



BUAP

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

**Estudio del efecto de nitruración en películas de GaAs depositadas
sobre sustratos de silicio caracterizadas morfológica, óptica y
estructuralmente.**

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

Presentada por:

Eduardo Alejandro Valdez Torija
Matrícula: 218570591

Dirigida por:

Dr. Antonio Coyopol Solís
Director

Dr. Godofredo García Salgado
Co-Director

©BUAP, Noviembre 2023.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT: 549540

“Estudio del efecto de nitruración en películas de GaAs depositadas sobre sustratos de silicio caracterizadas morfológica, óptica y estructuralmente”

Eduardo Alejandro Valdez Torija

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Instituto de Ciencias
Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores

“Estudio del efecto de nitruración en películas de GaAs depositadas sobre sustratos de silicio caracterizadas morfológica, óptica y estructuralmente”



Eduardo Alejandro Valdez Torija

Asesores

Dr. Antonio Coyopol Solís

Titular A TC del Posgrado en dispositivos Semiconductores

Dr. Godofredo García Salgado

Titular C TC del Posgrado en dispositivos Semiconductores

Eduardo Alejandro Valdez Torija

“Estudio del efecto de nitruración en películas de GaAs depositadas sobre sustratos de silicio caracterizadas morfológica, óptica y estructuralmente”

Asesores: Dr. Antonio Coyopol Solís y Dr. Godofredo García Salgado

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Instituto de Ciencias

Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis doctoral, Dr. Antonio Coyopol y Dr. Godofredo García, por la dedicación y apoyo que ha brindado a este trabajo, por su paciencia, sencillez y guía, por su amistad y por haberme permitido aprender de ellos.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado con una beca durante el programa de Doctorado en medio de una pandemia.

Agradezco al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores por todas las facilidades que se me han prestado durante mi estancia. En especial a Janina Santamaria Velarde y Dr. Mauricio Pacio Castillo, por su grata atención ante todo.

Agradezco a Dra. Blanca Susana Soto Cruz por su tiempo, su guía y su ayuda.

Agradezco a mis tutores de doctorado, Dr. José Alberto Luna López, Dr. Karim Monfil Leyva y Dr. Enrique Rosendo Andrés por el tiempo y los comentarios alentadores a lo largo de estos años.

Agradezco la ayuda técnica de la Dra. Primavera López Salazar, Dr. Francisco Morales Morales, Dra. Laura Elvira Serrano de La Rosa, Ing. María Cristina Zorrilla Cangas y María del Rayo Jimenez Vivanco, sin ellos no podría haber construido una investigación.

Agradezco a mi jurado, Dr. Román Romano Trujillo, Dr. Roberto López Ramírez, Dr. Karim Monfil Leyva, Dra. Reina Galeazzi Isasmendi y Dr. Jesús Capistran Martínez, por sus sugerencias y aportes a esta tesis.

Agradezco a las personas que me estiman y que debo su apoyo incondicional, brindándome energía y animo para crecer como persona y como profesional. Gracias a mi Esposa Lilián, a mi familia política Albino, Lupita y Ángel y a mi familia sanguínea Juan, Margarita, Elisa y Juan Carlos.

A todos, muchas gracias.

Resumen

En este trabajo de tesis, se estudia el crecimiento de películas de arsenuro de galio (GaAs) mediante la técnica de transporte en fase vapor en un espacio cercano (CSVT), sobre sustratos de silicio (Si) tipo n (100) y su efecto de nitruración en ambiente de amoníaco (NH_3). Las películas de GaAs se crecieron a 800, 900 y 1000 °C, y el proceso de nitruración se llevó a cabo a 900 °C con una relación de gases $\text{NH}_3 : \text{H}_2$ de 1:100. Las películas de GaAs con y sin proceso de nitruración se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa y microscopía electrónica de barrido con análisis de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX). Las mediciones de difracción de rayos X con incidencia rasante en las películas de GaAs nitruradas, confirman una estructura wurtzita de GaN policristalino, con orientación preferencial a lo largo de (002), además, se observa un plano cristalográfico de baja intensidad en $2\theta = 52.18^\circ$ correspondiente a Ga_2O_3 . Los resultados de cuantificación en peso promedio (Wt. %) de películas de GaAs nitruradas se determinaron mediante EDS obteniendo; Ga ≈ 79.03 , N ≈ 17.13 , O ≈ 2.03 y As ≈ 1.8 Wt. %. La presencia de los modos GaN, Ga_xO_y , Si y GaAs se encontró mediante mediciones Raman, lo que demuestra una nitruración parcial. La estimación de la banda prohibida por reflectancia difusa fue de entre 3.2 y 3.38 eV; dichos valores son cercanos a los reportados para el GaN en bulto (3.4 eV).

Abstract

In this thesis, the growth of gallium arsenide (GaAs) films is studied using the close-space vapor transport (CSVT) technique on n-type (100) silicon (Si) substrates and its nitriding effect in the ammonia environment (NH_3). The GaAs films were grown at 800, 900 and 1000 °C, and the nitriding process was carried out at 900 °C with a gas ratio $\text{NH}_3 : \text{H}_2$ of 1:100. GaAs films with and without nitriding process were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). Grazing incidence X-ray diffraction measurements of nitrided GaAs films confirm a polycrystalline GaN wurtzite structure, with preferential orientation along (002), and furthermore, a low intensity is observed at $2\theta = 52.18^\circ$ corresponding to Ga_2O_3 . The quantification results in average weight (Wt. %) of nitrided GaAs films were determined by EDS obtaining; Ga \approx 79.03, N \approx 17.13, O \approx 2.03 and As \approx 1.8 Wt. %. The presence of the GaN, Ga_xO_y , Si and GaAs modes was found by Raman measurements, demonstrating partial nitriding. The estimate of the diffuse reflectance band gap was between 3.2 and 3.38 eV; These values are close to those reported for bulk GaN (3.4 eV).

Contenido

Abreviaturas	1
Introducción	2
Justificación del proyecto	5
Objetivos	6
Capítulo 1: Propiedades del GaAs y el GaN en sustratos de Silicio	7
1.1 Sustrato de silicio y su compatibilidad con GaAs y GaN.	7
1.2 Propiedades del arsenuro de galio.	13
1.3 Propiedades de nitruro de galio.	15
Capítulo 2: Métodos de crecimiento de GaAs, Nitruración y técnicas de caracterización	20
2.1 Técnica CSVT para el depósito de películas de arsenuro de galio (GaAs)	20
2.2 Proceso de nitruración aplicado a películas de GaAs	22
2.3 Técnicas de caracterización para el análisis de películas GaAs y GaN	28
2.3.1 Difracción de rayos X	28
2.3.2 Cálculo del tamaño de cristal usando la relación de Scherrer	34
2.3.3 Espectroscopia Raman	35
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido	40
2.3.5 Reflectancia difusa UV-Vis	42
2.3.6 Estimación del valor de banda prohibida a partir de reflectancia difusa	43
Capítulo 3: Desarrollo experimental	47
3.1 Condiciones de crecimiento de las películas de arsenuro de galio (GaAs) por el método CSVT	48
3.2 Condiciones de la nitruración de las películas depositadas de GaAs sobre Si	53
3.2.1 Control de flujos de entrada	55
3.2.2 Procedimiento experimental de la nitruración	56
Capítulo 4: Resultados	60
4.1 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs con y sin nitruración.	61
4.1.1 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs.	62
4.1.2 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.	68

4.2	Caracterización Raman	72
4.2.1	Caracterización Raman de las películas de GaAs.	72
4.2.2	Caracterización Raman de películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.	74
4.3	Caracterización morfológica superficial por SEM.	76
4.3.1	Caracterización morfológica superficial por SEM de las películas de GaAs.	76
4.3.2	Caracterización morfológica por SEM de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración	79
4.4	Caracterización de Composición porcentual por EDS.	82
4.4.1	Caracterización de composición porcentual por EDS de las películas de GaAs.	82
4.4.2	Caracterización de composición porcentual por EDS de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.	84
4.5	Caracterización por reflectancia difusa	86
4.5.1	Caracterización por reflectancia difusa de las películas de GaAs.	87
4.5.2	Caracterización por reflectancia difusa de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración	89
	Capítulo 5: Conclusiones	93
	Bibliografía	95

ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
GaAs	Arsenuro de galio.
GaN	Nitruro de galio.
As	Arsenico.
H	Hidrógeno (como elemento).
H°	Hidrógeno atómico.
H ₂	Hidrógeno molecular.
NH ₃	Amoniaco.
Si	Silicio.
Cu	Cobre.
EGS	Silicio de grado electrónico.
MOCVD	Depósito de metal-orgánicos en fase vapor.
MBE	Crecimiento epitaxial por haces moleculares.
CSVT	Técnica transporte en fase vapor en un espacio cercano.
CVD	Depósito en fase vapor.
MC	Controlador de flujos de masa de gas.
XRD	Difracción de rayos X.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.
UV-Vis	Ultravioleta visible.
FHWM	Anchura a media altura.
TO	Modo transversal óptico.
LO	Modo longitudinal óptico.
E ₁ (LO)	Modo longitudinal óptico E1 (elongación).
E ₁ (TO)	Modo transversal óptico E1 (elongación).
E ₂ (LO)	Modo longitudinal óptico E2 (elongación).
E ₂ (TO)	Modo transversal óptico E2 (elongación).
A ₁ (LO)	Modo longitudinal óptico A1 (amortiguamiento).
A ₁ (TO)	Modo transversal óptico A1 (amortiguamiento).

Introducción

Los diodos emisores de luz forman parte intrínseca del desarrollo tecnológico actual. Están presentes en un sin número de aplicaciones que son parte de nuestra vida diaria; teléfonos inteligentes, pantallas planas, publicidad en espectaculares etc. Este progreso se logró gracias al desarrollo tecnológico que dio lugar a la obtención de materiales semiconductores III-nitruros, entre ellos el nitruro de galio (GaN). Este material semiconductor posee un valor de banda prohibida amplio que se encuentra entre 3.27 y 3.47 eV [1]. Convirtiéndolo en una pieza clave para la fabricación del diodo emisor de luz azul, cuya longitud de onda está alrededor de los 400 nm. La creación de dispositivos emisores de luz en la región del azul permitió una combinación con los otros dos colores fundamentales para obtener toda la gama de colores necesaria para las pantallas planas, además de su posterior aplicación en los sistemas de lectura de DVD de alta densidad usando LASER azul. No fue hasta la década de 1990, cuando Nakamura obtuvo mediante una técnica que tardó años en mejorarse el primer diodo emisor de GaN [2]. Este descubrimiento le permitió la obtención del premio Nobel a los investigadores involucrados [3].

En el año de 1969, surge el primer artículo en donde se deposita GaN por medio de la técnica epitaxia en fase de vapor de haluros, HVPE por sus siglas en inglés *halide vapor phase epitaxy* [4]. Dicha técnica se utilizó para el crecimiento de materiales como arsenuro de galio (GaAs) o demás compuestos como: fosfuro de galio (GaP) y antimoniuro de galio (GaSb), mismos que pertenecen al grupo III-V. Para el depósito de GaN sobre sustratos de zafiro, el galio metálico se transporta

para mezclarse con los gases, haciéndolo reaccionar con Acido clorhídrico (HCl) y amoníaco (NH₃). La exposición de estos gases a temperaturas alrededor de los 900 °C fomentan el crecimiento de GaN cristalino.

En la actualidad los métodos más comunes para crecer GaN son: HVPE [5], depósito químico en fase vapor mejorado por plasma (PECVD, de sus siglas en inglés *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [6], método por flujos de Sodio (*Na-flux*) [7], depósito químico en fase vapor mediante procesos organometálicos (MOCVD, de sus siglas en inglés *metal-organic chemical vapor deposition*) [8], crecimiento epitaxial por haces moleculares MBE (*Molecular Beam Epitaxia*) [9] y Epitaxia en fase de vapor libre de haluros (HFVPE) [7]. Todas estas técnicas requieren de instrumentos de alto coste y/o reactivos difíciles de conseguir en países en vías de desarrollo.

Pensando en los requerimientos de las técnicas anteriores y en ciertas carencias que tienen los institutos que se encuentran en etapas iniciales de crecimiento o bien en países en vías de desarrollo. Conviene desarrollar una técnica que permita la obtención de películas de GaAs de bajo coste que no requiera de equipo especializado para su obtención. A corto plazo el desarrollo de una técnica como la de CSVT podría producir películas de GaAs nitruradas, para su posterior uso en la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes y electrónicos.

Un método poco común para sintetizar nitruro de galio (GaN) es mediante nitruración, siendo aún menos estudiada la nitruración de películas de GaAs para la obtención de películas de GaN. La nitruración es un proceso térmico de enriquecimiento de nitrógeno con poca absorción por parte del átomo metálico (Ga). En el proceso de nitruración, es común el uso de una mezcla de gases para interactuar con la muestra, entre los que se encuentra el amoníaco que por sus propiedades químicas proporciona el mayor porcentaje de nitrógeno. En el proceso de nitruración, el amoníaco se encuentra en estado súper crítico y deberá distribuirse de manera homogénea a lo largo de la muestra pues

es el gas que proporciona el nitrógeno necesario para el enriquecimiento y crecimiento de una nueva estructura. El impacto en la calidad cristalina del material a nitrurar dependerá del tipo de reactivos a utilizar y del control de los parámetros: temperatura, presión, flujo y combinación de gases [10–12]. Los parámetros de la nitruración deben ajustarse teniendo en cuenta que flujos abundantes de amoníaco podrían degradar el propio GaN. Para mantener el flujo de amoníaco en estado super crítico las temperaturas deberán estar cerca a la temperatura de disociación del amoníaco [13].

En este proyecto de tesis se depositarán películas de arsenuro de galio (GaAs) por medio técnica transporte en fase vapor en un espacio cercano (CSVT) por medio de la evaporación de una fuente sólida de GaAs (111) de conductividad tipo n y resistividad eléctrica $\rho = 100 \Omega \cdot \text{cm}$, sobre sustratos de Silicio (Si) (100) tipo n con resistividad eléctrica $\rho = 1 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$. Posteriormente, las películas de GaAs se someten a un proceso de nitruración. Se estudiarán los resultados por las caracterizaciones: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), espectroscopia Raman y perfilometría.

Justificación del proyecto

El GaN es un semiconductor de banda prohibida directa, su valor ronda entre 3.27 a 3.47 eV, por lo cual se considera un material importante en el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como; diodos emisores de luz, diodos láseres, baterías en celdas solares para satélites y dispositivos de carga rápida. Aunado a esto, las propiedades del GaN dependen del sustrato en el que se crezca y de la instrumentación requerida para su crecimiento, usando generalmente técnicas de depósito de alta precisión (MOCVD, MBE) y precursores de difícil acceso (trimetilgalio), difícil de conseguir. Debido a esto, se busca desarrollar nuevos métodos de obtención de bajo coste partiendo del depósito de películas de GaAs por la técnica CSVT y su posterior nitruración depositadas sobre sustratos de silicio. En este sentido se sabe que el silicio es uno de los materiales semiconductores base en la industria microelectrónica. De primera instancia nos serviría de soporte para el análisis del material de GaAs y su posterior nitruración. Por lo cual en este trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas morfológicas y estructurales de las películas antes y después de la nitruración.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto de nitruración en películas de GaAs depositadas sobre sustratos de silicio por el método CSVT.

Objetivos específicos

1. Obtener las películas de GaAs por CSVT en sustratos de Si (100) tipo n con resistividad eléctrica de $\rho = 1 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$, variando la temperatura de depósito de 800, 900 y 1000 °C.
2. Caracterizar óptica, estructural y morfológicamente las películas GaAs obtenidas por CSVT.
3. Obtener películas nitruradas de GaAs.
4. Caracterizar óptica, estructural y morfológicamente a las películas GaAs nitruradas.
5. Analizar y discutir los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones.

Propiedades del GaAs y el GaN en sustratos de Silicio

En esta sección, se describirán las propiedades de cada material sintetizado, su compatibilidad y/o relación de sus propiedades. Así mismo también se describirán las técnicas de síntesis a utilizar en esta tesis.

1.1 Sustrato de silicio y su compatibilidad con GaAs y GaN.

El silicio es un elemento con número atómico 14, además es el segundo elemento más abundante en la naturaleza después del oxígeno, se encuentra en los suelos de la superficie terrestre en una concentración que va del 5 al 40 % de silicio dependiendo su ubicación geográfica. El silicio es un material semiconductor de banda indirecta con un valor de banda prohibida (en inglés *bandgap*) de 1.11 eV. En la naturaleza, la más abundante forma en la que se encuentra el silicio es en óxido de silicio, aunque no sin menos importancia se encuentra también en forma de cuarzo, silicatos (feldspar, plagioclasa, orthoclasa), minerales secundarios o arcillosos ricos en Si (caolín, vermiculita, esmectita), sílice amorfa, además de aluminosilicatos que son minerales que contienen óxido de aluminio y dióxido de silicio [14]. Debido a sus propiedades térmicas y eléctricas, el silicio es utilizado en la fabricación de dispositivos semiconductores.

