminio metálico en su fase cúbica en los planos (111) y (200), donde los picos característicos están indexados en la carta PDF ICDD No. 00-004-0787. En una proporción menor, el patrón de difracción de la figura 65 c) mostró la presencia de AlN en su fase hexagonal para los planos (100) y (101), los cuales están indexados en la carta cristalográfica PDF ICDD No. 00-008-0262. Es posible que la presencia reducida de AlN se deba a la contribución de varios factores durante el proceso de síntesis y nitruración dentro de los que podemos destacar la atmósfera de obtención en aire, la cual propicia la incorporación en exceso del O, otro factor sería el proceso de nitruración del material, al realizarse en un tubo de cuarzo con un volumen de 4992

cm³ combinado con un bajo flujo de amoníaco, genera que no se logre cubrir el volumen total del tubo, por lo que la tasa de descomposición del amoníaco se da en una pequeña proporción, con una incorporación reducida del nitrógeno. Todo lo mencionado anteriormente estará soportado por el análisis EDS.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los polvos de Al_xGa_{1-x}N

Las micrografías SEM para los polvos de GaN se muestran en la figura 66. La figura 66 a) muestra los polvos de GaN, cuya morfología superficial presenta la acumulación de formas irregulares de apariencia esponjosa, porosa y/o rugosa debido al proceso de pirólisis de los precursores utilizados, así mismo se observan la presencia de huecos en la superficie, que estarían relacionados con el aspecto poroso y el efecto de los gases generados durante el proceso de pirólisis del compuesto complejo.

La figura 66 b) muestra la morfología de la superficie para Al_{0.6}Ga_{0.4}N, donde es posible observar la presencia de aglomerados, lo que resulta en la formación de placas no bien definidas con algunas áreas de superficie con una textura rugosa y/o esponjosa, en menor proporción que los polvos de GaN, debido a la incorporación de aluminio.

La figura 66 c) muestran los polvos para AlN, donde es posible observar la presencia de placas de mayor tamaño, donde la textura rugosa disminuye significativamente, esto se debe a mayor concentración de aluminio en el material, dado que se obtuvo principalmente Al₂O₃ y en una pequeña proporción AlN tal como se demuestra con los análisis XRD y EDS.

En términos generales se puede decir que la morfología de la superficie en los polvos de Al_xGa_{1-x}N depende de la concentración de aluminio, que propicia la formación de placas y disminuye la porosidad y/o rugosidad.

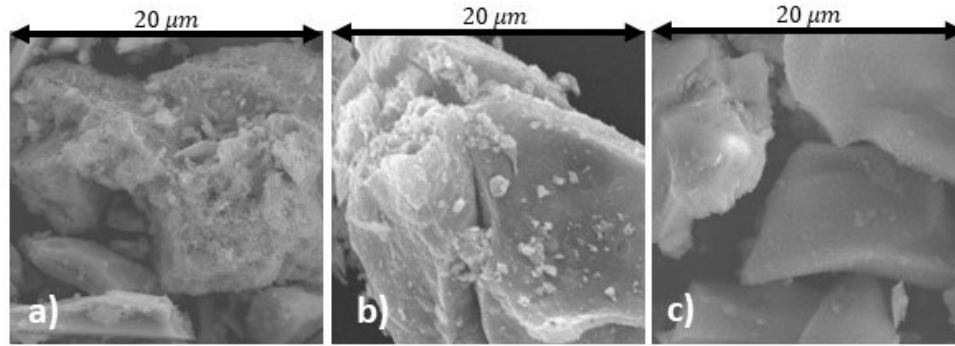


Figura 66: Microscopía Electrónica de Barrido de los polvos de a) GaN; b) $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$; c) AlN.

4.1.4 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) de los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$

El análisis EDS para los polvos de $Al_xGa_{1-x}N$ nos muestra los elementos que contiene el material. La figura 67 corresponde al análisis de los polvos de GaN, donde se observan contribuciones elementales de galio, nitrógeno, oxígeno y carbono. La presencia de oxígeno es atribuida a la atmósfera de aire que se utilizó en el proceso de obtención de los polvos por la ruta de pirólisis del compuesto complejo, junto con la oxidación natural de las muestras. La alta presencia de carbono se atribuye al precursor carbohidrazida, los porcentajes atómicos de cada uno de los elementos se muestran en la tabla 11.

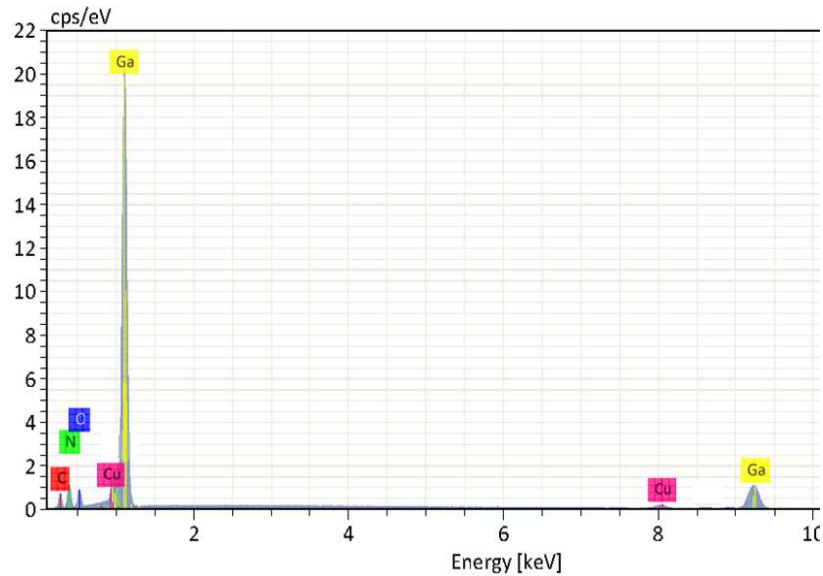


Figura 67: Análisis EDS polvos de GaN.

Elemento	% Atómico
Carbono	21.28
Nitrógeno	26.34
Oxígeno	8.21
Galio	44.18
Suma	100

Tabla 11: Porcentajes atómicos del análisis EDS de polvos de GaN.

La figura 68 muestra el análisis de los polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ con una concentración de aluminio de 60%, en este se muestran las contribuciones de aluminio, galio, nitrógeno y oxígeno, en la tabla 12 se muestra que el porcentaje atómico entre el aluminio y el galio es acorde con la estequiometría planteada, así como el porcentaje de nitrógeno y oxígeno. La alta presencia de oxígeno es atribuida a la atmósfera de aire que se utilizó en el proceso de obtención de los polvos por la ruta de pirólisis del compuesto complejo, junto con la oxidación natural de las muestras, así como la alta afinidad del aluminio para enlazarse con el oxígeno tal como lo menciona Romualdo A. Ferreira et al [54].