El silicio de alta pureza y calidad cristalina recibe el nombre de silicio de grado electrónico (EGS por sus siglas en inglés), utilizado como materia prima para el crecimiento del silicio monocristalino. Los procesos para llegar a ese grado comienzan con la conversión de cuarzo en silicio de grado metalúrgico. La reacción química involucrada es: $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$ alcanzando con ello una pureza de hasta el 98 %. La purificación del silicio de grado metalúrgico al grado electrónico (semiconductor) sigue una cadena de varios pasos, en el primero de estos, el silicio metalúrgico se muele hasta tener partículas del orden de $40 \mu\text{m}$, es decir tamaños de 40 veces una millonésima parte del mol. En el segundo paso, las partículas finas alimentan un reactor de lecho fluidizado exponiéndolas a una reacción con gas ácido clorhídrico anhidro a 575 K, la reacción química es: $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$. En el tercer paso, la mezcla de gases obtenidos, se somete a destilaciones fraccionarias que purifican al triclorosilano SiHCl_3 , dejando un rango de impurezas de una parte por millón. Con el proceso final del triclorosilano altamente puro, se obtiene silicio policristalino sólido purificado diluyendo al triclorosilano con hidrógeno, la reacción involucrada es: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3 \text{HCl}$. El reactor que lleva a cabo el proceso es de depósito químico en fase vapor y está configurado para que el silicio policristalino se deposite en varillas de silicio calentadas. Este proceso lleva por nombre Siemens.

Con la semilla de silicio purificado existen métodos para la producción de obleas de silicio como el método Czochralski y el método Bridgman.

Las obleas de silicio, poseen una variedad de propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y electrónicas que aportan ventajas en el desarrollo de dispositivos semiconductores, tal es el caso de su conductividad térmica de $4.35 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, que ayuda a mejorar la conductividad eléctrica a altas temperaturas. Con el dopado se puede tener una oblea de silicio con conductividad tipo p o tipo n; toda la composición de este material se planea en función del uso que se le asigne [15].

En la investigación electrónica, la orientación cristalina de los sustratos de silicio tiene un efecto que influye en las propiedades ópticas y térmicas. Estos efectos se denominan interacciones de sustrato y como su nombre lo dice, son debidos a interacciones y reacciones químicas entre ciertos sustratos y la actividad que se realiza con ellos. En el caso de silicio (100) y arsenuro de galio, los fenómenos de interacción generan un desajuste de red de 4.1 % y un desajuste entre los coeficientes térmicos de 60 % [16]. En el caso de silicio (100) y nitruro de galio los fenómenos de interacción, generan un desajuste de red de 16 % causando una alta densidad de dislocación, además de ello se tiene un desajuste térmico del 54 % [17].

Los resultados de las interacciones de sustrato pueden contraer errores estructurales que se manifestaran si el resultado es un dispositivo electrónico u opto-electrónico. Uno de los factores que generan errores estructurales es la alineación que consiste en tener la simetría superficial adecuada que coincida con el material a colocar sobre este, esto se puede corregir eligiendo la orientación adecuada de oblea de silicio para usar como sustrato [15]. Normalmente, podemos encontrar obleas de silicio en tres diferentes orientaciones, identificadas con los índices de Miller de sus planos cristalográficos, estas son: (100), (110) y (111). La elección de la orientación de cada oblea dependerá del propósito que se le asigne. Las simetrías que representan se muestran en la figura 1.1.

En una oblea de silicio (100), el plano de simetría se puede caracterizar geométricamente por la dirección de crecimiento $\langle 100 \rangle$ paralelo al **eje a** de la red cristalina, es decir, que los planos simétricos son perpendiculares al **eje a** tal y como se muestra en la figura 1.1. A su vez, la oblea de Silicio (110) tiene planos de simetría perpendiculares a la dirección de crecimiento $\langle 110 \rangle$ esta dirección se forma a lo largo de una línea en un ángulo de 45 grados con respecto a los **ejes a** y al **eje b** de la red cristalina. Finalmente la oblea de silicio (111), tiene planos de simetría cristalina perpendicular a la dirección de crecimiento $\langle 111 \rangle$, misma que se forma a lo largo de una línea en un ángulo de 54.7° con respecto a los ejes **a**, **b** y **c** de la red cristalina. Como ya se dijo anteriormente, la elección

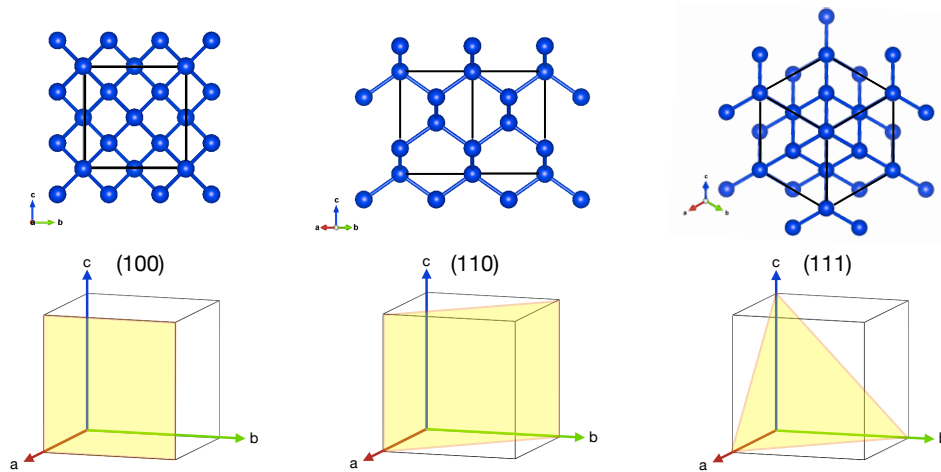


Figura. 1.1: Direcciones (100), (110) y (111) de la estructura cúbica del silicio realizada en VESTA con la data de [18], el esquema muestra las simetrías de la estructura cúbica para cada dirección; la esfera azul representa un átomo de silicio.

de la orientación en una oblea de silicio depende de la utilización de esta. Como sustrato, si se pretende cortar la oblea, la orientación más difícil para esta tarea será la (111), mientras que la más cómoda será la (100).

El silicio como sustrato siempre llamo la atención para el crecimiento de compuestos III-V como GaAs, si se requiere el uso de silicio para depósito arsenuro de galio se lidiara con complicaciones como degradación, agrietamientos y dislocaciones, estos debidos a malos acoplamientos térmicos y a diferencias entre los parámetros de red.

Las estructuras cristalinas del silicio y del GaAs son completamente similares, ambas son redes cúbicas de Bravais centradas en las caras (f. c. c.). Para el silicio, cada vértice y centro de la cara está ocupado por un átomo de silicio (Figura 1.1), mientras que en el caso del GaAs, la estructura f. c. c. se presenta por una Ga en cada vértice del cubo y en cada centro de sus caras (figura 1.2 (a)). En cuanto a la simetría (100), en el silicio se forma una red uniforme en la que cada silicio está enlazado a 4 átomos de silicio con quienes comparte los electrones de su capa externa. La simetría (100) del GaAs esta formada de enlaces uniformes en donde un átomo de galio está enlazado a 4 átomos de

arsénico y viceversa. Es por esto que, la densidad de dislocación entre el Si (100) y el GaAs (100) es alta del orden de $(1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2})$ [16].

En cuanto al beneficio del uso de una dirección específica de la oblea de silicio para el material GaN, es común el uso de obleas de Si (111) ya que la simetría trigonal favorece el crecimiento del plano HCP (0001) del GaN [19], aún así existe una alta densidad de dislocación ($1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) debida a la diferencia entre los parámetros de red ($a = 3.1892 \text{ \AA}$ para el GaN [20], $a = 3.8403 \text{ \AA}$ para el Si [19]). El beneficio de la oblea puede mejorarse con el control de la técnica de crecimiento, para Si (100) se espera una densidad de dislocación de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [21]. Además de la densidad de dislocación alta, existe en ambos sustratos un desajuste alto entre las dilataciones térmicas, siendo el coeficiente de expansión para el plano n del GaN de $5.59 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$, mientras que el coeficiente de expansión del silicio toma los valores de $3.77 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ a $2.59 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ [19]. Este desajuste térmico provoca tensiones en la red al pasar de la temperatura de crecimiento a la temperatura ambiente, ocasionando agrietamientos en las capas crecidas sobre estos sustratos [22]. En el caso de esta investigación se parte de un sustrato de Si (100), depositando GaAs que luego se nitrura. Los desajustes térmicos y de red deben de estar del orden de los reportados anteriormente.

El silicio (100) es un sustrato de bajo coste en comparación con otros sustratos como el zafiro, en cuanto a los desajustes térmicos y de red se tienen los resultados de la siguiente tabla.

Tabla. 1.1: Valores porcentuales de los desajustes de red y térmicos entre los sustratos de silicio y zafiro y el nitruro de galio [23].

MATERIAL	Desajuste de red [%]	Desajuste entre coeficientes de expansión térmica [%]
Silicio	-16	55
Zafiro	16.8	-23

En lo siguiente daremos una breve cita a trabajos relacionados con crecimiento de GaN en sustrato de silicio.

En la cita [24] del autor F. Semond et. al., se hacen crecer heteroestructuras de nitruro de galio y aluminio/nitruro de galio (AlGaN/GaN) sobre sustratos de silicio (111) por la técnica epitaxial MBE. En este caso, se usa amoníaco como fuente de nitrógeno en donde se observa un material libre de grietas en las capas de GaN con espesor mayor a 3 μm espesor. Presentando una alta movilidad de electrones para la heteroestructura sin dopar AlGaN/GaN, además de propiedades ópticas similares a las que tendría crecer GaN sobre zafiro. La técnica usada para que no haya agrietamiento en la estructura, fue comenzar el apilado con una capa buffer de GaN y una temperatura de nucleación de 650 °C y un crecimiento de rampas hasta 900 °C.

En la cita [25] del autor S. A. Nikishin et. al., crecen heteroestructuras de AlGaN/GaN sobre sustratos de silicio (111) por la técnica epitaxial MBE, usando amoníaco como fuente de nitrógeno, donde colocan una capa buffer usando aluminio a temperatura de 1130 a 1190 K (856.85 a 916.85 °C). Como resultado del ambiente de amoníaco, se genera una capa buffer de nitruro de aluminio (AlN) para después crecer la heteroestructura AlGaN/GaN. El resultado de la capa buffer elimina por completo el agrietamiento de la heteroestructura formando capas de más de 1.5 μm de espesor.

1.2 Propiedades del arsenuro de galio.

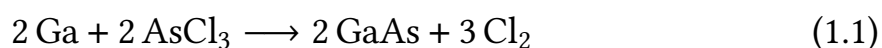
El arsenuro de galio tiene fórmula química GaAs y es un semiconductor perteneciente a los denominados compuestos inorgánicos III-V, posee un ancho de banda prohibida de 1.424 eV (a 300 K), con alta temperatura de fusión de 1238 °C, alta movilidad de portadores de carga y alta resistividad eléctrica (Ver tabla 1.2). De este modo es un material utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos como: dispositivos de alta frecuencia, circuitos integrados (C.I.), C. I. de microondas monolíticos infrarrojos, diodos emisores de luz, diodos láser, celdas solares y ventanas ópticas. Si bien es un material 10 veces más costoso que el Silicio, permite la miniaturización de los circuitos, menor ruido y condiciones necesarias para una optimización electrónica.

Entre las propiedades físicas del GaAs, se encuentra un peso molecular de 144.64 g/mol, un punto de fusión de 1238 °C y una densidad de 5.3176 g/cm³ a 25 °C [26].

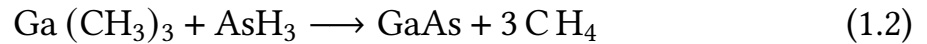
Las técnicas por elección para la síntesis del GaAs de manera industrial son:

- El proceso de congelación gradiente vertical (VGF).
- El crecimiento de cristales usando un horno horizontal con la técnica Bridgman-Stockbarger.
- Líquido encapsulado Czochralski crecimiento (LEC).

Aunque para investigación se tengan los siguientes métodos de crecimiento: Epitaxia de haces moleculares (MBE) y epitaxia en fase gaseosa (VPE). En este tipo de procesos, se tiene la reacción de los gases galio con gas tricloruro de arsénico de la siguiente manera:



Por MOCVD, la reacción que se tiene es con el gas trimetilgalio y arsina, teniendo la siguiente reacción química:



La estructura cristalina del GaAs es cúbica tipo Zinc-Blenda, también denominada cúbica centrada en las caras (fcc). Esta estructura es similar a la estructura diamante, como la del Si cristalino.

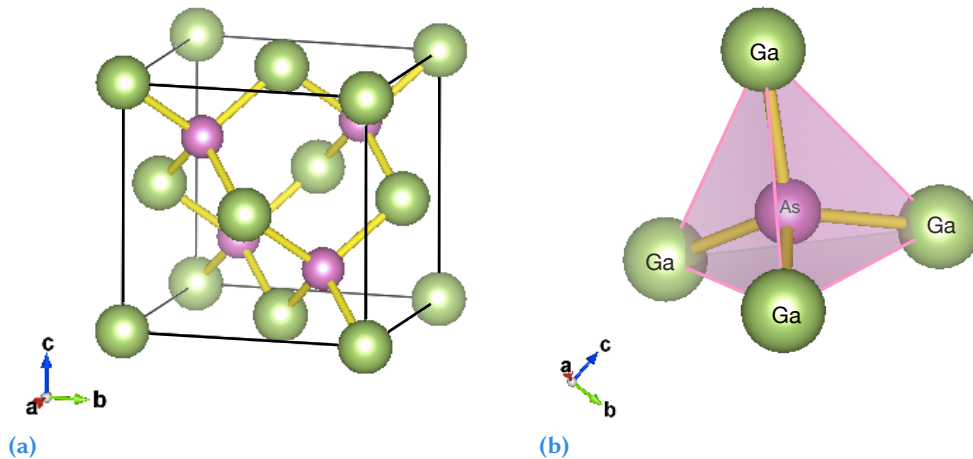


Figura. 1.2: Estructura cúbica del GaAs realizada en VESTA. (a) Estructura Zinc-Blenda del GaAs. (b) Configuración electrónica del GaAs con hibridación sp^3 .

El arsenuro de galio, posee una configuración sp^3 o tetraédrica como se muestra en la figura 1.2b, con enlace covalente entre 1 átomo de As con 4 átomos de Ga y viceversa (Ver figura 1.2a). La red cristalina puede componerse por dos subredes cúbicas centradas en las caras interpenetradas, una desplazada respecto de la otra por una traslación ($a/4$) en la dirección $[111]$, en donde el parámetro de red tiene el valor $a = 5.6532 \text{ \AA}$. En ausencia de imperfecciones, cada subred está ocupada por un mismo tipo de átomos, una de ellas por átomos del galio y la otra por átomos del arsénico, como se muestra en la figura 1.2.

Entre sus propiedades se tienen:

Tabla. 1.2: Valores a las propiedades eléctricas, mecánicas térmicas y ópticas del GaAs obtenidos de [27].

PROPIEDAD	VALOR
Concentración intrínseca de portadores	$1.79 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Movilidad de portadores	$8500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Punto de fusión	1238 °C
Densidad	$5.3176 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Resistividad intrínseca	$1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
Conductividad térmica	$0.46 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Índice de refracción (300 K)	3.666

1.3 Propiedades de nitruro de galio.

El nitruro de galio GaN es un material semiconductor perteneciente a los llamados semiconductores de compuestos III-V. Son ideales en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos debido a la cobertura del espectro electromagnético obteniendo para este grupo emisiones en rojo (0.65 eV para el nitruro de indio) hasta el Ultravioleta (3.43 eV para el nitruro de galio). [28]. Los nitruros habían sido sintetizados en forma de polvo desde los años 1930 y no fue hasta finales de los 1960 que se logra obtener la primer película delgada de GaN por medio de técnicas de epitaxia en fase vapor por Maruska et al. [4]. En la década de los 1990, el GaN se convierte en un material vital en la composición de emisores de luz (LED).

A continuación se enlistan algunas de las aplicaciones actuales del GaN.

- En fotonica diodos emisores de luz (LED).
- Celdas solares de alta eficiencia para sistemas fotovoltaicos.
- Transistores para satélites.
- Componentes de radiofrecuencia, como amplificadores de potencia de RF.
- Transmisión de energía inalámbrica, como cargadores inalámbricos para teléfonos, computadoras portátiles, controladores de consola de juegos, bombas cardíacas y otras aplicaciones médicas.
- Convertidores DC-DC para aplicaciones de comunicación de datos, granjas de servidores y centros de telecomunicaciones centralizados.

- Dispositivos en automóviles autónomos que miden distancias utilizando láseres.
- Imágenes y sensores, como amplificadores de potencia para dispositivos de microondas.

Hoy en día las aplicaciones de este material esta muy relacionada con la fabricación de dispositivos emisores/detectores de radiación electromagnética en el rango del azul al violeta y de alta eficiencia. Por ejemplo, en eficiencia las lámparas LEDs fabricadas con GaN tienen un consumo mucho menor frente a las lámparas incandescentes y tienen un tiempo de vida 10 veces mayor frente a sus antecesoras. Hecho que hizo ganar el premio Nobel del 2014 al equipo de científicos que fabricó el LED azul de alta eficiencia a partir de capas compuestas de GaN [7, 29]. En los sistemas de grabación, es bien sabido que un haz de lectura óptica es proporcional a la longitud de onda λ , y el área de grabado es proporcional a λ^2 [30]. Entonces al tener dispositivos que trabajan con longitud de onda más corta como el azul, asegura mayor densidad de datos guardados en el mismo espacio, además de una mayor rapidez de lectura de estos.

En lo que respecta a sus propiedades, el GaN es un semiconductor de banda directa con una intervalo en su banda prohibida de 3.27 eV a 3.47 eV [1]. Tiene estructura cristalina estable hexagonal tipo wurtzita y estructura cristalina metaestable cubica tipo zinc-blenda. La estructura tipo zinc-blenda del GaN así como su orientación dependerá de las condiciones y técnicas experimentales que se utilizaron para su crecimiento [1]. Algunas técnicas de crecimiento como MBE y MOCVD permiten crecer GaN monocristalino en su estructura estable hexagonal [31]. No obstante muchas técnicas de crecimiento obtienen GaN con una alta densidad de defectos haciendo incluso que las fases cubicas y hexagonales convivan en el mismo material [1]. La convivencia de ambas fases es posible debido a la similitud en la estructura desde el punto de vista energético, aunque vibracionalmente puedan diferenciarse [32]. Como resultado de la inclusión de la fase tipo zinc-blenda sobre la wurtzita está la generación de defectos de apilamiento, dislocaciones en la red, además de defectos puntuales

[1]. En cualquiera de los casos sus enlaces Nitrógeno-Metal que son de alta energía disminuyen progresivamente conforme el metal aumenta su número atómico, es decir, a mayor cantidad de galio aumentará la densidad de defectos del GaN . De cualquier modo, el carácter del enlace covalente hace del GaN un material estable tanto térmica como mecánicamente [30].

La figura 1.3, muestra la estructura wurtzita del GaN, misma que está caracterizada geoméricamente por los parámetros de red $a = b = 3.189 \text{ \AA}$ y $c = 5.185 \text{ \AA}$ [20]. La relación de la celda hexagonal del GaN cumple con el valor adimensional $c/a = 1.6259$ (usualmente $c/a = 1.63$) [1]. La estructura del GaN tiene una energía de defectos alta debido a su formación, esto hace que algunos parámetros de estructura dependan de la técnica de depósito y del sustrato donde se deposite.

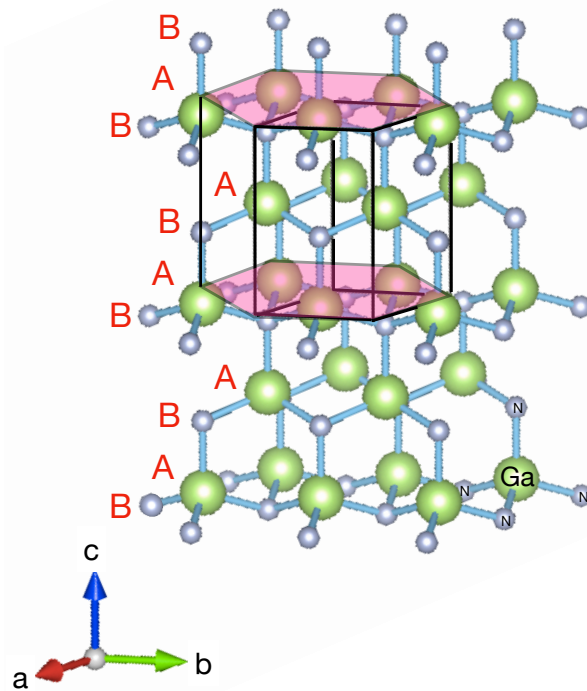


Figura. 1.3: Estructura cristalina wurtzita del nitruro de galio estructura realizada en VESTA con la data de[33].

La estructura wurtzita del GaN consta de dos subredes hexagonales compactas (HCP), en la figura 1.3 podemos observar que cada átomo de Ga está enlazado a cuatro átomos de N y viceversa, es decir, cuatro átomos de Ga están enlazados a uno de N, además, en la dirección del eje c, la secuencia de apilamiento es ABA- BAB [30].

En el caso de la estructura Zinc-Blenda, la celda primitiva tiene dos sub-redes cúbicas centradas en las caras (fcc) interpenetradas e idénticas, con un desplazamiento de $1/4$ respecto a la diagonal hacia el interior del cuerpo, ubiquemos los átomos de Galio en las siguientes coordenadas $(0,0,0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ y $(1/2, 1/2, 0)$. Los átomos de N se ubican en: $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ y $(3/4, 3/4, 1/4)$. Los vectores que definen la celda primitiva son tres vectores de igual longitud con origen en el átomo de Ga y separados con un ángulo de 60° . Por cada átomo de Ga hay un átomo de N desplazado $(1/4, 1/4, 1/4)$ con relación al átomo de Ga, el apilamiento en este caso tiene una secuencia ABCABC en la dirección (111) [30], como se aprecia en la figura 1.4. El parámetro de red que caracteriza a esta estructura cúbica del GaN tiene un valor de $a=b=c= 4.503 \text{ \AA}$ [34].

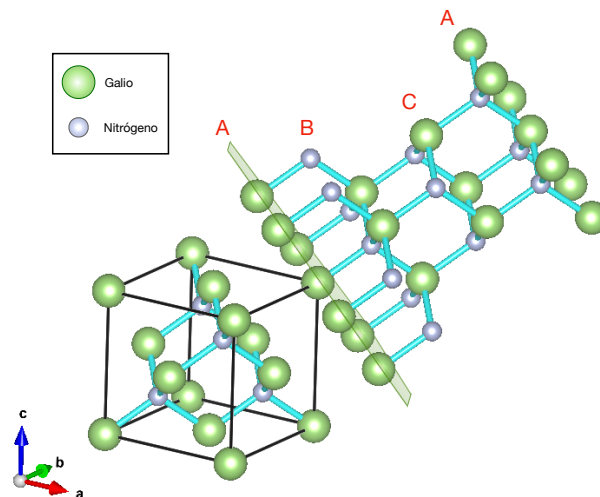


Figura. 1.4: Estructura cristalina zinc-blenda del nitruro de galio Construida en VESTA con los datos de la ficha técnica del GaN cúbico con grupo espacial F-43m y volumen de celda 91.29 \AA^3 [34].

Normalmente el nitruro de galio (GaN) tiene una conductividad tipo n alta con una densidad defectos del orden de $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [35]. De entre los defectos de punto intrínsecos del GaN, se señalan tanto las vacantes del Ga como del nitrógeno que se encuentra intersticialmente [35–38]. A. L. Rosa y J. Neugebauer, en [38], mencionan que el nitrógeno es considerado como defecto de punto intrínseco debido a la diferencia entre radios covalentes, siendo $r_{\text{Ga}} = 1.26 \text{ \AA}$ para el galio y $r_{\text{N}} = 0.75 \text{ \AA}$ para el nitrógeno, lo que conlleva a una diferencia en la energía de formación entre ambas, generando una distorsión en

la red. En ausencia o para un crecimiento con una baja de densidad de defectos se tienen las siguientes propiedades:

Tabla. 1.3: Valores asociados a el material en bulto GaN.

PROPIEDAD	VALOR	CITA
Concentración de electrones	$\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[39]
Movilidad de electrones	$\sim 1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[39]
Movilidad de huecos	$\sim 301 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[40]
Coefficiente de difusión de electrones	$25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Coefficiente de difusión de huecos	$5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Constante dielectrica	$\epsilon_s = 9.5$	[41]
Constante dielectrica a altas frecuencias	$\epsilon_\infty = 5.35$	[41]
Punto de fusión	$2500 \text{ }^\circ\text{C}$	[42]
Densidad	$6.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[42]
Temperatura de descomposición	$850 \text{ }^\circ\text{C}$	[42]
Energía de descomposición	$379 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	[42]
Calor específico	$0.49 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	[43]
Energía de banda prohibida	3.4 eV	[2]
Conductividad térmica	$1.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	[43]
Difusividad térmica	$0.986 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[43]
Coefficiente de expansión	$3.53 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	[43]
Índice de refracción (589 nm, 300 K)	2.29	[44]

Métodos de crecimiento de GaAs, Nitruración y técnicas de caracterización

2.1 Técnica CSVT para el depósito de películas de arsenuro de galio (GaAs)

La técnica de transporte en fase vapor en un espacio cercano CSVT (*Close space vapor transport*, por sus siglas en inglés) es un proceso de depósito químico eficiente y de bajo costo. Consiste en calentar a diferentes temperaturas la fuente sólida de material a depositar y el sustrato [45], manteniendo ambos a distancias cercanas (menores de 2 mm), como se muestra en el esquema de la figura 2.1.

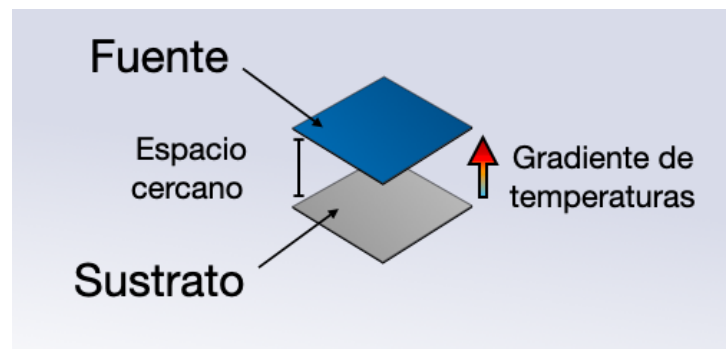


Figura. 2.1: Esquema de la composición de la fuente y el sustrato en el proceso de depósito por CSVT

En sus inicios la técnica CSVT, era conocida como "método del sandwich", ya que la característica adquirida de posicionar la fuente y el sustrato paralelamente, hace alusión a este nombre [46]. No está por demás agregar, que el espacio cercano se puede alojar una cavidad usando pequeñas barreras, mismas que podrían ser útiles de acuerdo al requerimiento del proceso.

Por lo general, un agente transportador (gas), reacciona con la fuente sólida para formar un compuesto volátil que migrará al sustrato. Donde, tiene lugar un depósito de compuestos del material fuente, sobre un sustrato y los subproductos que no reaccionan con el sustrato, migran para repetir el ciclo. El agente transportador no se consume en el transporte de material, es decir, no reacciona para formar parte del depósito. El agente transportador generalmente se introduce a una presión constante y circula en las cercanías del ensamble y en cantidades pequeñas. La fuente puede ser en forma de polvos, monocristales, policristales etc. Por otro lado, las temperaturas de depósito suelen ser moderadas, además es posible hacer un dopaje mientras se crece el material [45].

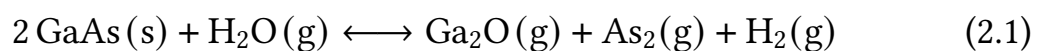
La técnica CSVT es un proceso de depósito químico en fase vapor de naturaleza atomística, es decir, las especies que intervienen en el proceso son átomos. Entre los requerimientos de la técnica CSVT están: la distancia de separación entre sustrato y fuente sólida, la cual debe ser aproximadamente a 1/10 (un décimo) de las dimensiones de la fuente y el sustrato [45], tener un gas que controle la presión dentro del reactor y finalmente un gradiente de temperatura entre la fuente y el sustrato.

La técnica CSVT es eficiente ya que permite una utilización de hasta el 90 % del material proveniente de la fuente y además permite la reutilización de esta.

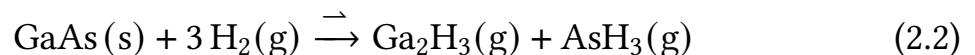
Todos los modelos que tratan de describir la tasa de crecimiento de los sistemas CSVT, toman en cuenta 3 pasos esenciales del proceso.

1. La producción: Este paso primario se logra para una temperatura T1, que es la temperatura a la cual se volatizan los materiales de la fuente para ser transportados.
2. La transferencia de las especies volátiles entre la fuente y el sustrato.
3. El depósito en el sustrato que está a una temperatura T2.

En cuanto a la fase de producción, G. Perrier y R. Philippe [45], fueron los primeros en utilizar vapor de agua como agente transportador en el depósito de GaAs por CSVT. Las temperaturas para generar productos volátiles de la fuente son de 850 a 900 °C y la reacción química que genera es:



Otros gases pueden usarse como agentes transportadores, tal y como lo mostró Cruz -Bueno et al. [47], utilizando como agente de transporte al gas H₂. En este caso, la temperatura T1 ≈ 830 °C y la reacción para generar material volátil de la fuente sólida de GaAs es:



2.2 Proceso de nitruración aplicado a películas de GaAs

La nitruración es un proceso de tratamiento termoquímico en donde la superficie de un material metálico es enriquecido con nitrógeno. Se caracteriza por una baja absorción de nitrógeno en fase gaseosa por parte del metal que se encuentra en el espacio de trabajo del horno [13]. La nitruración se utiliza para dotar al material de dureza, resistencia a fatigas, resistencia a la corrosión y resistencia a desgaste mecánico [48]. No obstante, el alcance de este proceso permite la obtención de películas de GaN y subproductos derivados [49, 50]. Es necesario la combinación de gases (H₂ y NH₃) con una baja concentración de amoníaco,

ya que se ha reportado que a altas concentraciones de amoníaco, existe una descomposición del GaN [51].

En el proceso de nitruración intervienen muchos factores que dependen en gran medida del uso del proceso. Los modelos más estudiados de nitruración son los que corresponden a la nitruración del Hierro (Fe-N) [48, 52]. Las descripciones termodinámicas son la base para estimar pequeñas predicciones en la tasa de crecimiento y la constitución de nitrógeno sobre el material tratado [52]. Por lo que las variables termodinámicas como temperatura, presión, volumen; representarán factores a estudiar para mejorar el proceso de nitruración. Ya que el desarrollo del proceso de nitruración en la zona del material es por difusión de nitrógeno desde su superficie hacia el interior de la muestra. Las difusividades estarán gobernadas por la masa atómica de las especies que intervienen [48]. Los modelos asumen que el control de la nitruración se alcanza al controlar la difusión del nitrógeno. Por lo tanto, el proceso de nitruración requiere que se conozca el potencial químico del nitrógeno sobre la superficie del material. Generalmente, el ajuste del potencial químico de la mezcla de gases que reaccionan en la superficie, ocurre al modificar la concentración de amoníaco en la mezcla de gases que se introducen al horno.

Teniendo en cuenta la disociación de la molécula de NH_3 (Amoníaco) obedecen la siguiente relación química:



Dicha disociación genera al precursor de la nitruración (nitrógeno) y además hidrógeno. La cantidad de nitrógeno absorbido por el metal de la muestra no supera el 0.68 % del peso del amoníaco introducido [13]. Una vez elegida la mezcla de gases y la concentración de amoníaco, las variables tiempo de nitruración y temperatura de nitruración toman un lugar importante en el proceso de nitruración.

Anteriormente, se dijo que en términos generales, el proceso de nitruración se caracteriza de una baja absorción de nitrógeno, además se caracteriza por realizarse a temperaturas relativamente bajas, así que el proceso de nitruración requiere de tiempos de tratamiento prolongado del orden de 48 hasta 80 horas. En este proyecto, el propósito de la nitruración consiste en sustituir los átomos de arsénico por nitrógeno en la red del GaAs, para dar lugar a la formación de GaN. A continuación se mencionan algunas consideraciones para la elección de los parámetros de nitruración.

D. D. Koleske et. al. [51], estima que existe descomposición intrínseca de GaN a la par de su crecimiento si se usa amoníaco en la mezcla de gases del crecimiento. Para flujos pequeños 0.5 SLPM y tiempo de una hora, se tendrá una degradación de 1 μm para presiones entre 40 y 150 torr. Por lo que un tiempos mayores a una hora de nitruración para flujos pequeños de amoníaco en combinación con hidrógeno no se contemplaran. Además de ello, en la misma cita se discute la degradación del GaN al exponerla solamente a hidrógeno a temperaturas de 1000 °C. Lo que lleva a pensar que altas concentraciones de H_2 en la mezcla podría ser una buena elección. Siendo entonces una mezcla de 1 parte de NH_3 por 100 de H_2 (1:100); una consideración prometedora para el proceso de nitruración.

En cuanto a la temperatura de nitruración, para temperaturas mayores a 1000 °C, la eficiencia en la disociación de la molécula de amoníaco es del 40 - 50 % generando así más nitrógeno, lo que podría ser benéfico en este proceso de enriquecimiento de nitrógeno. Sin embargo, como ya se dijo, no es viable debido a la descomposición del GaN a esas temperaturas [23, 51].

La elección de la temperatura de nitruración también dependerá de la dinámica del material GaAs, especialmente del importante papel del Ga líquido en la formación del GaN [23].

Entre las propiedades térmicas del GaAs, la figura 2.2 muestra el diagrama de fase del GaN, centrándose en la cantidad de arsénico como función de la temperatura. En dicho diagrama podemos apreciar para temperaturas menores a las de ebullición de GaAs (1238 °C), la curva denominada rica en galio, donde se tiene GaAs sólido y Ga líquido en forma de gotas.

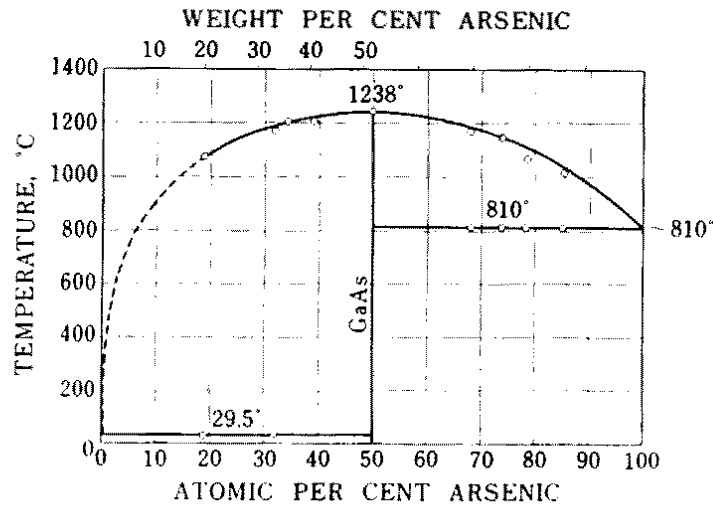
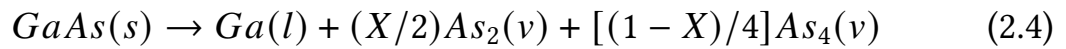


Figura. 2.2: Diagrama de fases del GaAs, teniendo en cuenta la cantidad de porcentaje de arsénico como función de la temperatura, a 1 atm. [53].