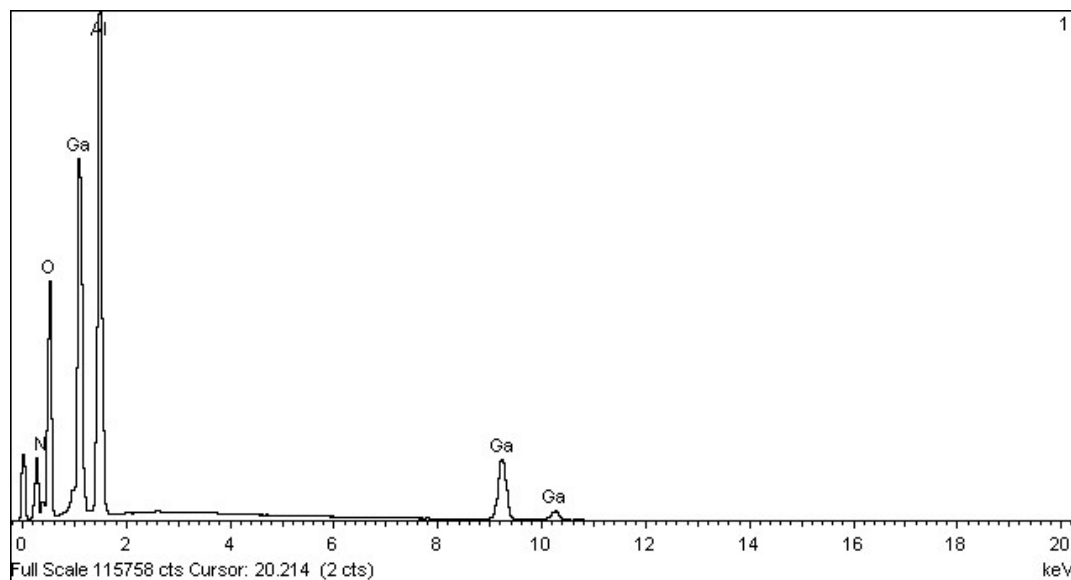


Figura 68: Análisis EDS polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$.

Elemento	% Atómico
Nitrógeno	9.92
Oxígeno	54.61
Galio	10.40
Aluminio	25.06
Suma	100

Tabla 12: Porcentajes atómicos del análisis EDS de polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$.

En la figura 69 se muestra el análisis EDS de los polvos de AlN, en este se muestran las contribuciones de aluminio, nitrógeno, oxígeno y carbono. En la figura 69 y en la tabla 13 se puede observar la alta concentración de aluminio y oxígeno, lo que coincide con el análisis XRD que nos indica la obtención de Al_2O_3 , como consecuencia de la atmósfera de aire que se utilizó en el proceso de obtención de los polvos por la ruta de pirólisis del compuesto complejo, junto con la oxidación natural de las muestras, así como la alta afinidad del aluminio para enlazarse con el oxígeno [54], la alta presencia de carbono se atribuye al precursor carbohidrazida y el bajo porcentaje de nitrógeno coincide con el análisis XRD donde se muestra la presencia en un bajo porcentaje de AlN.

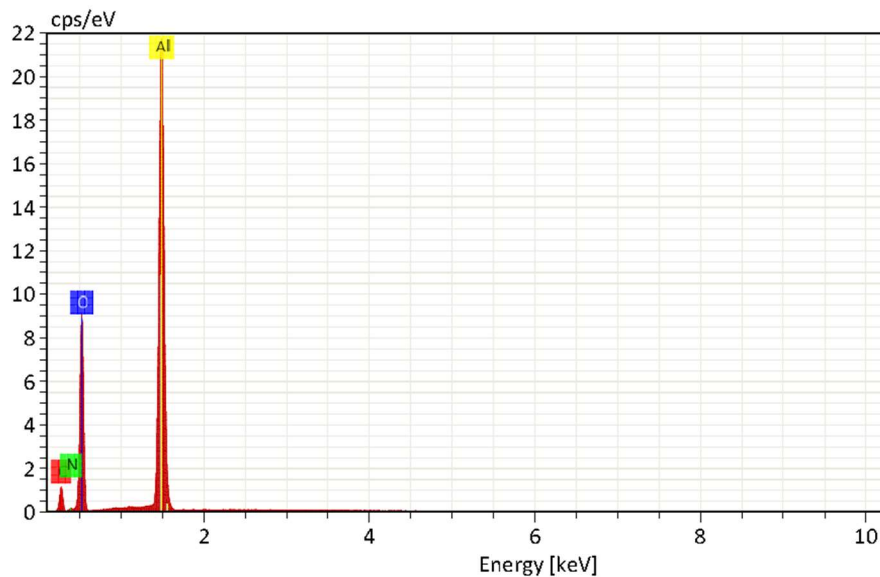


Figura 69: Análisis EDS polvos de AlN.

Elemento	% Atómico
Carbono	21.24
Nitrógeno	1.82
Oxígeno	49.46
Aluminio	27.48
Suma	100

Tabla 13: Porcentajes atómicos del análisis EDS de polvos de AlN.

La presencia de oxígeno y carbono en las muestras obtenidas son indicativo que durante la síntesis de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, hay una oxidación natural que es inevitable en la superficie junto con la atmósfera de aire en la obtención del compuesto complejo, así como la alta afinidad del aluminio con el oxígeno, adicionalmente el precursor carbohidrazida propicia la presencia de carbono.

4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

En la figura 70 b), se muestra los resultados de la caracterización de microscopía electrónica de transmisión (TEM) a diferentes ampliaciones, para el análisis de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ en términos generales se puede observar la presencia de aglomerados.

En la figura 70 a) y 70 b) se observan la formación de nanocristales no bien definidos, con un tamaño de cristal promedio de 11 nm, esto es coincidente con el valor calculado mediante la ecuación de Debyan - Scherrer.

En los recuadros de la figura 70 c) se muestra la distancia interplanar con un valor de 2.24 Å, que coincide con la carta PDF ICDD No. 04-018-2009-X-6. El patrón de difracción de electrones del área seleccionada corresponde al plano (101) para la red de AlGa_xN, que comprueba la obtención de nanocristales en los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

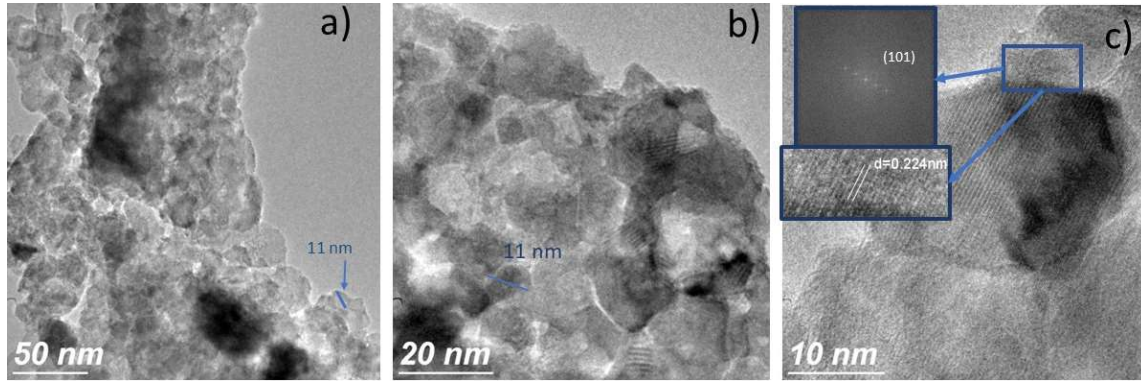


Figura 70: a) Micrografía TEM de los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ a 50 nm, b) Micrografía TEM de los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ a 20 nm, c) Micrografía TEM de los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ a 10 nm.