Profundizando un poco más, en la curva rica en galio del GaAs. En la cita [54], se muestra que para temperaturas entre 700 y 900 °C y en vacío, el GaAs se vaporiza produciendo una reacción química (Ecuación. 2.4), donde se aprecia la disociación de la molécula GaAs en galio líquido y vapor de arsénico ($As_2(v)$, $As_3(v)$ y $As_4(v)$) [54].



Los valores de X en la ecuación 2.4, suelen ser 1, 2 y 4 [54]. Para temperaturas mayores a 850 °C en vacío, se registra una morfología de gotas de galio en la superficie del GaAs y además se tiene una tasa de vaporización alta de arsénico, tal como se muestra en la figura 2.3.

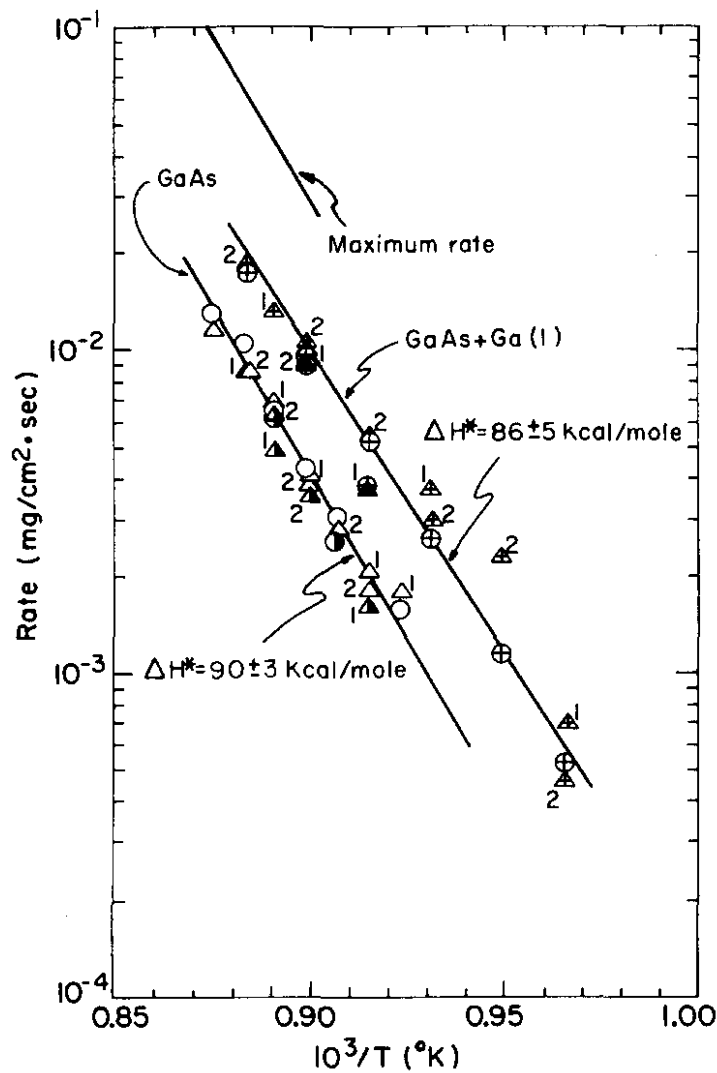


Figura. 2.3: Tasa de vaporización del arsénico en el GaAs dependiente de la temperatura. La tasa de vaporización está en escala logarítmica en unidades $[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$. El eje horizontal las unidades son $[\text{K}^{-1}]$ dado que tiene un escalamiento de $1000/T$ [54].

Es importante mencionar que en el estudio de la disociación del GaAs de los autores C. Y. Lou and G. A. Somorjai [54], para las temperaturas de 700 a 900 °C en el vacío, no se encontró evaporación de Galio, esto porque la temperatura necesaria para llevar al Galio a su fase vapor es muy alta (2204 °C). Lo que aunado a lo anterior, hace de 900 °C, una temperatura de nitruración elegible.

La figura 2.4, muestra tres etapas que nos pueden dar una idea sencilla del complicado mecanismo que sucede en el proceso de nitruración. En la primera etapa, la entrada de amoníaco a concentraciones bajas. En la segunda etapa, la mezcla de gases ($\text{NH}_3:\text{H}_2$) entran en termólisis a 900 °C. En este caso, el

amoníaco se disocia (ecuación 2.3) y se incorpora en la película de GaAs, que a esta temperatura se forman gotas de Ga en la superficie y vapor de arsénico. En esta etapa el arsénico se encuentra en una fracción pequeña en comparación con el galio del GaAs y la mezcla de gases arrastrará los subproductos generados de las reacciones con el arsénico.

Finalmente en la etapa 3, ocurre la formación de la capa superior de GaN, el nitrógeno comienza a difundirse en la película de GaAs reemplazando arsénico por nitrógeno.



Figura. 2.4: Esquema del proceso de Nitruración

2.3 Técnicas de caracterización para el análisis de películas GaAs y GaN

2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción es un fenómeno físico característico de todo tipo de ondas como ondas de sonido y ondas electromagnéticas; el cual consiste en el cambio de propagación de las ondas cuando estas interactúan con un objeto. La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva considerada de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos ya sea orgánicos o inorgánicos como los metales, los materiales cerámicos, polímeros, compuestos intermetálicos, materiales minerales.

El fenómeno de la difracción de rayos X, puede describirse por completo con la ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.5)$$

Donde n es el número de onda, λ es la longitud de onda del rayo X que incide en el cristal, d es la separación entre los planos del cristal y θ es el ángulo de incidencia. La ley de Bragg predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

Para comprender de manera intuitiva la ley de Bragg, se propone imaginar a la difracción como una reflexión de rayos X. Se representara a un cristal como una red de átomos en una matriz periódica, tal y como se muestra en el esquema de la figura 2.5. En esta visualización existe una distancia de separación entre cada plano $d = d_{hkl}$. Al proyectar dos haces de rayos X, con el mismo ángulo de incidencia θ , se tienen sus reflexiones al encontrarse con un átomo del cristal. Se requiere que la información que se obtiene de ambos haces reflejados sea cooperativa, ya que con esa información se generan los datos

sobre la estructura cristalina, lo que se conoce como difractograma. Entonces la diferencia de caminos entre ambos frentes de onda debe ser múltiplo entero de λ . Ya que la diferencia entre los caminos recorridos por el segundo haz es la suma de los segmentos CB con BD. La ecuación hace cumplir el requisito de la ley de Bragg sobre dispersión de rayos X.

$$CB + BD = n\lambda \quad (2.6)$$

Dos aspectos geométricos se pueden apreciar del esquema de la figura 2.5:

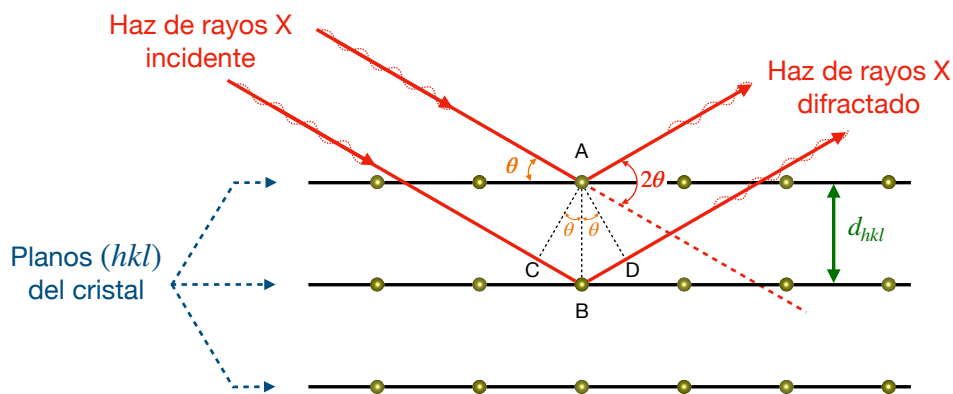


Figura. 2.5: Esquema sobre la difracción de un haz de rayos X partiendo de la suposición en la que los frentes de onda y la difracción de rayos X se comporta como un rayo geométrico.

- La distancia interplanar $d = d_{hkl}$ es la hipotenusa del triángulo rectángulo ACB además, la longitud del segmento CB cumple $CB = d \cdot \sin\theta$.
- Por la simetría en la reflexión, $CB = BD$.

Sustituyendo ambos aspectos geométricos en la condición de Bragg (ecuación 2.6) se obtiene finalmente:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

El difractómetro de rayos X realiza un barrido del ángulo de incidencia θ generando máximos y mínimos detectados que generan un difractograma o el

patrón de difracción del material, cada uno de estos valores detectados cumple con la ley de Bragg.

La difracción de rayos X de una muestra policristalina, permite abordar la identificación de sus fases tanto cualitativamente como cuantitativamente. Cada fase cristalina produce un patrón de difracción característico, no importando si está en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis de materiales. Los estudios que se pueden hacer con la dispersión de rayos X a una muestra van desde estudio de transiciones de fase, estudio de diagramas de fase, medida del tamaño de partícula, etc.

Una base de datos como la de JCPDF (*Joint Committee on Powder Diffraction File*), ayudan a la identificación cualitativa del patrón de difracción de cada material cristalino. Además, un análisis a los datos arrojados por el difractómetro, permiten calcular las propiedades estructurales como el tamaño de cristal, la estructura cristalina y la calidad cristalina. Por ejemplo el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) (*International Centre for Diffraction Data* por sus siglas en inglés), es una organización científica no lucrativa dedicada a recolectar, editar, publicar y distribuir dichos datos.

En la figura 2.6 (a), John E. Davey y Titus Pankey en 1964 [55], muestran dos difractogramas correspondientes a muestras de GaAs depositado por CVD al alto vacío, (A) a 250 °C y (B) a 320 °C. El valor útil de esta caracterización nos aporta la identificación de reflexiones de Bragg correspondientes al material GaAs. Se notan las diferencias en las intensidades de los planos de difracción en donde la dirección de crecimiento preferencial cambia en cada depósito, teniendo para los depósitos a 250 °C la intensidad máxima de difracción en la dirección (220), mientras que para depósitos a 320 °C la dirección (111) es la de mayor intensidad, infiriendo que cada muestra tiene cambios en el tipo de cristalinidad y que es afectada por la temperatura de crecimiento.

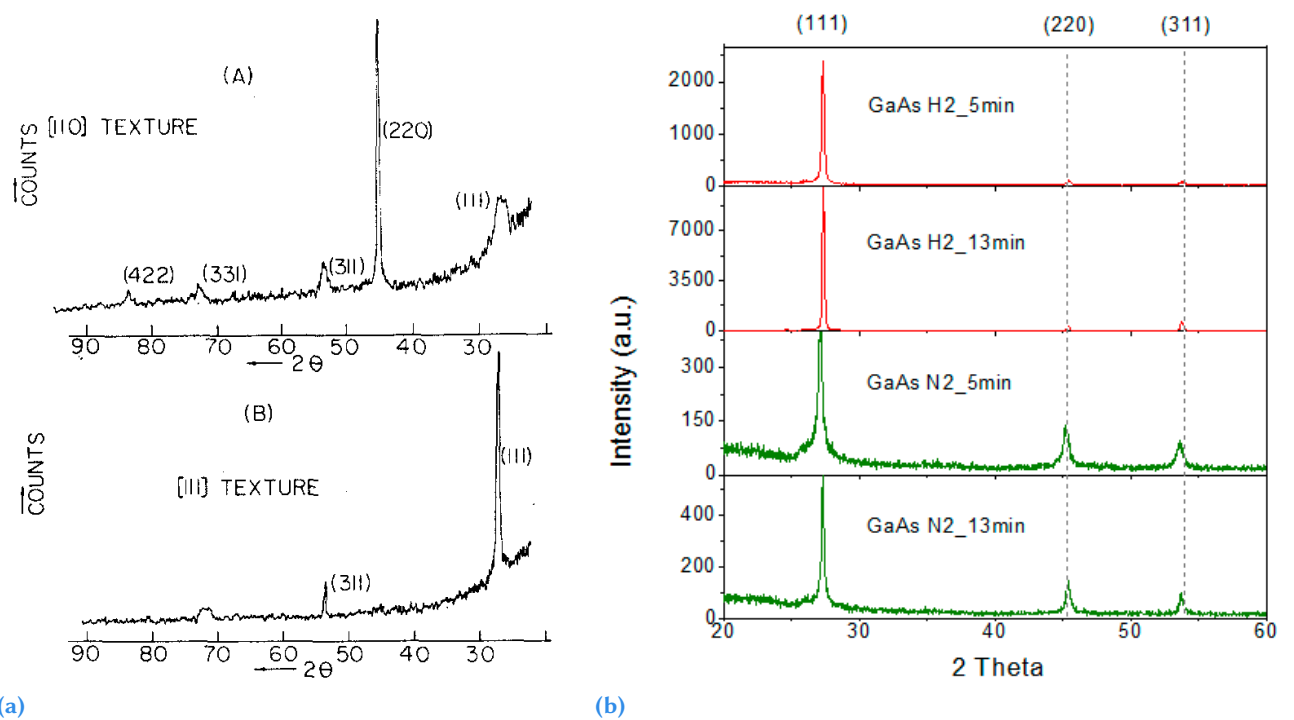


Figura. 2.6: Difractogramas de rayos X a depósitos de GaAs (a) Escaneo rápido de DRX de GaAs depositado a alto vacío a distintas temperaturas (A) a 250 °C y (B) a 320 °C [55]. (b)DRX de GaAs depositado por CSVT en ambientes de hidrógeno y nitrógeno [47].

En la figura 2.6 (b), Cruz-Bueno et. al. muestra cuatro difractogramas de depósitos de GaAs mediante la técnica CSVT, variando el tiempo de depósito así como el gas de arrastre utilizado para su depósito. En su investigación se utilizan la caracterización de difracción de rayos X para identificar el material depositado. El material en cuestión lo hacen crecer en un reactor horizontal auxiliado de un flujo constante de gas (H_2 o N_2). XRD permite visualizar dos direcciones más de crecimiento, la (220) y (311) en los depósitos de GaAs con nitrógeno a diferencia de los resultados con hidrogeno donde se encontró una sola dirección (111). El análisis sobre los difractogramas permite deducir a los investigadores que la muestra GaAs con hidrógeno es la óptima para continuar con la investigación.

En lo que respecta a la caracterización por difracción de rayos X para el nitruro de galio, M. Senthil Kumar y J. Kumar [56] reportan síntesis de polvos de GaN crecidos en un reactor horizontal de cuarzo en donde hizo reaccionar galio

metálico con amoniaco a una temperatura de reacción 950 °C por 8 hrs. La caracterización de difracción de rayos X, ayuda a identificar el tipo de material valiéndose de la base de datos ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y en específico del material GaN con estructura hexagonal tipo wurtzita. La figura 2.7, muestra el difractograma obtenido de los polvos sintetizados. Del difractograma se calculan los parámetros de red, $a = 3.186 \text{ \AA}$ y $c = 5.174 \text{ \AA}$; que concuerdan bastante bien con los reportados para dicha estructura. Finalmente los autores deducen que los picos agudos de alta intensidad en el difractograma se deben a una alta calidad cristalina del material.

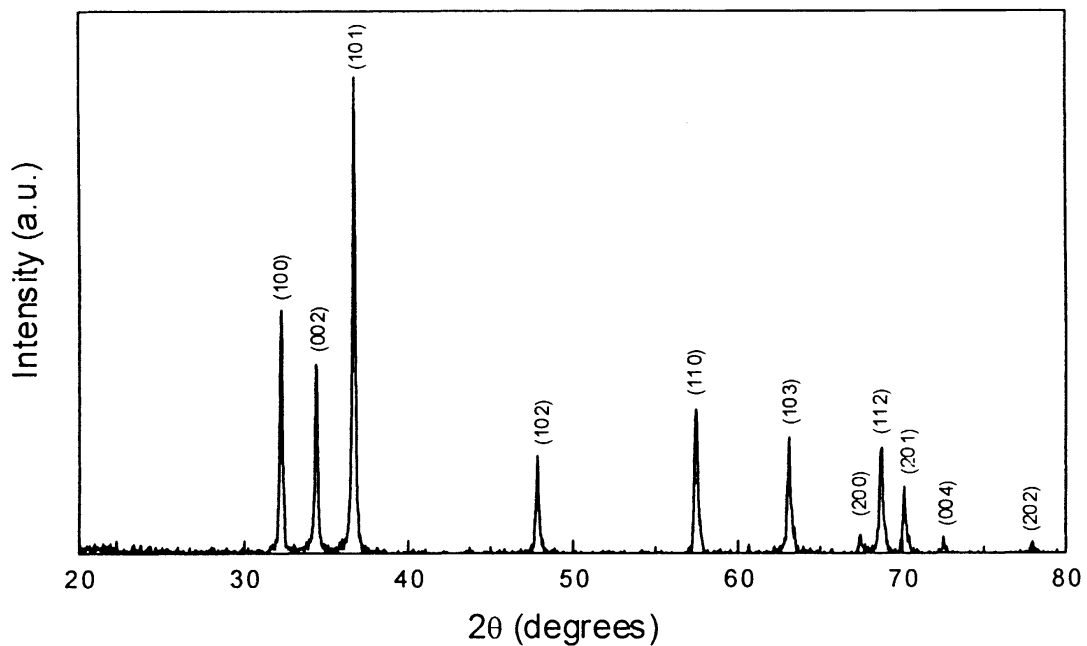


Figura. 2.7: Difractograma en [56] para el material en polvo GaN sintetizado a 950°C por 8 hrs. Se puede apreciar cada una de las fases del GaAs de los datos ASTM para el GaN hexagonal. La agudeza de los picos de alta intensidad está relacionada con una alta calidad cristalina.

Por otro lado, la identificación de los planos cristalográficos de un material se realiza mediante la indexación a los picos de difracción de rayos X mostrados en los difractogramas, partiendo de una carta cristalográfica de un catálogo como el JCPDF. La carta cristalográfica contiene además información estructural así como un patrón de intensidades para cada plano. La figura 2.8 muestra los patrones de intensidades para el material GaAs de estructura cúbica (tipo zinc-blenda); así mismo la figura 2.9 muestra los patrones de intensidad corres-

pondientes a cada plano cristalográfico ubicado en 2θ de un difractograma para material GaN en estructura hexagonal (tipo wurtzita).

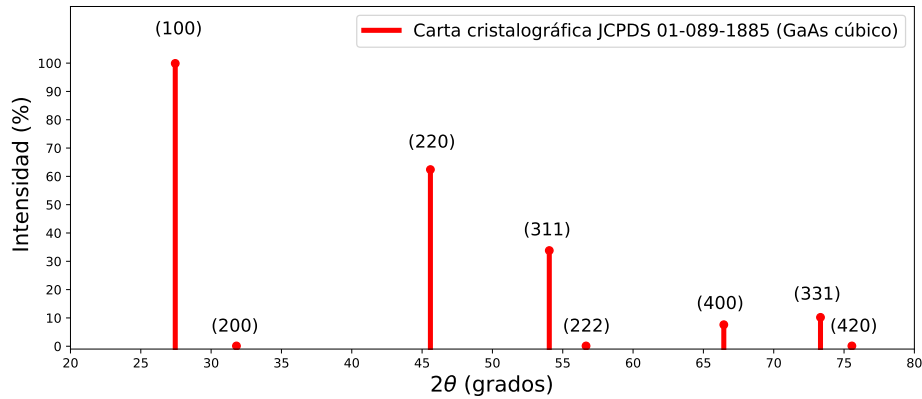


Figura. 2.8: Carta cristalográfica correspondiente al material GaAs con estructura cristalina zinc blenda del JPDF 010-089-1885 [57] caracterizado con una radiación K_{α} de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

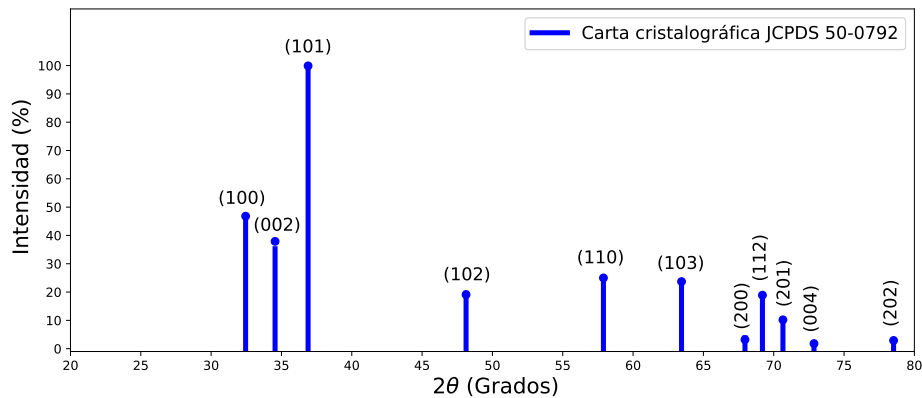


Figura. 2.9: Carta cristalográfica correspondiente al material GaN con estructura cristalina wurtzita del JPDF 50-0792 [20] caracterizado con una radiación K_{α} de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

En lo que respecta al cálculo de las propiedades estructurales, de la ecuación de difracción de Bragg (ecuación 2.6) se obtiene la distancia entre los planos estructurales (hkl), también conocida como distancia interplanar d_{hkl} (ecuación 2.8)

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (2.8)$$

El cálculo de los parámetros de red a , b , y c dependen del sistema cristalino. Para el caso del sistema cristalino cubico sin importar el tipo de celda unitaria ya sea sc (cubica simple), fcc, (cubica centrada en sus caras) o bien bcc (cubica centrada en el cuerpo) se tiene que $a=b=c$. Siendo a el parámetro de red cúbico; este se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.9)$$

Para el sistema cristalino hexagonal que es el otro sistema de interés, los parámetros de red son $a = b \neq c$, mismos que se obtienen de la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

2.3.2 Cálculo del tamaño de cristal usando la relación de Scherrer

El tamaño de cristal es un parámetro que se puede determinar por medio de la caracterización XRD, este tamaño también es denominado "tamaño aparente" y esta relacionado con el volumen coherente presente en el material para un pico de difracción en específico [58].

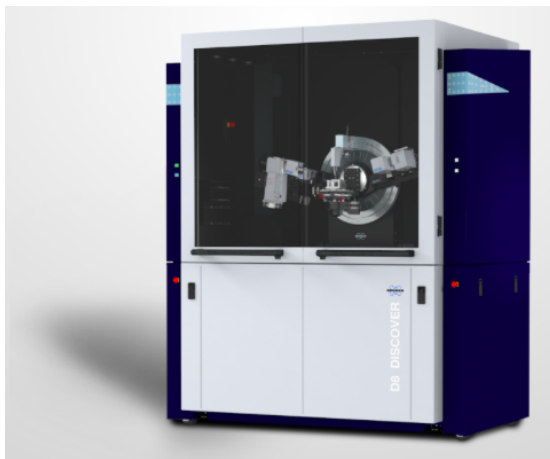
Para la determinación de los tamaños de cristal se usa la ecuación de Scherrer, que estima de manera estadística la relación que existe entre la posición del pico de difracción y la anchura a la altura media del pico (FWHM) [59] para obtener el tamaño de cristal, como se expresa en la ecuación 2.11.

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (2.11)$$

Donde D es el tamaño de cristal, θ es el ángulo de la reflexión de Bragg medido en radianes, β es la anchura a la altura media del pico (FWHM) medida en radianes y K la constante de Scherrer relacionada con la forma geométrica del cristal. Normalmente se asumen valores de K de 0.89 a 0.94 [59].

En la actualidad el valor de $K = 0.9$ es el que a menudo se usa como constante de Scherrer a conveniencia, no obstante puede uno obtener algunos valores de otras investigaciones como en la cita [60]. Se puede utilizar $K=0.89$ para partículas esféricas, $0.83 < K < 0.91$ para partículas cúbicas, $0.73 < K < 1.03$ para partículas tetraédricas y $0.82 < K < 0.94$ para partículas octaédricas.

La figura 2.10, muestra el difractómetro de rayos X empleado en este proyecto de tesis que pertenece a la marca BRUKER 106 modelo AXS D8 "Discover" que posee una de radiación K_{α} de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5418$ nm. Dicho equipo está diseñado para la caracterización de materiales amorfos, policristalinos, películas delgadas, polvos y multicapas, apto para mantener una incidencia de haz rasante. La figura 2.10a, muestra el armario de seguridad con blindaje de plomo en donde se encuentra el difractómetro D8. La figura 2.10b muestra difractómetro fuera de su armario de seguridad.



(a)



(b)

Figura. 2.10: Fotografías del difractómetro BRUKER D8 Discover obtenidas del catálogo BRUKER. (a) Difractómetro D8 con carcasa armario de seguridad. (b) Difractómetro D8, se observa el detector, la plataforma porta muestras y el haz montados en el chasis goniómetro ATLAS.

2.3.3 Espectroscopia Raman

El fenómeno de efecto Raman fue detallado por el físico Chandrasekara Venkata Raman de origen indio en el año de 1928 [61–63] valiéndole por su desarrollo

el premio Nobel de física dos años después en 1930. El fenómeno Raman comprende el estudio de modos rotacionales y vibracionales moleculares de una sustancia a partir del estudio de dispersión inelástica de la luz sobre la sustancia.

La base del análisis de espectroscopía Raman consiste en hacer incidir una luz monocromática de frecuencia, llamada frecuencia incidente (ν_0), sobre un material del cual se desea estudiar sus propiedades, vibracionales, intramoleculares y intermoleculares fundamentales. Al examinar la luz dispersada por el material, se obtiene una porción mayoritaria de dispersión con la misma frecuencia ν_0 conocida como dispersión de Rayleigh. Una menor porción de luz dispersada presenta cambios en la frecuencia de incidencia, mismos que son resultado de interacción luz-materia, y proporciona información molecular del material de estudio. A esta pequeña fracción de luz dispersada se le conoce como dispersión de Raman. Las nuevas frecuencias se denominan frecuencias Raman y sus variaciones con la frecuencia ν_0 son equivalentes a variaciones de energía. Debido a que cada ión y átomo del material está sometido a cierta estructura molecular, por ende está también sometido a movimientos vibracionales y/o rotacionales constantes a frecuencias bien determinadas que dependen de la masa de las partículas y del enlace existente entre ellas. A cada movimiento vibracional o rotacional de la partícula corresponderá una energía molecular, así que el efecto Raman se manifiesta cuando el fotón del haz incidente es dispersado [63, 64]. La tasa de fotones dispersados del efecto Raman es de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} fotones que no lo son. En lo que respecta a la interpretación del fotón dispersado, la interacción fotón-molécula comienza con el fotón incidente de energía $h\nu_0$ con h la constante de Planck ($h = 1.054\ 571\ 82 \times 10^{-34}$ J · s). Su energía es mayor que la energía que posee la diferencia entre los dos niveles energéticos próximos permitidos, ya sea vibracionales o rotacionales de la molécula. Al interaccionar el fotón, sede su energía a la molécula para llevarla transitoriamente a un nivel superior de energía vibracional o rotacional no

permitido, que abandonara rápidamente emitiendo un fotón con una frecuencia que dependerá del salto energético que experimente la molécula.

Los casos que se analizan de este efecto son; si el fotón emitido como resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón con la misma energía incidente será un choque elástico y corresponderá a dispersión de Rayleigh. En caso contrario será un choque inelástico y corresponde a la dispersión Raman. En este caso el fotón puede tender una menor energía a la incidente, llamada dispersión Raman Stokes. Existe la posibilidad de tener una mayor energía que la incidente en donde exista una transferencia de energía de la molécula al fotón, esta dispersión se conoce como dispersión Raman anti-Stokes. En el caso inelástico, el fotón tendrá una frecuencia $\nu_o - \nu_r$ para dispersión Raman Stokes y una frecuencia $\nu_o + \nu_r$ para dispersión Raman anti-Stokes, como se observa en el esquema de la figura 2.11. Las ν_r son conocidas como frecuencia Raman y cada material tendrá un conjunto distinto característico de frecuencias Raman en base a los enlaces químicos que la forman.

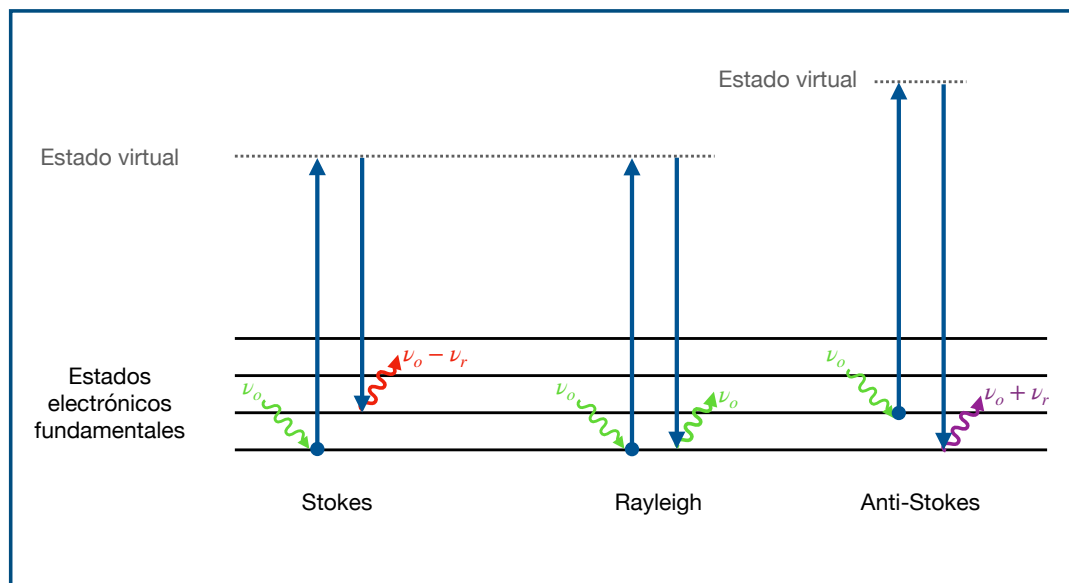


Figura. 2.11: Esquema de dispersión Raman-Stokes, Rayleigh y Raman-anti-Stokes

El espectro Raman consiste en la recolección de estos efectos Raman. Graficando el número de onda normalizado $\bar{\nu}$ al que se producen contra sus intensidades

ópticas de la dispersión. El número de onda normalizado, se obtiene de la siguiente ecuación.

$$v = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.12)$$

El espectro Raman consta de una banda central conocida como banda Rayleigh y dos bandas de menos intensidad óptica que son las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Si se desea conocer los modos vibracionales o rotacionales de la muestra conviene representar al espectro Raman graficando el desplazamiento de las frecuencias Raman con respecto la frecuencia de incidencia, como se observa en la figura 2.12. Así el número de onda normalizado v cambia a:

$$v = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad (2.13)$$

en donde ν_0 es la frecuencia de excitación del láser monocromático del espectrómetro Raman.

La caracterización por espectroscopía Raman, es una técnica fotónica de alta resolución, cero invasiva, en la que la muestra a estudiar no requiere de preparación alguna y que provee de información detallada sobre la estructura química y sus interacciones de manera rápida.

El GaN hexagonal pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ con 4 átomos por celda unitaria. Así que normalmente por lo que respecta a su geometría se espera tener los siguientes grupos $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ y $2E_2$ [56]. Cheng et. al. reportan para el GaN monocristalino hexagonal que las frecuencias asociadas a cada modo Raman son: para $A_1(TO)$, la frecuencia está en 531 cm^{-1} , para $E_1(TO)$ su frecuencia está en 560 cm^{-1} y para E_2 su frecuencia está en 569 cm^{-1} .

En el trabajo de M. Senthil Kumar en la espectroscopia de Raman para GaN en polvo, se observan los modos $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, E_2 , la frecuencia a la que se encuentran es; 530 cm^{-1} , 554 cm^{-1} y 564 cm^{-1} respectivamente (Figura 2.12). La razón para la que existe este corrimiento, se debe a los defectos en esta muestra

policristalina en comparación con la monocristalina de Cheng et. al. Finalmente todas las caracterizaciones deben ser consistentes y deben poder someterse a un razonamiento que acompañado de características cuantitativas determine un aporte a la investigación.

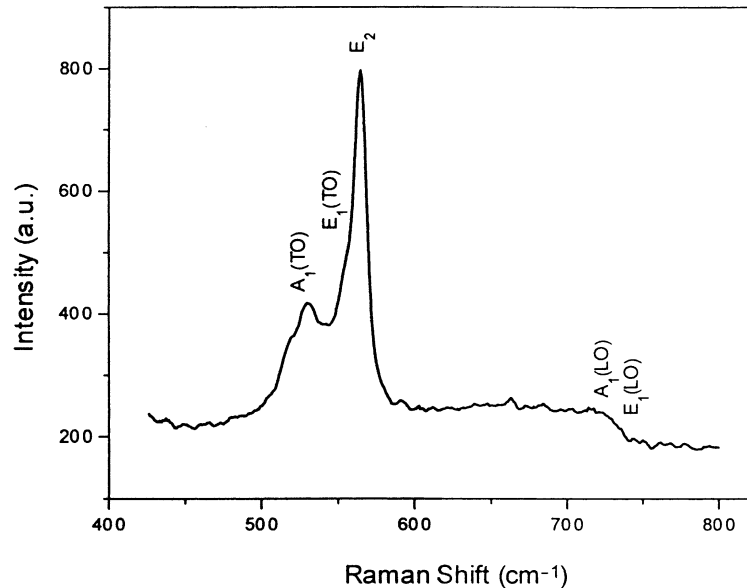


Figura. 2.12: Espectroscopía Raman de GaN policristalino sintetizado de polvos del mismo material [56].

La figura 2.13 muestra el microscopio Raman utilizado en este proyecto de tesis. El microscopio pertenece a la marca Thermo Fisher Scientific y está registrado bajo el modelo Raman Thermo Scientific™DXR™3 del catálogo "IQLAADGABFFAHCMAPB". Entre sus propiedades se encuentran:

- Resolución espacial de hasta 540 nm.
- Consigue un intervalo de temperatura de funcionamiento de 16 a 27 °C.
- Admite varios láseres de excitación: 455 nm, 532 nm de brillo alto, 532 nm de potencia alta, 633 nm de brillo alto, 633 nm de potencia alta, 780 nm.
- Logra un rango espectral completo de 3500 – 50 cm⁻¹.
- Alcanza una profundidad cofocal de hasta 1.7 μm.