4.1.6 Fotoluminiscencia (PL) de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

En la figura 71 se muestran los espectros de PL para los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ obtenidos por la ruta de pirólisis del compuesto complejo, Los polvos exhiben luminiscencia en un rango de 350 nm (3.5 eV) a 700 nm (1.77 eV) que abarca toda la región visible, dicho rango está relacionado con el tamaño de los cristales, los defectos intrínsecos y la incorporación de impurezas tales como oxígeno y carbono como se demostró en el análisis EDS [30, 6].

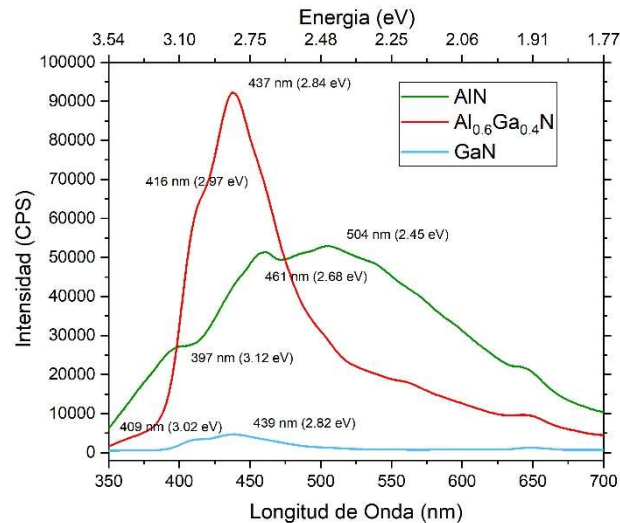


Figura 71: Espectros de PL de los polvos de AlN, GaN y $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$.

En la figura 72 se puede observar la deconvolución del espectro de PL de los polvos de GaN donde se muestra el pico a) de emisión cercana al borde de la banda

(**ECBB**) que aparece a los 409 nm (3.02 eV), el pico dominante b) correspondiente al par donador-aceptor (**PDA**) a los 439 nm (2.82 eV), el pico de emisión c) en 469 nm (2.64 eV) se atribuye a la oxidación de la superficie, así como emisión relacionada con deficiencias y defectos intrínsecos, las vacancias de Ga, los anti-sitios de Ga, así como los defectos de O (**DI**), el pico d) ubicado en los 649 nm (1.90 eV) se debe la incorporación de impurezas de C (**IMP**) [30, 55, 56].

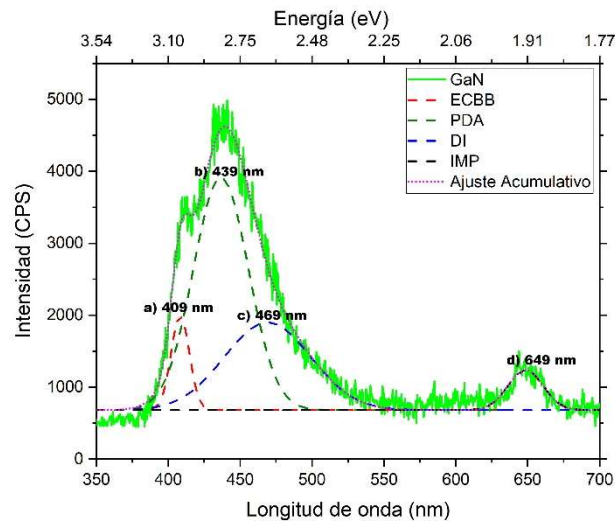


Figura 72: Deconvolución del espectro de PL de Polvos de GaN.

Para los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, la figura 73 muestra la emisión cercana al borde de la banda(**ECBB**) que aparece como el pico a) en los 416 nm (2.97 eV), así mismo se muestra el pico máximo de emisión b) debido al par donador-aceptor (**PDA**) a los 437 nm (2.84 eV), el pico de emisión c) ubicado en los 463 nm (2.67 eV) se atribuye a la oxidación en la superficie así como a la emisión de N relacionada con deficiencias y defectos intrínsecos, las vacancias de Ga y Al, los anti-sitios de Ga y Al, así como los defectos de O (**DI**), el pico d) ubicado en los 538 nm (2.30 eV) se atribuye a la incorporación de impurezas de C (**IMP**) [30, 55, 56].

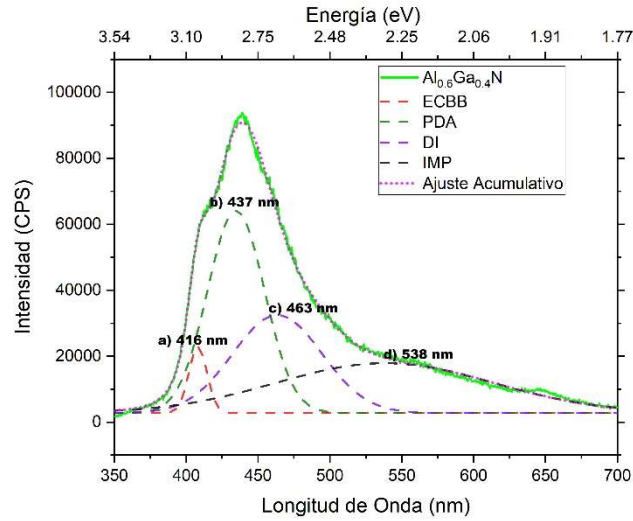


Figura 73: Deconvolución del espectro de PL de polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$.

La PL de los polvos de AlN se muestran en la figura 74 en donde se observa un pico de emisión principal c) ubicado en 492 nm (2.52 eV) y el pico b) en 445 nm que están relacionados con los defectos superficiales por vacancias de oxígeno reteniendo 0, 1 o 2 electrones (F , F_s^+ , F_s^{2+}), así como por vacancias de nitrógeno [30, 55-60]. El pico a) cercano al borde de la banda (**ECBB**) en 392 nm (3.16 eV) se atribuye a la interacción en la superficie de los hidroxilos y los aniones coordinados con O_2 con una aportación de los defectos F [30, 55 - 60]. El pico d) en los 569 nm (2.17 eV) se atribuye a la incorporación de impurezas (**IMP**) de C [30, 55, 56].

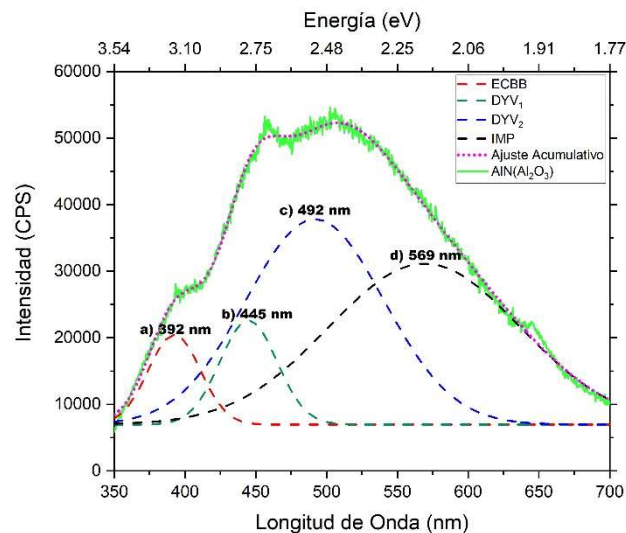


Figura 74: Deconvolución del espectro de PL de AlN .