Figura. 2.13: Fotografía del microscopio Raman DXR™₃ obtenida del catálogo Thermo Fisher Scientific.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio permite ampliar la imagen de objetos pequeños, los detalles de resolución y la ampliación dependerán del instrumento y en general existen dos clases de microscopios, los ópticos (OM por sus siglas en inglés) y los de barrido electrónico (EM por sus siglas en inglés).

El instrumento SEM (microscopio electrónico de barrido por sus siglas en inglés) fue desarrollado por Ardenne y mejorado a lo largo de los años por muchos científicos. No fue hasta después de 1952 que Oatley, Smith y McMullan introdujeron una serie de mejoras. Como un cañón de electrones de mayor voltaje (40 kV), un procesador de imágenes y un escaner de doble deflexión que permitió una ampliación de mayor a 8000x [65]. En la actualidad la microscopía electrónica de barrido SEM es una herramienta de análisis útil en muchas disciplinas de la ciencia, capaz de estudiar cuantitativamente materiales orgánicos e inorgánicos a escalas nanométricas, alcanzando hasta una ampliación de 1,000,000x de la muestra para los modelos más avanzados [65].

La formación de imágenes en un microscopio SEM dependerá de las señales producidas a partir de las interacciones electrón-materia, que en su mayoría son de tipo dispersión elástica e inelástica [66].

La dispersión elástica del SEM se caracteriza por tener pérdida de energía despreciable durante la colisión de electrones incidentes, ya sea con el núcleo

atómico o con electrones de la capa exterior que tengan la misma energía. Otra característica de la dispersión elástica es un cambio de dirección de dispersión en ángulos grandes, sí los electrones se dispersan en un ángulo mayor o igual a 90° se denominarán electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés) [66].

La dispersión elástica del SEM se caracteriza por la transferencia de energía de los electrones de haz primario al átomo. La cantidad de energía que se transfiere dependerá de la excitación de los electrones del átomo de la muestra (individual o en grupo) y de su energía de enlace de los electrones con el átomo. La interacción electrón incidente con el átomo o los electrones de este conduce a la generación de electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés) que poseen energías menores a 50 eV. Los electrones secundarios son la señal más utilizada en el procesamiento de la imagen SEM [66]. Además de las señales SE, se producen otras señales cuando un haz de electrones golpea una muestra. Entre las que se encuentran, emisión de rayos X característicos, emisión de electrones Auger y catodoluminiscencia, como lo muestra la figura 2.14.

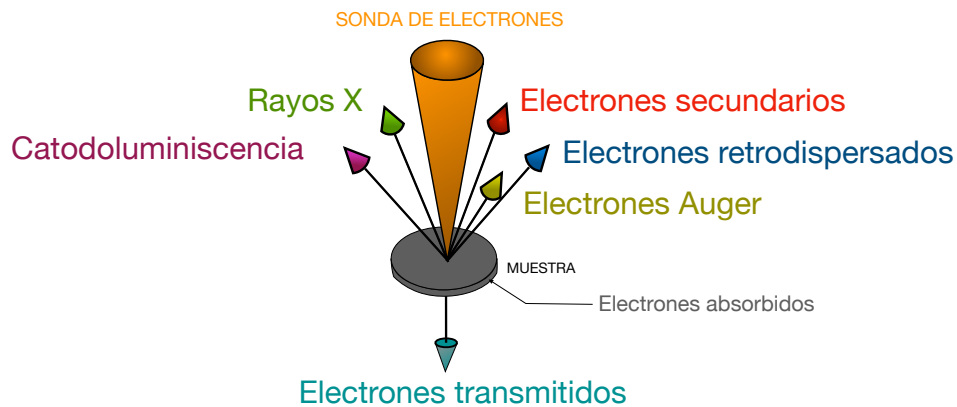


Figura. 2.14: Esquema de las señales obtenidas de la muestra por los electrones incidentes de un SEM.

El análisis SEM de las muestras de este proyecto de tesis se realizó con un microscopio electrónico de barrido de campo Schottky de la marca Jeol modelo JSM-7800F, que se encuentra en el laboratorio de microscopía SEM del centro de investigación en óptica, a. c. (CIO) en León Guanajuato. Dicho equipo es capaz de analizar muestras con un poder de amplificación desde $\times 25$ hasta \times

1 000 000 , utilizando un voltaje acelerador desde 0.1 hasta 30 kV alcanzando resoluciones de hasta 0.8 nm.

2.3.5 Reflectancia difusa UV-Vis

Los parámetros experimentales para espectroscopia UV-Vis permiten tres configuraciones de sus detectores, la medición de transmisión, reflectancia difusa y absorción. Para muestras opacas es imposible obtener información sobre transmisión, para estos casos, reflectancia difusa o absorción son la configuración por elección [67].

En la configuración de reflectancia difusa, un espectrómetro UV-Vis mide la luz difuzamente reflejada en lugar de su transmisión. Típicamente la medición de la muestra envuelve el uso de un accesorio esférico para la captura de los fotones que son reflejados en todas direcciones desde la muestra. Este accesorio lleva por nombre esfera integradora y se muestra su funcionamiento esquemático en la figura 2.15.

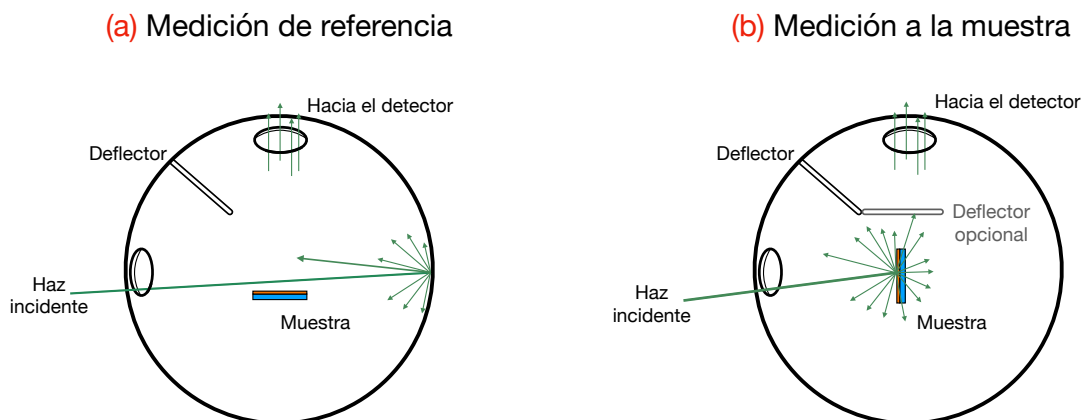


Figura. 2.15: Esquema de la esfera integradora del espectrómetro UV-Vis [67].

El interior de la esfera integradora está cubierto con un material altamente reflejante y tiene un puerto de entrada que registra la entrada de luz y uno de salida que está conectado a un medidor, garantizando la recolección de la luz reflejada difusamente y especular. La esfera integradora debe contar con

un tapón óptico o sumidero de difusión especular que evite la contribución de reflexiones especulares al espectrograma UV-Vis de reflectancia difusa. Las reflexiones especulares son aquellas cuyo ángulo incidente y reflejado tienen el mismo valor, por lo cual se sobreentiende que las reflexiones de este tipo no han sufrido ninguna absorción en la muestra. Este tipo de reflexiones puede agregar ruido, disminuir la precisión y además contribuye a la formación de picos falsos en los datos arrojados por reflectancia difusa. La reflectancia difusa contiene información sobre los estados electrónicos dentro del material, pues proviene de un haz absorbido parcialmente, que después de interactuar, la fracción de fotones que se vuelve a emitir tendrá información de la interacción ocurrida y saldrá en ángulos diferentes al incidente, que es la reflexión que nos interesa medir.

En cuanto a los detalles técnicos de la obtención del espectro de reflectancia difusa. Se comienza realizando una medición con el equipo sin muestra, este recopilará todas las señales de referencia. Una vez que se tienen las señales de referencia se prepara el equipo, para ser utilizado con la muestra a medir. La comparación entre los resultados y la señal de referencia culminará en un espectro de reflectancia difusa que garantiza la disminución de contribuciones por parte de reflexiones especulares.

2.3.6 Estimación del valor de banda prohibida a partir de reflectancia difusa

Mediante un espectro de absorción, es posible estimar el valor de la banda prohibida (E_g). En un espectro UV-Vis para un semiconductor de banda prohibida directa y sin defectos (ideal), se espera que no existan fotones absorbidos cuyas energías estén por debajo de la banda prohibida, además se espera lo contrario, es decir, que haya un aumento significativo en la absorción de fotones cuyas energías estén sobre la banda prohibida.

En un espectro UV-Vis de un semiconductor ideal se tendrá un punto en el que la absorción comienza a aumentar desde su línea base, ese punto representa la cantidad mínima de energía requerida para que el fotón excite a un electrón a través de la banda prohibida y así sea absorbido en el material semiconductor. El punto en el que la absorción comienza a aumentar en un espectro UV-Vis, estará en términos de longitud de onda [nm]. La conversión a unidades de eV, se puede obtener por medio de la siguiente ecuación:

$$h\nu \text{ [eV]} = \frac{1239.8 \text{ [eV} \cdot \text{nm]}}{\lambda \text{ [nm]}} \quad (2.14)$$

donde:

$h\nu$; es la energía del fotón medida en eV. λ ; es la longitud de onda medida en nm.

Para un semiconductor real el espectro UV-Vis de absorción se tienen aumentos no lineales mismos que tienen distintos significados como: estados defectuosos, mínimos de banda de conducción, máximos de banda de valencia o absorción de otras especies debido a la estructura de la muestra (multicapas) [67].

Estudiar la absorción por medio de la transmisión tiene sus limitantes ya que la morfología de la muestra puede dar lugar a dispersiones que disminuirán la cantidad de luz que se transmite y como consecuencia se percibirá una mayor absorbancia. Estos efectos a menudo se manifiestan en forma de una línea de base distinta de cero. El ajuste de todos los datos a una línea base cero, podría ser una corrección no siempre válida para la localización del punto en donde comienza un crecimiento en la absorbancia y con este la estimación de la banda prohibida del material.

Un análisis más completo para localizar el punto que determina el valor de la banda prohibida del material, a menudo implica trazar y ajustar los datos del espectro de absorción UV- Vis.

En 1966, Tauc propuso un método para estimar el valor de la banda prohibida de los semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica. Su propuesta fue desarrollada por Davis y Mott [68]. En ella se normaliza a la absorbancia (A), con la longitud de camino óptico para dar origen al llamado coeficiente de absorción (α). Si el valor de α es mayor a 10^4 cm^{-1} [67], el método de Tauc, establece que el coeficiente de absorción (α), que es dependiente de la energía obedece la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_g) \quad (2.15)$$

donde:

h , es la constante de Planck, $h = 6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$.

ν , es la frecuencia del fotón. E_g es el valor de la banda prohibida del semiconductor.

B , es una constante llamada parámetro de cola de banda y se relaciona con la pureza y la estructura periódica del material.

$\gamma = 1/2$, para semiconductores con E_g directa, $\gamma = 2$ para semiconductores con E_g indirecta [68].

La gráfica compuesta de los valores de $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ contra los de $h\nu$ son llamadas gráficas de Tauc y estiman el valor de la banda prohibida del material cuando se extrapolan los datos al eje de energías ($h\nu$ medido en eV). Si el valor de α es menor a 10^4 cm^{-1} no se puede tener un modelo que se ajuste a la ecuación 2.15. Pero existen tratamientos rigurosos para estimar E_g y su interpretación dependerá de la pureza del semiconductor.

Para el caso de reflectancia difusa, no se mide absorción o transmitancia sino las reflectancias difusas (R_d). P. Kubelka y F. Munk, desarrollaron un modelo de transferencia radiativa que puede relacionarse con el coeficiente de absorción por medio de una función $F(R_\infty)$, llamada función de Kubelka-Munk. Por medio de esta relación directa la ecuación 2.15 cambia a :

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.16)$$

Donde; $F(R_\infty)$, es la función de Kubelka-Munk cuya correspondencia con la reflectancia difusa está dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.17)$$

En este proyecto de tesis, se usan los datos de reflectancia difusa obtenidas con el espectrómetro Thermo Scientific Evolution 201 UV-VIS. El análisis de los datos nos ayuda a determinar el valor de la banda prohibida (E_g) de las muestras realizadas.

Desarrollo experimental

En lo anterior se ha mencionado al arsenuro de galio (GaAs) y al nitruro de galio (GaN), dos materiales que comparten el elemento metálico galio. En este proyecto de tesis, dos procesos de bajo coste son utilizados; el primer proceso para depositar GaAs sobre sustratos de silicio y un segundo proceso para nitrurar al GaAs depositado y estudiar la posible obtención de películas de GaN.

El método de depósito de GaAs sobre sustratos de silicio (Si) utilizado en el laboratorio para este proyecto es conocido por sus siglas en inglés como; CSVT (*Close Space Vapor Transport*) que significan transporte en fase vapor en un espacio cercano. En nuestro caso, se lleva a cabo el depósito mediante transporte de GaAs en fase vapor a distancias cercanas dentro de una cavidad (Ver sección 2.1).

El segundo método, llamado nitruración es un proceso que puede verse como sustitutivo, ya que reemplaza el elemento arsénico (As) presente en la estructura del depósito de GaAs por nitrógeno presente en un ambiente donde es reactivo. La fuente de nitrógeno proviene del amoníaco que se encuentra combinado en proporciones bajas, la mezcla de gas a menudo suele ser hidrógeno y amoníaco.

En este capítulo se presentan brevemente la estructura e instrumentos de cada sistema y los aspectos de funcionamiento de estos, para la implementación de los métodos de depósito y nitruración en los experimentos así como su operación.

Para la mejor comprensión del funcionamiento de cada sistema, se muestran fotografías y esquemas representando cada uno de ellos. El diseño de los esquemas fue realizado por medio del software Solidworks.

3.1 Condiciones de crecimiento de las películas de arsenuro de galio (GaAs) por el método CSVT

Es importante mencionar que en la sección 2, se describen los dos procesos a utilizar para la realización de este proyecto de tesis. Para depositar GaAs se utiliza la técnica CSVT, los sustratos sobre los que se realizan los depósitos son sustratos de silicio tipo n (100) de resistividad eléctrica $\rho = 1 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ y espesor $500 \mu\text{m}$. El sistema consta de un reactor cilíndrico horizontal de cuarzo de diámetro 2.5" con espesor de 0.25", la longitud de del tubo de cuarzo, no supera los 60 cm. El tubo de cuarzo es sellado herméticamente con tapas de acero inoxidable y o' rings de neopreno (Figura 3.1). El reactor garantiza el sello hermético de la cámara de reacción y de un sistema de conexiones y mangueras de acero inoxidable que permiten el paso y la salida de gases a conveniencia del método de depósito. Externamente la cámara de reacción es conectada con

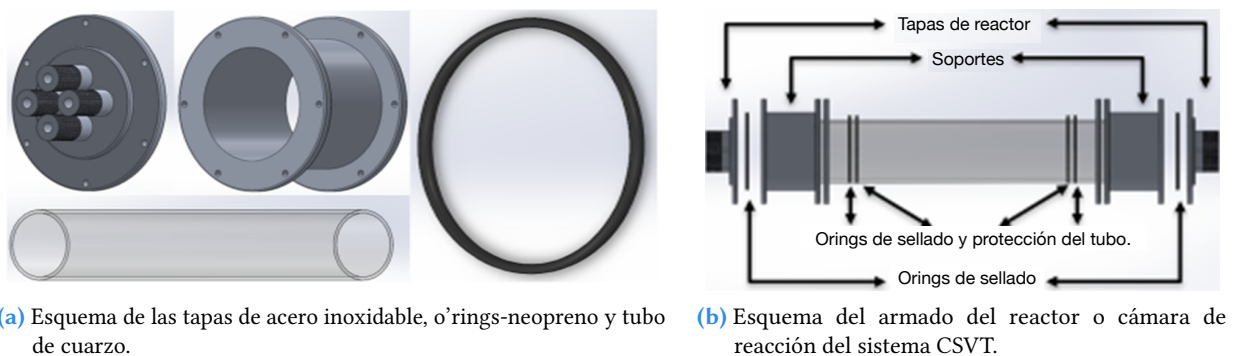


Figura. 3.1: Esquemas de las piezas y las partes del Reactor para CSVT.

un tanque de H₂, de grado cromatográfico (pureza 99.99 %). Todo el sistema de mangueras se acopla a la cámara de reacción y tanques de gas con tubing de acero inoxidable T316L 6 mm calibre 18 de ¼” de diámetro y está conectado al burbujeador que contiene glicerina y cuya función es atrapar contaminantes sólidos provenientes de la mala calidad de los gases (Figura 3.2 c). El flujo de la entrada de los gases está controlada por medio de válvulas de aguja y un flujómetro.