En este material hay varios fenómenos que están colaborando con el efecto de PL, debido a que se tiene en su mayoría Al_2O_3 y en una pequeña proporción AlN ; tal como se demostró mediante el análisis EDS y XRD, motivo por el cual hay contribuciones de emisión de los dos materiales.

4.2 Películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Se obtuvieron películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ depositadas por RF magnetron sputtering sobre sustratos de silicio tipo N (As), con una orientación (100), un espesor de oblea de 850 μm a 900 μm y una resistividad de $0.0015\Omega\cdot\text{cm}$ a $0.004\Omega\cdot\text{cm}$, utilizando los siguientes parámetros de depósito: potencia de 50 W, presión de vacío 15 mTorr, tiempo de depósito de 3 hr, distancia entre el blanco y el sustrato de 4 cm, el proceso se realizó a temperatura ambiente. Primeramente, se realizó un depósito en atmósfera de gas N_2 . El segundo depósito, se realizó en atmósfera con una combinación de gas N_2/Ar a proporción de $\approx 50\%$ cada uno. Las caracterizaciones realizadas a las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ fueron: perfilometría, difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia (PL).

4.2.1 Perfilometría de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

La caracterización de perfilometría fue realizada en un equipo Dektak 150 de la marca Veeco, para poder determinar los espesores de las películas delgadas obtenidas por magnetron RF sputtering. En la tabla 11, se muestran los valores de espesores para cada una de las películas obtenidas de acuerdo con la atmósfera de depósito. También se observa que en atmósfera de N_2/Ar hay en promedio un 328% de mayor depósito que en atmósfera de N_2 .

Material depositado	Espesor de la película en nm de acuerdo con la atmósfera de depósito		% en la diferencia de depósito de N ₂ contra N ₂ /Ar
	N ₂	N ₂ /Ar	
AlN	126.41	260.26	205%
Al_{0.6}Ga_{0.4}N	70.18	325.69	464%
GaN	173.51	548.18	315%
Promedio	123.36	378.04	328%

Tabla 144: Valores de perfilometría de las películas depositadas.

La perfilometría de las películas de GaN en atmósfera de N₂ y en atmósfera combinada de N₂/Ar, se muestran en la figura 75 a) y b). La figura 75 c) y d) muestra la perfilometría de la película de Al_{0.6}Ga_{0.4}N en atmósfera de N₂ y en atmósfera combinada de N₂/Ar. Las películas de AlN en atmósfera de N₂ y atmósfera combinada de N₂/Ar se muestran en la figura 75 e) y f). En términos generales se observa un comportamiento gradual escalonado, así como detalles de imperfecciones formadas durante el depósito, se advierte que en las películas de GaN hay un mayor número de defectos superficiales con respecto a las películas de Al_{0.6}Ga_{0.4}N y AlN independiente de la atmósfera de depósito.

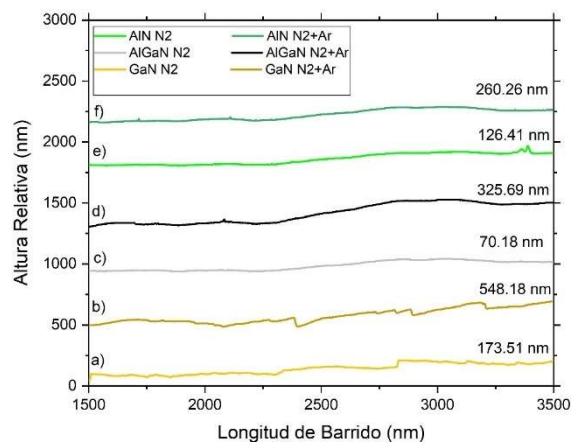


Figura 75: Perfilometría de las películas delgadas, a) GaN en atmósfera de N₂, b) GaN en atmósfera de N₂/Ar, c) Al_{0.6}Ga_{0.4}N en atmósfera de N₂, d) Al_{0.6}Ga_{0.4}N en atmósfera de N₂/Ar, e) AlN en atmósfera de N₂, f) AlN en atmósfera de N₂/Ar.

4.2.2 Fotoluminiscencia (PL) de las películas de $Al_xGa_{1-x}N$

Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos a temperatura ambiente en un equipo FLUOROMAX-3 de la marca HORIBA Jobin Yvon, con un filtro de 370 nm y una lampara de Xenón de 150 W. La figura 75, muestra los espectros de PL para: **1)** polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ obtenidos por la ruta de pirólisis, **2)** película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada por RF magnetron sputtering en atmósfera de N_2 , **3)** película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada por RF magnetron sputtering en atmósfera de mezcla de gases N_2/Ar en una proporción de $\approx 50\%$.

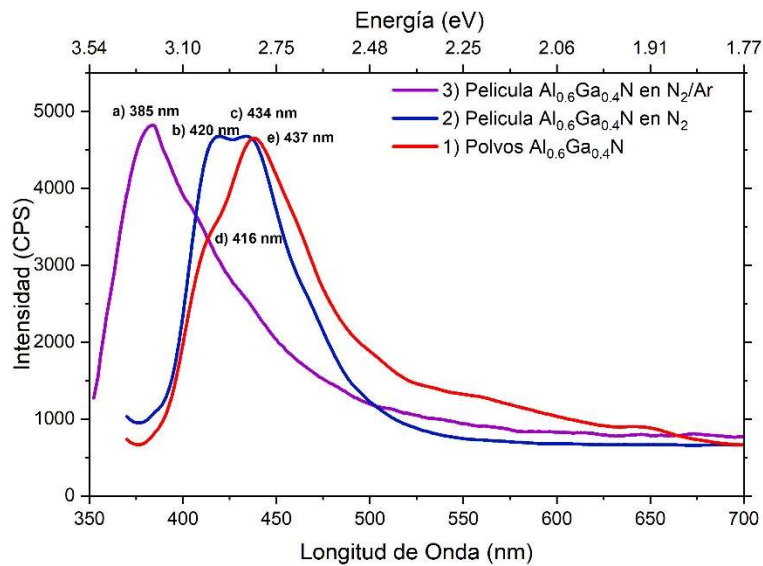


Figura 75: Espectros de PL, 1) Polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, 2) Película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada en atmósfera de N_2 , 3) Película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada en atmósfera de N_2/Ar .

El espectro de PL corresponde principalmente a la emisión cercana al borde y al par donador-aceptor; la película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada en atmósfera de mezcla de gases N_2/Ar se observa un corrimiento de ≈ 50 nm a energías mayores en el rango del Ultravioleta con un máximo de emisión **a)** en 385 nm correspondiente a la emisión cercana al borde de la banda y al par donante – aceptor [61-64]; la película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada en atmósfera de N_2 , muestra 2 máximos de emisión en **b)** 420 nm y **c)** 434 nm, para los polvos de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ se pueden observar los máximos en **d)** 416 nm y **e)** 437 nm [30, 55, 56].