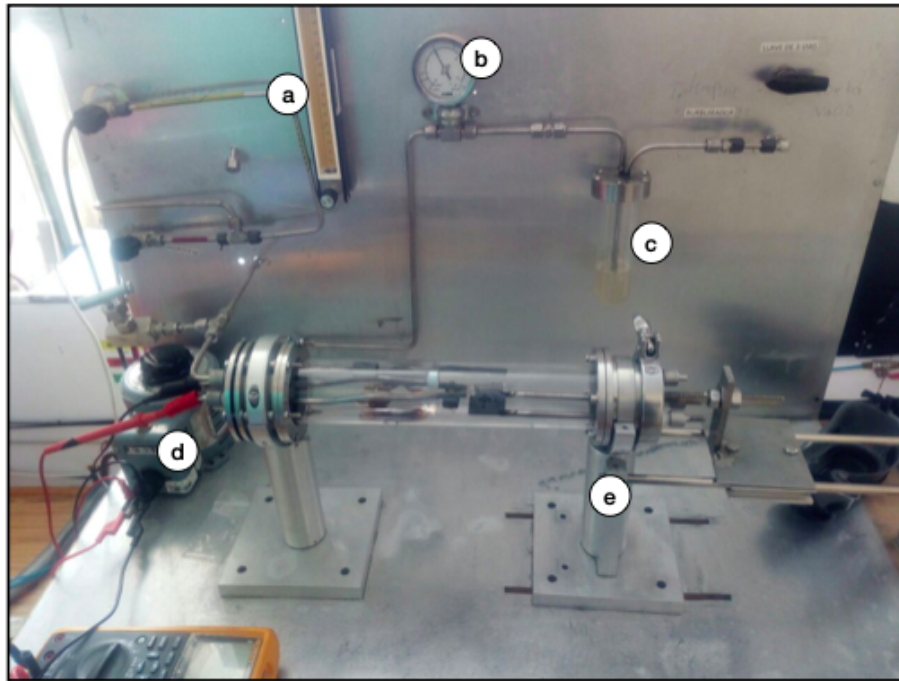
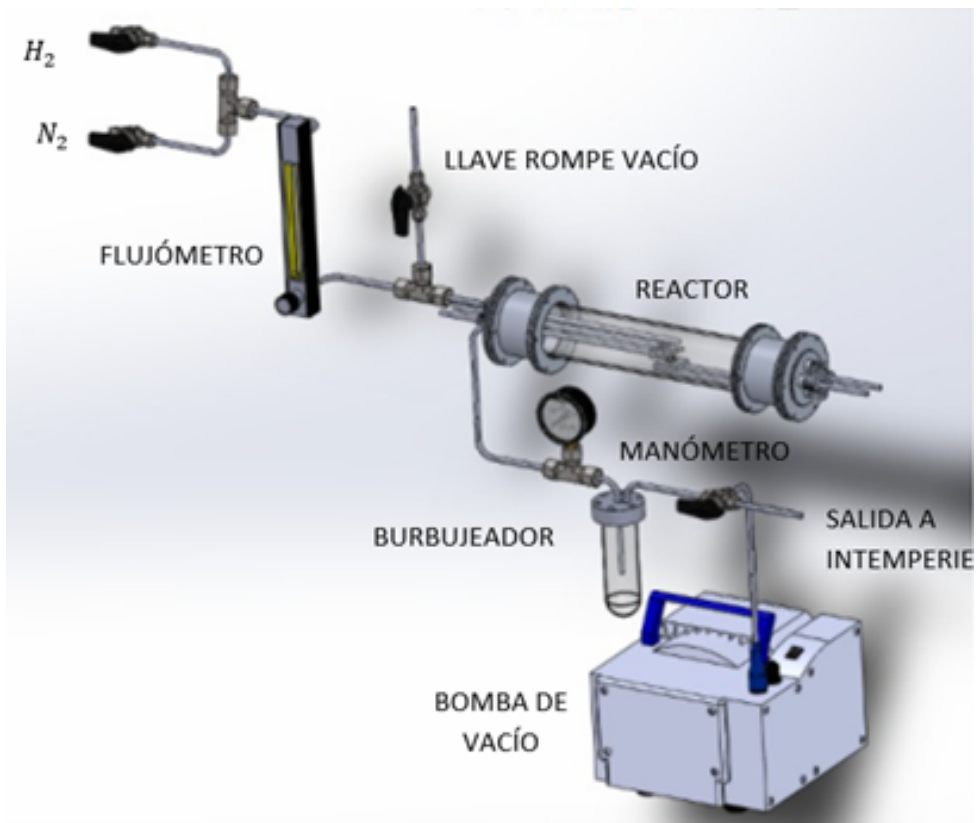
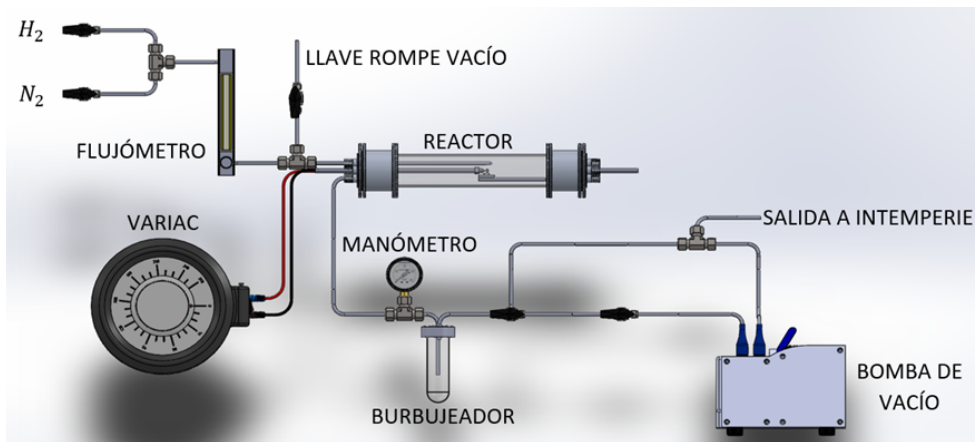


Figura. 3.2: Sistema de depósito de GaAs por medio de la técnica CSVT, a.-Flujómetro, b.- Manómetro, c.- Burbujeador, d.- Fuente reguladora de voltaje, e.- Reactor de cuarzo con tapas herméticas de acero inoxidable. En la imagen podemos apreciar las el sistema de mangueras y de llaves para efectuar cada paso del depósito.

La presión interna del reactor puede observarse por medio de un manómetro incorporado al sistema de conexiones y mangueras. La salida de gases de la cámara del reactor a la intemperie está auxiliada por medio de una bomba de vacío marca Vacumbrand modelo MZ 2C NT, que es capaz de hacer un vacío 62 mmHg (abs) (Figura 3.3).



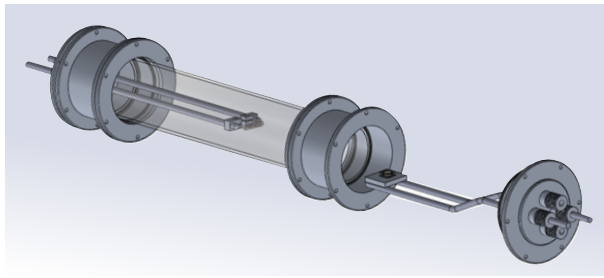
(a) Sistema CSVT a 45°.



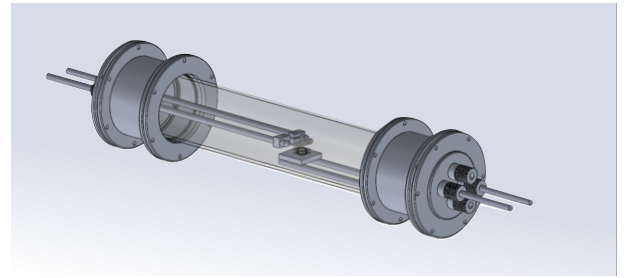
(b) Sistema CSVT vista frontal.

Figura. 3.3: Esquema general del Sistema completo para CSVT

En la parte central del reactor o cámara de reacción está situado un filamento de tungsteno al desnudo proveniente de una lámpara OSRAM BTR 1000W PS28S. Sobre el filamento de la lámpara, en la parte superior dentro de la cámara de reacción se encuentra la regadera que da acceso al gas H_2 (Figuras 3.4b y 3.5).



(a) Esquema que representa el desacople del reactor para el montaje y extracción de muestras.



(b) Esquema que representa el acople del reactor después del montaje de muestras.

Figura. 3.4: Esquema del Reactor Abierto (Desmontado) y Cerrado (Montado).

La configuración debajo de la regadera será; filamento de tungsteno, fuente de GaAs, anillo de cuarzo, sustrato y un porta sustrato como se muestra en las figuras 3.5 y 3.6. Cabe mencionar que el filamento es nuestra fuente de calor, para calentar el sustrato y evaporar la fuente de GaAs.

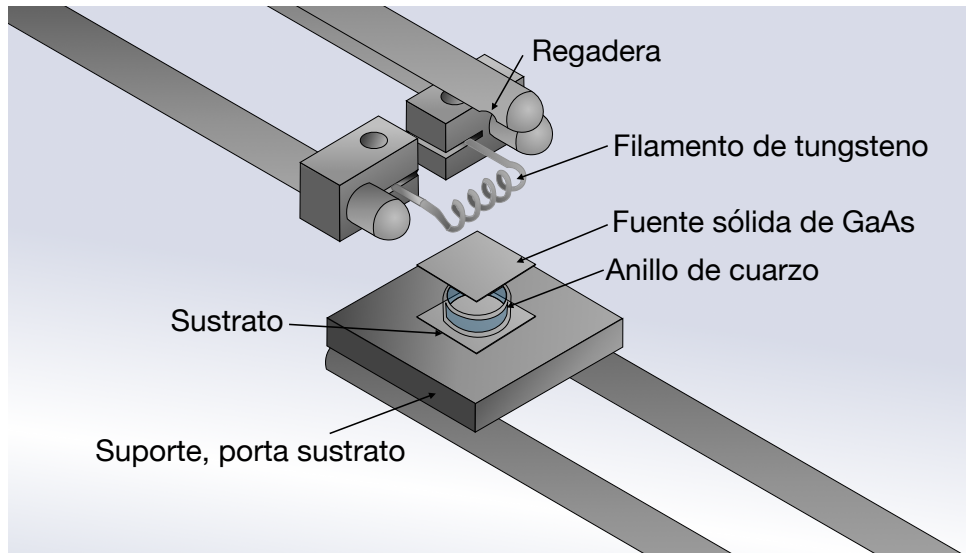


Figura. 3.5: Arreglo en el interior del reactor

En la figura 3.6 se observa arreglo experimental dentro del reactor. Las distancias en el arreglo experimental, se pueden ajustar para obtener distintos parámetros de depósito, cambiando las propiedades del material depositado. Los parámetros ajustables pueden ser; la distancia filamento fuente sólida (GaAs) (d_{f-ss}), el espesor de los anillos (1mm, 2mm y 3mm) y la distancia filamento-sustrato (d_{f-s}).

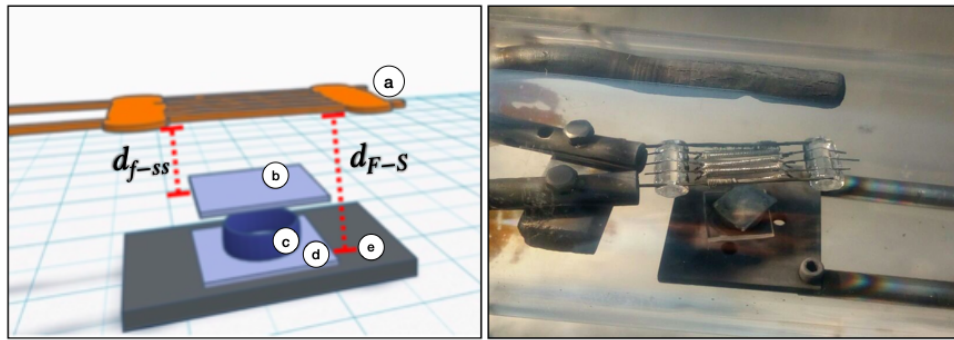


Figura. 3.6: Arreglo CSVT, a.-Filamento de Tungsteno, b.- Fuente sólida de GaAs, c.- Anillo de cuarzo (1mm, 2mm y 3mm), d.- Sustrato, e.- Porta sustrato.

El proceso del depósito de GaAs sobre sustratos de silicio por medio de la técnica CSVT, comienza con el desacople del reactor (Figura 3.4a) para ubicar el arreglo del depósito con los parámetros de nuestra conveniencia (Figura 3.6). Sobre el porta sustrato se coloca el sustrato (silicio); sobre el sustrato se crea una cavidad cerrada usando un anillo de cuarzo de 10 mm de diámetro. La altura del anillo corresponderá a la altura de la cavidad cerrada, generando así un volumen distinto de cavidad y por ende cambios en los depósitos. Se puede variar la altura de la cavidad aumentando el espesor del anillo (ver figura 3.6). Sobre el anillo de cuarzo se coloca la fuente del material a depositar cubriendo al anillo completamente para así tener una cavidad cerrada. En este caso la fuente es un trozo de oblea de GaAs (111), $\rho = 100 \Omega \cdot \text{cm}$ de dimensiones suficientes para cubrir el anillo de 10 mm de diámetro. Este proceso de depósito representa un ahorro de material ya que con un sólo trozo de oblea se tienen un número muy grande de depósitos sin perder las características del depósito. La figura 3.5 muestra la colocación que debe tener el sustrato de silicio, el anillo de cuarzo y la fuente de GaAs. Una vez lograda la colocación adecuada en el porta sustrato, se procede al acople del reactor (Figura 3.4b). En esta etapa debe garantizarse un cierre hermético del reactor.

Una vez acoplado el reactor, para garantizar la menor cantidad de impurezas provenientes del ambiente, se comienza con el purgado del interior de la cámara de reacción, Dado a que el proceso de depósito CSVT se realiza a presión atmosférica (595 mmHg para la ciudad de Puebla), la salida de gases

se hace a través de la misma cámara de reacción con tubing que pasa por un manovacuómetro y un burbujeador que mediante una llave de tres vías, da acceso a una bomba de vacío o salida a la intemperie.

Los 3 purgados necesarios se realizan generando el mayor vacío posible (usando la bomba de vacío), después se introduce gas a la cámara (H_2 de grado cromatográfico), hasta alcanzar la presión atmosférica. Una vez alcanzada dicha presión, pausamos la entrada de gas H_2 para repetir el vaciado de la cámara. Para concluir con las repeticiones de los purgados, el gas transportador se dirigirá a la intemperie manteniendo la presión atmosférica en la cámara de reacción.

Después se calibra el flujo de entrada constante con el flujómetro para alcanzar los 110 sccm. Finalmente se enciende el filamento llevando al variac a 83.6 V, voltaje caracterizado para que el filamento alcance los $2000^\circ C$ y con ello se tenga una temperatura aproximada en el sustrato de 800 a $1000^\circ C$, según las configuraciones de anillo. La temperatura en la fuente sólida de GaAs dependerá de la configuración de los parámetros de depósito ($800^\circ C$ para $d_{f-ss} = 14$ mm). El tiempo de depósito es de 5 minutos y terminado ese tiempo de depósito se lleva el voltaje en el filamento a cero y se procede a interrumpir la entrada del flujo del gas H_2 y a vaciar la cámara de reacción. La muestra se enfriará en vacío.

3.2 Condiciones de la nitruración de las películas depositadas de GaAs sobre Si

La nitruración del GaAs es un tratamiento térmico que utiliza una mezcla de gases H_2 y amoníaco (NH_3) y expone al GaAs sobre el precursor nitrógeno proveniente de la disociación del amoníaco. Su objetivo es reemplazar al arsénico del GaAs por nitrógeno.

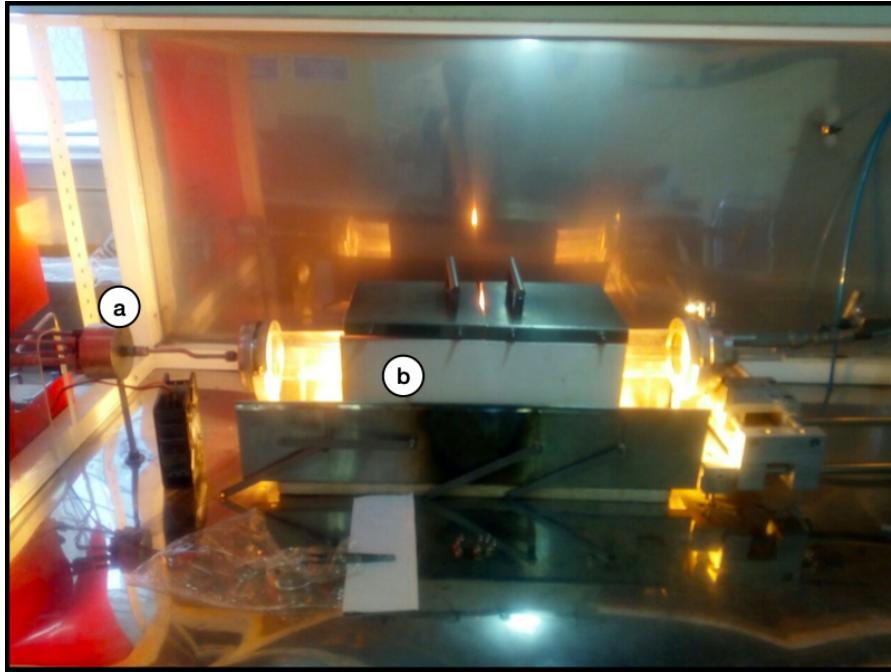


Figura. 3.7: Reactor para nitrurar las muestras de GaAs como se puede apreciar el reactor se encuentra con las lamparas interiores generando una temperatura interior de 900 °C medida en el soporte, además podemos observar que el reactor cuenta con ladrillos refractarios para impedir que se disipe el calor.
a. mezclador-entrada y salida de gases. b. Reactor para nitrurado de muestras.