La película de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ depositada en atmósfera de N_2 , se muestra en la figura 76 la deconvolución del espectro PL, se identifican 4 bandas de emisión, la

primera banda es la cercana al borde de la banda (ECBB) que aparece como el pico máximo a) a 412 nm (3.0 eV), así mismo se observa una segunda banda con un pico máximo de emisión atribuido al par donador-aceptor (PDA) b) en 435 nm (2.84 eV), la tercera banda identificada con el pico máximo de emisión c) en 446 nm (2.77 eV) el cual se atribuye a la oxidación en la superficie así como a la emisión relacionada con defectos intrínsecos como vacancias de Ga y Al, los anti-sitios de Ga y Al, defectos de O (DI), la cuarta banda se identifica con el pico máximo d) en 466 nm (2.65 eV) se atribuye a la incorporación de impurezas de C (IMP) [30, 54, 55].

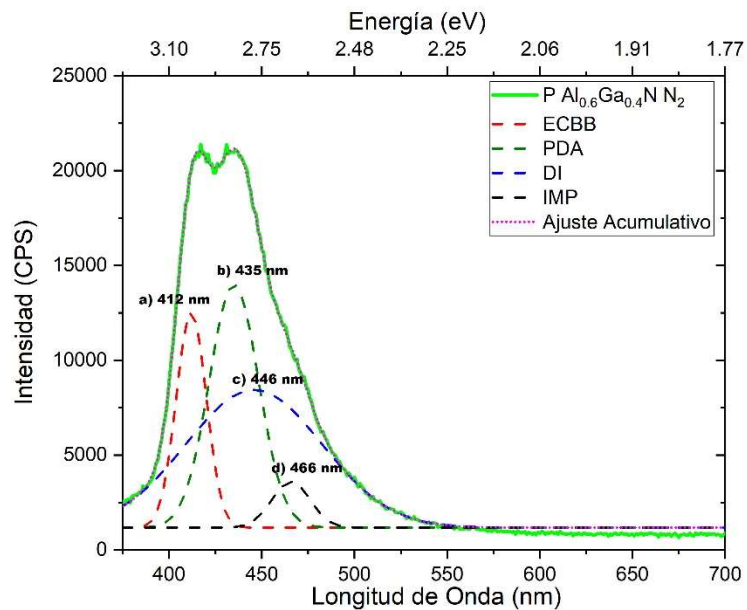


Figura 76: Deconvolución del espectro de PL de la película de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada por erosión catódica en atmósfera de N_2 .

La figura 77 muestra la deconvolución del espectro de PL correspondiente a la película de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada en atmósfera de N_2/Ar , se observan contribuciones de 4 bandas, identificadas de la siguiente manera; emisión cercana al borde de la banda(ECBB) identificando un pico máximo a) en 376.5 nm (3.29 eV), se observa otro pico máximo de emisión b) atribuido al par donador-aceptor (PDA) a 393 nm (3.15 eV), siendo estos los de mayor intensidad; el pico máximo de emisión c) ubicado en 426.4 nm (2.90 eV) se atribuye a la oxidación en la superficie así como a la emisión relacionada con las deficiencias y defectos intrínsecos, las vacancias de Ga y Al, los anti-sitios de Ga y Al, así como los defectos de O (DI), el pico máximo d) en 493 nm (2.51 eV) se atribuye a las impurezas de C (IMP) [30, 54, 55].

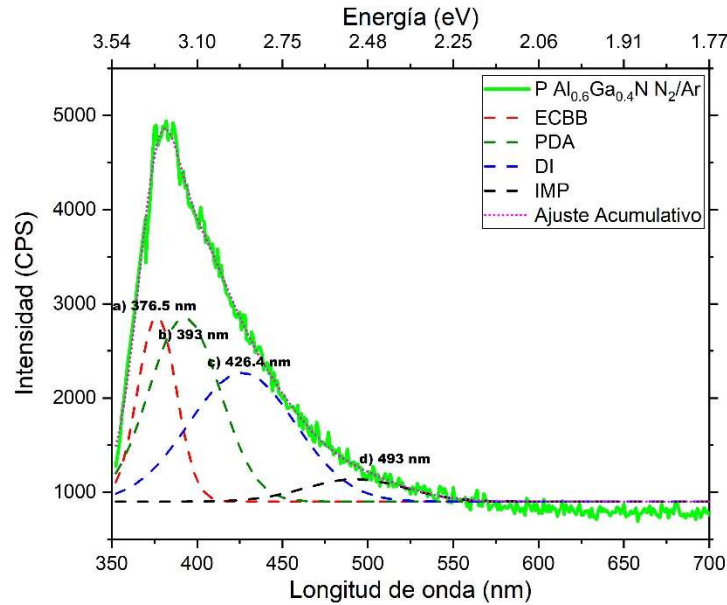


Figura 77: Deconvolución del espectro de PL de la película de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada por erosión catódica en atmósfera de N_2 y Ar.

Los espectros de PL coinciden con los reportados en la literatura en la cual destacan que entre los aspectos que influyen en la emisión de PL es el tamaño de los nanocristales y la cristalinidad del material [61-64]. Entre los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ y la película de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada por RF magnetron sputtering en atmósfera de N_2 , los resultados de PL muestran como el pico máximo la emisión por el Par Donante-Aceptor, el pico correspondiente a los defectos intrínsecos se mantiene al mismo nivel, y el pico correspondiente a las impurezas tiene una disminución considerable en la película de N_2 , esto es atribuible a la atmósfera de depósito. Entre la película depositada por erosión catódica en RF magnetron en atmósfera de N_2 y en atmósfera combinada de N_2/Ar , se nota un desplazamiento de ~ 50 nm a energías más altas, el pico correspondiente a la emisión cercana al borde de la banda y el pico debido al par donante-aceptor tienen el mismo nivel de contribución, se nota una disminución considerable en el pico que corresponde a las impurezas, este comportamiento es atribuible a la combinación de gases en el depósito de la película que propicia la desorción de las impurezas y la incorporación de N_2 [61-64]. Los picos correspondientes a los defectos intrínsecos se mantienen debido a una gran cantidad de defectos puntuales ocasionado por el desajuste de red entre AlN , GaN y la oxidación que por naturaleza se da debido a la técnica de depósito aunado a una

falla en el sello de la cámara principal de depósito del equipo Intercovamex V1 [61-64]. Para obtener más información en la zona ultravioleta se requiere un equipo con la capacidad de realizar barridos con longitudes de onda en el rango de los 200nm a 350 nm y así poder verificar la presencia de picos de emisión en dicho rango en las películas de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada en atmósfera de mezcla de gases N_2/Ar , tal como se ha documentado por autores como M. Jayasakthi o L. Yuxuan Chen entre otros [61-64].

4.2.3 Difracción de Rayos X (XRD) de las películas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

En la figura 78 se presentan los patrones de difracción de las películas de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositadas por RF magnetron sputtering en atmósfera de N_2 , así como en atmósfera de N_2 y Ar; comparadas con la carta PDF ICDD No. 04-018-2009 (Calc)-X-6 que fue la utilizada para los polvos de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ con los que se generaron los blancos para el depósito por RF magnetron sputtering.

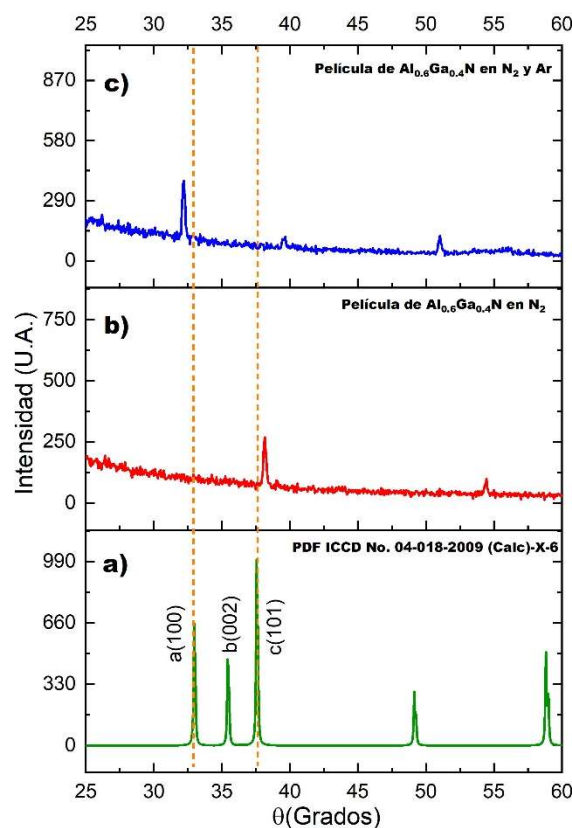


Figura 78: Difractogramas de las películas de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, a) carta PDF ICDD No. 04-018-2009 (Calc)-X-6, b) película depositada en atmósfera de N_2 , c) película depositada en atmósfera de N_2/Ar .

De acuerdo con lo reportado por Yu-Chen Chang et al [65]; las películas de AlGa_n tienen un crecimiento preferencial con orientación del eje c en (002) en presiones de depósito por sputtering de entre 10 mTorr y 20 mTorr, cuando la presión aumenta la intensidad máxima en la dirección (002) de la película de AlGa_n se vuelve más débil e incluso ausente en la orientación del eje c. esto ha sido reportado por N.A. Othman et al. [32, 64, 66].

Acorde con la literatura, el pico de difracción de AlN (002) está ubicado aproximadamente a 36° y el de GaN se ubica en 34.6°, la película de AlGa_n debería mostrar un pico entre los valores mencionados anteriormente, Yu-Chen Chang et al [65]; reportan películas de AlGa_n depositadas por sputtering a una presión de 10 mTorr, lo que propicia un pico de difracción en la dirección (002) a aproximadamente 35.55°, con un desplazamiento de 0.45° para el pico de difracción (002) entre las películas AlGa_n y AlN, debido a que cuando el Ga se dopa en AlN, algunos átomos de Ga reemplazan a los átomos de Al dentro de la red, lo que genera un cambio en la tensión de la red y por ende un cambio en el pico de difracción [32, 64-67].

La figura 78 b) muestra el difractograma de la película de Al_{0.6}Ga_{0.4}N depositada en atmósfera de N₂, en esta se observa el pico de difracción en la dirección (101), no se observa el crecimiento en la dirección preferencial (002), se muestra otro pico a aproximadamente 54° el cual se cree puede estar relacionado con óxidos generados en el proceso de depósito.

En la figura 78 c) se observa el difractograma de la película de Al_{0.6}Ga_{0.4}N depositada en atmósfera de N₂/Ar, se puede observar el pico de difracción con la dirección (100), en este tampoco se observa el crecimiento en la dirección preferencia (002), se observan otros picos en 39° y 51° que se pueden atribuir a la oxidación en el proceso de depósito.

En términos generales la ausencia del pico de crecimiento preferencial de las películas de AlGa_n por RF magnetron sputtering, se atribuye a diversos factores reportados en la literatura; primeramente, la naturaleza policristalina de los III-Nitruros, el método de depósito por erosión catódica, las condiciones de depósito que involucran la atmósfera, la temperatura y la presión.



Capítulo V

5.1 Conclusiones

- 1) Se obtuvo polvos de $Al_xGa_{1-x}N$ por la ruta de pirólisis en un horno mufla en atmósfera de aire, del complejo $(CH_6N_4O)_3 Al-Ga (NO_3)_3$, seguido de una nitruración en flujo de NH_3 a $1000\text{ }^\circ C$ durante 1 hora en un horno CVD de 3 zonas, para las siguientes composiciones de aluminio $x = 0$, $x = 1$ y $x = 0.6$.
- 2) Las temperaturas de pirólisis se determinaron experimentalmente en un rango de $235\text{ }^\circ C$ a $354\text{ }^\circ C$. La temperatura para la muestra de $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ se verificó mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Termogravimétrico Derivativo (DTG), donde se observan 3 etapas de pérdida de masa, el pico principal de pérdida de masa es a $285\text{ }^\circ C$, el cual nos indicaría que el proceso de pirólisis se realizó.
- 3) Los difractogramas de la muestra de polvos $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ y GaN nitrurados en NH_3 por 1 hora muestran la presencia de la estructura cristalina hexagonal wurtzita, con un desplazamiento hacia ángulos mayores respecto al GaN, cuando la composición de aluminio aumenta.
- 4) El patrón de difracción para los polvos de AlN nitrurados en NH_3 por 1 hora mostraron la formación de Al_2O_3 en su fase romboédrica, también se observa la presencia de aluminio metálico en su fase cúbica, por último, en una mínima proporción se determinó la presencia de AlN en su fase hexagonal. La presencia reducida de AlN se atribuye a la alta afinidad de AlN con el O de la atmósfera de aire en el proceso de obtención de los polvos, así como el proceso de nitruración del material combinado con un bajo flujo de amoníaco y la oxidación natural en la síntesis de los III-nitruros.
- 5) Las micrografías SEM mostraron la presencia de aglomerados, donde se observa que al aumentar la concentración de aluminio la morfología de las

placas cambia de placas no bien definidas con textura rugosa y/o esponjosa a placas bien definidas con menor rugosidad en los polvos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

- 6) El análisis EDS muestra las contribuciones de nitrógeno, galio y aluminio acorde con la estequiometría propuesta de estos elementos. Además de la contribución de oxígeno y carbono en las muestras obtenidas, indicativo que la atmósfera de aire junto con el precursor carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) en el proceso de obtención de los polvos, así como la oxidación natural en la superficie durante el proceso de nitruración, fueron determinantes en la incorporación de impurezas durante el proceso de obtención de los polvos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.
- 7) Los espectros de PL para los polvos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mostraron emisiones en un rango de 350 nm (3.5 eV) a 700 nm (1.77 eV) que abarca toda la región visible, dicho rango está relacionado con el tamaño de los cristales, los defectos estructurales y la incorporación de impurezas tales como oxígeno y carbono.
- 8) El depósito de las películas de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ por RF magnetron sputtering, se confirmó mediante perfilometría mediante la cual se observó un mayor depósito en atmósfera de N_2/Ar en una media de 328% con respecto al depósito en atmósfera de N_2 .
- 9) El espectro de PL en la película de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ depositada en atmósfera de N_2/Ar se ve un corrimiento de ≈ 50 nm a energías mayores en un rango más cercano al Ultravioleta, se observa un pico máximo de emisión a 385 nm correspondiente a la emisión cercana al borde, se atribuye que se debe a la incorporación de N_2 y a la disminución de las impurezas de O y C.
- 10) Los patrones de difracción de las películas de $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ no muestran el crecimiento en la dirección preferencial (002), como consecuencia de diversos factores entre los que destacan, la naturaleza policristalina de los III-Nitruros, el método de depósito por RF magnetron sputtering, las condiciones de depósito que involucran la atmósfera, la temperatura y la presión.

Referencias Bibliográficas

- [1] K. Y. Cheng, III–V Compound Semiconductors and Devices An Introduction to Fundamentals, Cham, Switzerland: Springer, 2020.
- [2] H. Yoshida, «GaN Lasers,» de *Encyclopedia of Modern Optics (Second Edition)*, Elsevier, 2018, pp. 271-279.
- [3] S. V. GAPONENKO y H. V. DEMIR, Applied Nanophotonics, Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2019.
- [4] S. G. S. S. K. B.Kuppulingam, «Structural, morphology and optical properties of nanocrystalline GaN and AlGa_n alloys prepared by EDTA Complex Route,» *Materials Research Bulletin, Elsevier*, vol. 77, nº 1, pp. 228-235, 2016.
- [5] R. G. G. G. E. G. F. N. G. A. H. O. E. C. C. M. E. R. T. D. Ana M. Herrera*, «Experimental determination of the pyrolysis temperatures of an organometallic complex to obtain Al_xGa_{1-x}N powders,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 775, pp. 109-115, 2019.
- [6] G. G. E. G. F. N. R. G. G. A. H. O. E. C. C. M. E. R. a. T. D. Ana M. Herrera, «Hexagonal Nanocrystals into AlGa_n Powders Obtained via Pyrolysis from an Organometallic Compound,» *EJERS, European Journal of Engineering Research and Science*, vol. 4, nº 3, pp. 68-72, 2019.
- [7] C. M. G. G. R. G. G. A. H. A. M. H. R. G. E. R. T. D. Erick Gastellóu*, «Influence of the GaAs crystals diffusion in the shift towards low energies in the photoluminescence emission band of the GaN/GaNbuffer/GaAs structure,» *Optical Materials*, vol. 88, pp. 277-281, 2019.
- [8] C. M. G. G. R. G. G. A. H. A. M. H. R. G. E. R. T. D. R. R. A. C. Erick Gastellóu*, «Structural and optical changes of undoped GaN layers grown via radio-frequency magnetron sputtering obtained from GaN powders,» *EJERS, European Journal of Engineering Research and Science*, vol. 4, nº 2, pp. 59-63, 2019.
- [9] C. M. R. G. G. G. G. A. H. R. G. A. M. H. E. R. T. D. J. R. R. R. A. C. Erick Gastellóu*, «Enhanced crystalline size of undoped GaN powders obtained by nitridation of metallic gallium,» *Optical Materials*, vol. 83, pp. 220-224, 2018.
- [10] Z. L. , T. T. , J. S. , W. Z. B. X. H. S. H. J. K. L. S. Q. Z. W. Z. W. Chao Zhao *, «Novel III-V semiconductor epitaxy for optoelectronic devices through two-dimensional materials,» *Progress in Quantum Electronics*, vol. 76, nº 100313, pp. 1-20, 2021.
- [11] K. J. X. S. A. C. G. DABING LI*, «AlGa_n photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices,» *Advances in Optics and Photonics*, vol. 10, nº 1, pp. 43-93, 2018.
- [12] T. D. M. Jacques I. Pankove, «Chapter 1 Introduction: A Historical Survey of Research on Gallium Nitride,» de *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*, ELSEVIER, ACADEMIC PRESS, 1997, pp. 1-10.
- [13] R. J. Kneissl Michael, III-Nitrides Ultraviolet Emitters Technology and Applications, Switzerland: Springer International Publishing Switzerland 2016, 2016, pp. 1-25.
- [14] S. Strite, «GaN, AlN, and InN: A review,» *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 10, nº 4, p. 1237 a 1266, 1992.
- [15] R. D. M. W. C. a. D. W. J Hagen, «Growth and properties of Ga_xAl_{1-x}N compounds,» *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 11, nº 4, pp. 143 - 146, 1978.
- [16] B. M. W. H. Qilin Hua, «Aluminum, Gallium, and Indium Nitrides,» de *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, pp. 74-83.
- [17] M. Ohring, Materials Science of Thin Films Deposition and Structure Second Edition, London: Academic Press, 2002.
- [18] W. C. R. Herbert Paul Maruska, «A modern perspective on the history of semiconductor nitride blue

- light sources,» *Solid-State Electronics*, vol. 111, pp. 32-41, 2015.
- [19] N. S. I. A. a. Y. T. H. Amano, «Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,» *Applied Physics Letters*, vol. 48, nº 5, pp. 353-355, 1986.
- [20] M. K. K. H. a. I. A. Hiroshi Amano, «P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI),» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, nº 12, pp. 2112-2114, 1989.
- [21] A. P. a. N. Martin, «Advanced Strategies in Thin Films Engineering by Magnetron Sputtering,» *Coatings*, vol. 10, nº 419, pp. 1-5, 2020.
- [22] S. A. V. C. S. P. Ramit Kumar Mondal, «Recent advances and challenges in AlGaN-based ultra-violet light emitting diode technologies,» *Materials Research Bulletin*, vol. 140, nº 111258, pp. 1-28, 2021.
- [23] W. L. PETER ETTMAYER, «Nitrides,» de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, pp. 227 - 244.
- [24] T. L. Brown, J. H. Eugene LeMay, B. E. Bursten y J. R. Burdge, Química La Ciencia Central, Estado de México: Prentice Hall como marca registrada de Pearson Educación de México, S.A. de C.V., 2004.
- [25] H. Morkoc, Nitride Semiconductor Device, Fundamentals and Applications, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [26] Y. Tsai y C. Bayram, «Structural and Electronic Properties of Hexagonal and Cubic Phase AlGaInN Alloys Investigated Using First Principles Calculations,» *Nature: Scientific Reports*, vol. 6583, nº 9, pp. 1-9, 2019.
- [27] S. ADACHI, Physical Properties of III - V Semiconductor Compounds; InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [28] R. Núñez-González, A. Reyes-Serrato, A. Posada-Amarillas y D. H. Galván, «First-principles calculation of the band gap of Al_xGa_{1-x}N and In_xGa_{1-x}N,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 24, nº 2, pp. 111-118, 2008.
- [29] S. M. a. S. G. S. Yoshida, «Properties of Al_xGa_{1-x}N films prepared by reactive molecular beam epitaxy,» *Journal of Applied Physics*, vol. 53, nº 10, pp. 6844-6848, 1982.
- [30] S. S. O. C. A. T. F. P. R. Garcia, «Al_xGa_{1-x}N (0≤x≤1) nanocrystalline powder by pyrolysis route,» *Journal of Crystal Growth*, nº 308, pp. 198-203, 2007.
- [31] J. M. a. F. P. J.C. Brooksby, «Correlation of spectral luminescence with threading dislocations in green-light emitting InGaN quantum wells,» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, nº 90, p. 231901, 2007.
- [32] N. A. Othman, N. Nayan, M. K. Mustafa, Z. Azman, M. M. Ikhsan, A. S. Bakri, S. N. Jaffar, A. S. A. Bakar, M. H. Mamat, M. Z. M. Yusop y M. Y. Ahmad, «Structural and Morphological Properties of AlGaN Thin Films Prepared by Co-sputtering Technique,» de *2021 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM)*, Malasia, 2021.
- [33] G. G. A. M. H. C. M. R. G. G. A. H. M. R. J. A. R. a. I. E. G. E. Gastellóu, «A Brief Review of Growth Techniques for Obtaining of III-V Semiconductor Compounds,» *EJERS, European Journal of Engineering Research and Science*, vol. 4, nº 9, pp. 17-21, 2019.
- [34] R. D. Dupuis, «Metalorganic Chemical Vapor Deposition of III-V Semiconductors,» *Science*, vol. 4675, nº 226, pp. 623-629, 1984.
- [35] P. J. Walker, «The MOCVD Challenge. Vol 2: A survey of GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 11, nº 2, 1996.
- [36] H. Morkoç, «III-Nitride semiconductor growth by MBE: Recent issues,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, nº 12, pp. 677-695, 2001.
- [37] K. Yasui, «Origin of "fast electrons" from slow atomic collisions,» *Physics*, vol. 1711, nº 48, 1993.

- [38] W.D.Sproul, D.J.Christie y D.C.Carter, «Control of reactive sputtering processes,» *Thin Solid Films*, vol. 491, nº 22, pp. 1-17, 2005.
- [39] D. Depla, Magnetrons, reactive gases and sputtering, lulu.com, 2013.
- [40] P. Kelly y R. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vacuum*, vol. 56, nº 3, pp. 159-172, 2000.
- [41] F. J. H. S. R. C. Douglas A. Skoog, PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, Mexico, D.F.: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., 2008.
- [42] N. M. S. S. O. R. R. B. H. M. Ng, «Thermogravimetric Analysis of Polymers,» *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, nº 1, pp. 1-29, 2018.
- [43] S. & R. b. V. & M. R. & P. G. & T. S. Loganathan, «Thermogravimetry Analysis for Characterization of Nanomaterials.,» de *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Amsterdam, Elsevier, 2017, pp. 1-46.
- [44] F. Q. T. Hatakeyama, «4 Thermogravimetry,» de *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 IUD, England, John Wiley & Sons Ltd., 1999, pp. 45 - 71.
- [45] M. E. Brown, «3. THERMOGRAVIMETRY (TG),» de *Introduction of Thermal Analysis*, Dordrecht, kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 19 - 52.
- [46] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer y J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York: Springer Science + Business Media New York, 2003.
- [47] w. c. b. P. F. F. a. C. G. Mario Birkholz, «Thin film analysis by X-ray scattering,» de *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH Co., 2006, pp. 1-40.
- [48] B. Inkson, «Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17-43.
- [49] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott y D. C. Joy, «Energy Dispersive X-ray Spectrometry: Physical Principles and User-Selected Parameters,» de *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Nueva York, Springer, 2018, pp. 209 - 234.
- [50] L. H. G. Greczynski, «X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing,» *Progress in Materials Science*, vol. 107, nº 100591, pp. 1-46, 2020.
- [51] A. Takeshi, «Photoluminescence Spectroscopy,» de *Characterization of MATERIALS*, John Wiley & Sons, 2002, pp. 1-12.
- [52] G. MABILLEAU y A. SABOKBAR, «In vitro biological test methods to evaluate bioresorbability,» de *Degradation Rate of Bioresorbable Materials Prediction and Evaluation*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2008, pp. 145-160.
- [53] S. R. S. S. Mamta Devi, *A comprehensive review of the pyrolysis process: from carbon nanomaterial synthesis to waste treatment*, Inglaterra: Oxford University Press, 2021.
- [54] C. Z. A. T. H. M. Romualdo A. Ferreyra, «31. Group III Nitrides,» de *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Switzerlan, Springer, Cham, 2017, pp. 745 - 802.
- [55] X. M. Renjie Jiang, «The characterization of AlGaN nanowires prepared via chemical vapor deposition,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 1, nº 30, p. 16266–16274, 2109.
- [56] S. E. A. G. S. S. a. K. B. B. Kuppulingam, «Structural, morphology and optical properties of nanocrystalline GaN and AlGaN alloys prepared by EDTA Complex Route,» *Materials Research Bulletin*, vol. 77, pp. 228-235, 2016.

- [57] C. Hai, G. Zhang, J. Liu, Y. Zhou, S. Dong, J. Zeng, X. Li, Y. Sun y Y. Shen, « ζ -potential variations of micro-nano sized hexagram-like α -Al₂O₃ particles,» *Journal of Nanoparticle Research*, nº 22, pp. 1-12, 2020.
- [58] A. R. A. Z. A. K. O. K. V. S. Mark Baronskiy, «Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of low-temperature c-Al₂O₃ phases synthesized from different precursors,» *Optical Materials*, nº 53, pp. 87-93, 2016.
- [59] B. B. D. J. J. G. I. S. L. Trinkler, «Peculiarities of photoluminescence of Al₂O₃ bulk and nanosize powders at low temperatures,» *Optical Materials*, nº 33, p. 817–822, 2011.
- [60] X. C. Y. C. Y. X. L. X. T. X. J. L. Y. C. Lan, «Low-temperature synthesis and photoluminescence of AlN,» *Journal of Crystal Growth*, nº 207, pp. 247-250, 1999.
- [61] R. P. R. K. M. B. K. M. Jayasakthi, «Structural and optical characterization of AlGa_N/Ga_N layers,» *Journal of Crystal Growth*, nº 401, pp. 527-531, 2014.
- [62] J. G. P. K. G. M. B. P. A. S. M. S. I. T. L. Dimitrocenko, «AlGa_N–InGa_N–Ga_N NEAR ULTRAVIOLET LIGHT EMITTING DIODE,» *LATVIAN JOURNAL OF PHYSICS AND TECHNICAL SCIENCES*, nº 4, pp. 25-32, 2008.
- [63] J. B. F. X. J. L. Y. C. X. S. D. L. Yuxuan Chen, «Review on the Progress of AlGa_N-based Ultraviolet Light-Emitting Diodes,» *Fundamental Research*, nº 1, pp. 717-734, 2021.
- [64] X. S. F. H. L. H. L. H. Z. Z. W. Z. K.-G. W. S. W. Xuewen Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, nº 667, pp. 346-351, 2016.
- [65] Y.-C. C. a. C.-C. C. Yu-Chen Chang, «Fabrication of AlGa_N High Frequency Bulk Acoustic Resonator by Reactive RF Magnetron Co-sputtering System,» *Materials*, vol. 14, nº 7377, pp. 1-7, 2021.
- [66] N. N. M. K. M. Z. A. M. M. I. M. H. S. N. J. A. S. B. M. H. M. M. Z. M. Y. A. S. A. B. a. M. Y. A. Nur Afiqah Othman, «Effects of radio-frequency power on structural properties and morphology of AlGa_N thin film prepared by co-sputtering technique,» *Journal of Electrical Engineering*, vol. 20, nº 2, pp. 14-18, 2021.
- [67] J. C. S. D. P. B. a. H. H. ROMAN GARCIA-PEREZ, «Impact of nitride and temperature treatment for AlGa_N thin films,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 45, nº 157, pp. 1-9, 2022.