La nitruración se lleva a cabo en otro reactor cilíndrico formado con un tubo de cuarzo de diámetro de 2" colocado horizontalmente. Al exterior del tubo se colocan 8 bombillas halógenas de 118 mm de largo tipo J de 150 W. La ubicación de las lamparas en el exterior estará en la parte media del tubo. Para evitar que el calor se disipe en todo el sistema, se usa una cubierta de ladrillos refractarios (figura 3.7); además, para aprovechar al máximo el calor de las lamparas; el reactor y las lamparas circundantes externas se cubren con placas de cuarzo bañadas en oro en forma cilíndrica; este arreglo homogeneiza temperatura en interior de la cámara.

Dentro de la cámara, en la parte central se ubica el soporte susceptor hecho en grafito, que en forma de un prisma triangular que tiene una pendiente de 62° (Ver figura 3.8). La forma del susceptor garantiza que en la muestra se tenga un flujo laminar lo cual favorece el proceso de nitruración.

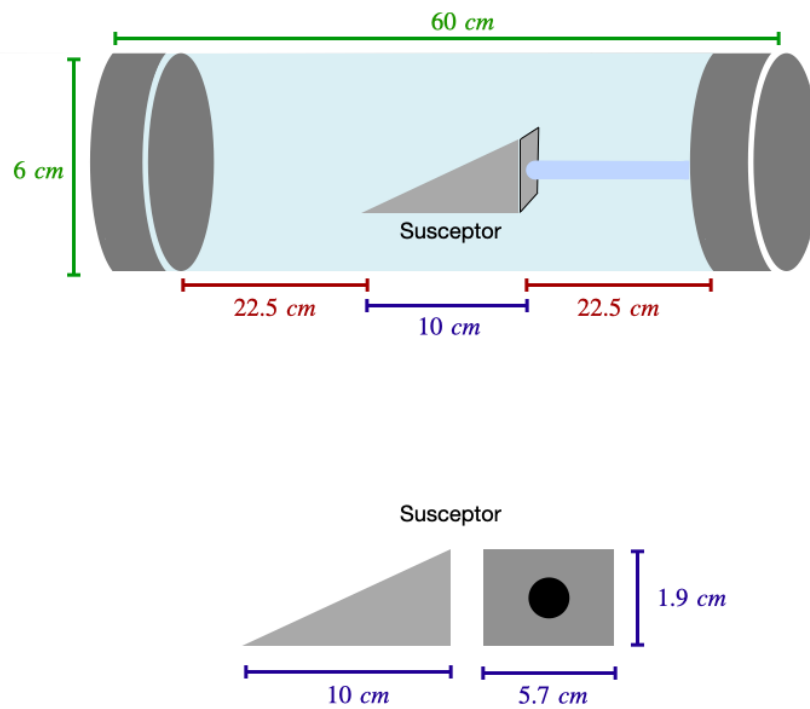


Figura. 3.8: Medidas del reactor para nitrurar así como del susceptor ubicado en el medio del reactor y donde se posicionan las muestras para ser nitruradas. En el interior del susceptor se tiene un termopar para conocer y controlar la temperatura en todo momento del nitrurado.

El material de este susceptor permite homogeneizar la temperatura, de esta manera el sustrato tendrá siempre la misma temperatura del susceptor. El termopar dentro del susceptor es conectado a un control de temperatura que sincroniza el voltaje de la lámpara. La gráfica de esta sincronización para 900 y 1000 °C se encuentra en la figura 3.9.

Todo este sistema está montado dentro de una campana de extracción de gases, esto debido al uso de gases. El control de entrada de gases en este sistema es neumático y es controlado mediante un controlador de masas para garantizar que la proporción de gases es la deseada.

3.2.1 Control de flujos de entrada

El flujo de gases que entra en la cámara de reacción permite la nitruración de las muestras de GaAs. Dicho flujo es controlado mediante un controlador de flujos de masa de gas (MC por sus siglas en inglés de controlador de masa), El MC que

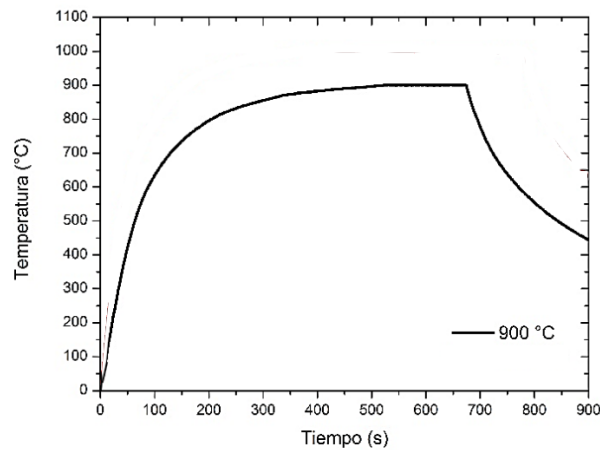


Figura. 3.9: Respuesta del sistema a la auto-sincronización del PID para 900 y 1000 °C.

se utilizó es de la marca Celerity modelo UNIT. La fuente de alimentación digital (Celerity modelo DX-5 UNIT) controla la entrada de los gases y sus conexiones con el MC. El MC inyecta la cantidad que le introduzcamos al controlador de alimentación digital, la inyección de las MC es neumática y requiere de un gas (Nitrógeno) para el funcionamiento correcto de las electroválvulas. La fuente de alimentación proporciona la cantidad de material porcentual del total siendo la proporción utilizada para la nitruración de 1:100, es decir 100 partes de H_2 por 1 de NH_3 . Para H_2 el flujo de entrada constante es de 2100 sccm, el de amoníaco es de 21 sccm. La bomba de vacío en este reactor es de la marca Vacumbrand modelo MZ 2C NT.

3.2.2 Procedimiento experimental de la nitruración

En cualquier momento es posible romper la hermeticidad del reactor donde se efectúa la nitruración. Se debe garantizar que dentro de este, haya la menor cantidad posible de gases derivados de las nitruraciones. Para esto, la campana de extracción debe estar encendida en todo momento en que se efectúe la nitruración. Además, la manipulación del NH_3 en este proceso, exige por seguridad, se efectúen purgados al reactor antes de abrirlo por los posibles subproductos del amoníaco.

Al abrir la cámara, colocamos la muestra a nitrurar en el suscepto de grafito. Cerramos la cámara sellándola herméticamente y efectuamos 3 purgados, siguiendo el mismo proceso de la sección 3.1. En la tercera purga, se debe conservar el flujo de H_2 , y la presión atmosférica (595 mm de Hg en Puebla). La inyección de H_2 al interior de la cámara, deberá tener un flujo de 2100 sccm además de una presión mínima de salida de 47.88 Pa (abs), esto para poder cruzar por el burbujeador que se instala en la red de conexiones con la finalidad de atrapar residuos sólidos provenientes del tanque de gas.

Los pasos siguientes corresponden a la preparación térmica de la muestra. Las rampas de temperatura que se usan en este proceso permiten evitar un shock térmico que podría comprometer el proceso de nitruración, teniendo como efectos perjudiciales el decape total o parcial de la muestra.

La primera rampa térmica ocurre de 0 a 300 °C. Alcanzada dicha temperatura, la muestra permanecerá durante 3 minutos bajo el flujo de hidrógeno antes mencionado. La segunda rampa térmica ocurre de 300 a 500 °C. Alcanzada la temperatura más alta se mantiene 3 minutos mientras se agrega un flujo de 21 sccm de NH_3 al existente, obteniendo una mezcla 1:100. La rampa final de 500 a 900 °C será la culminante en el proceso. Alcanzada la temperatura de 900 °C comenzará a medirse el tiempo de nitruración que es 30 minutos.

Después de los 30 minutos, se apagan las lámparas y como medida de seguridad se extraen los gases en el interior de la cámara. El proceso de llevar los gases a la intemperie y dejar la cámara en vacío es el siguiente: Se cierran las válvulas MC usando la fuente de alimentación digital, cerrar la comunicación del reactor con la intemperie y finalmente generar un vacío en la cámara abriendo la válvula que conecta al reactor con la bomba de vacío. El esquema de las conexiones se muestra en la figura 3.10, mientras que la figura 3.11 muestra el sistema de conexiones del MC, en el reactor donde se efectúa la nitruración.

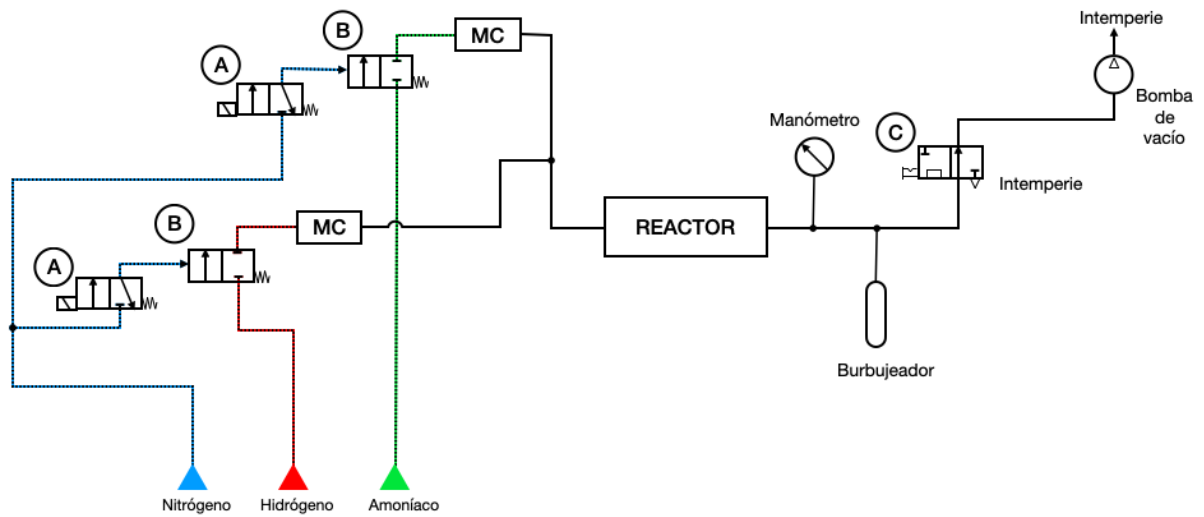


Figura. 3.10: Esquema de las conexiones del sistema para nitruración. A-Electroválvulas; B-Válvulas neumáticas normalmente cerradas; C-Válvula de 3 vías.

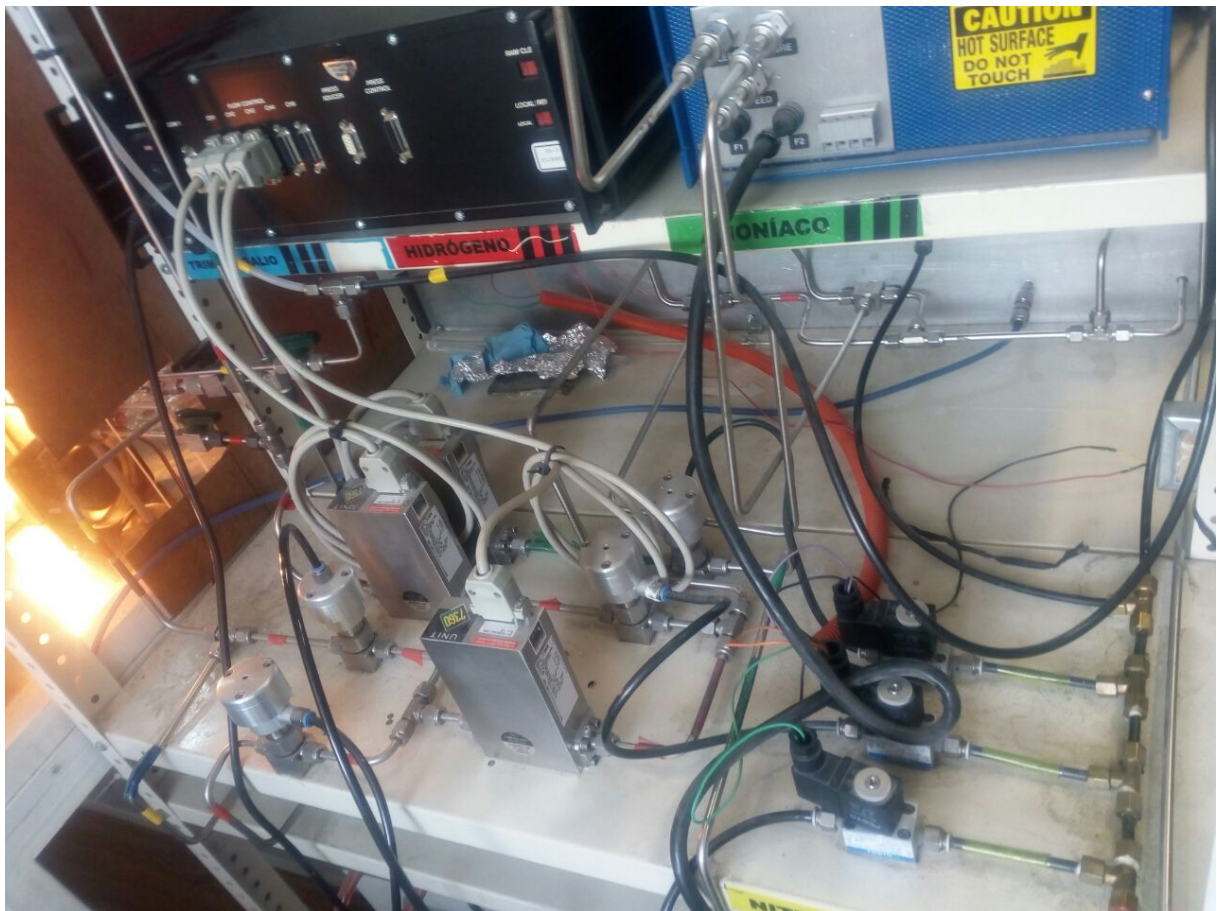


Figura. 3.11: Sistema real de conexiones para nitruración.

Finalmente, la figura 3.12 (a) muestra el resultado del depósito de GaAs por medio de CSVT, el sustrato transparente (cuarzo) permite visualizar una sección circular sin depósito, misma donde se ubicaba el anillo de cuarzo (Ver figura 3.5). Al someter a las muestras al proceso de nitruración, se aprecia en la figura 3.12 (b) un cambio aparente en el color, del característico plateado del GaAs a una película de color amarillo.

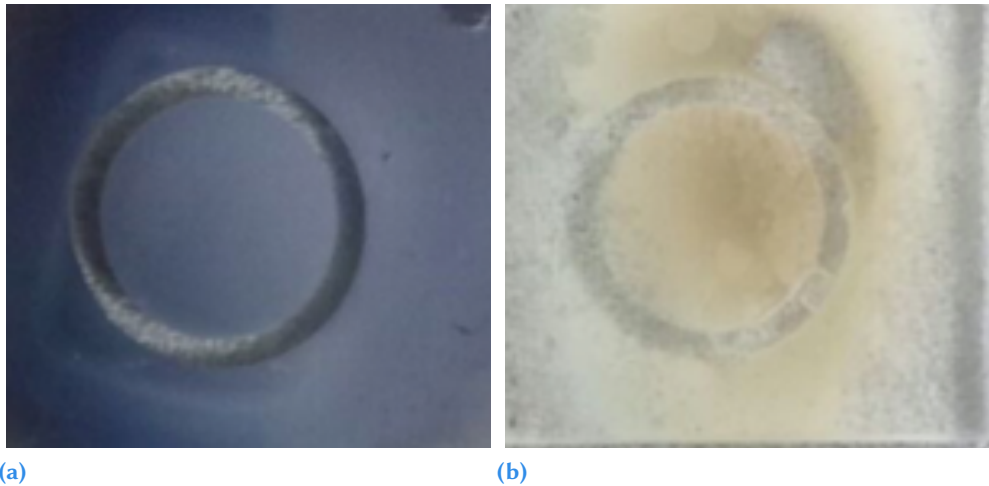


Figura. 3.12: (a) Muestra el depósito de GaAs obtenido por el método CSVT, en esta se observa además la sección circular sin material donde se situó el anillo de cuarzo. (b) Muestra el producto final de nitrurar muestras con GaAs, es notorio que cambio a color amarillo en comparación con el (a). (sin nitrurar), se aprecia además que también se mantiene la sección circular sin material. Ambas muestras están sobre sustratos de vidrio fundido para su apreciación.

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones: XRD, Raman, perfilometría, SEM, EDS, y UV-Vis; realizadas a las muestras de GaAs antes y después del proceso de nitruración. Esto con objetivo de estudiar sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.

En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de crecimiento de las muestras de GaAs, obtenidas a temperatura de 800, 900 y 1000 °C. Esta variación de temperatura se obtuvo cambiando la distancia entre el sustrato y el filamento cuando se varía el espesor del anillo.

Posterior al depósito de GaAs, todas las muestras fueron nitruradas en ambiente de NH_3 a 900 °C. Debido a ello, se agregó una N a la etiqueta inicial para identificar que las muestras fueron nitruradas bajo el mismo proceso, como se describe en la tabla 4.1.

Tabla. 4.1: Parámetros de depósito antes y después de la nitruración, de las muestras a estudiar.

Muestra	Altura del anillo de cuarzo	Temperatura de crecimiento	Tiempo de depósito	Temperatura de nitruración	Tiempo de nitruración
	[mm]	(1er paso) [°C]	(1er paso) [min]	(2do paso) [°C]	(2do paso) [min]
GaAs(800 °C)	3	800	5	-	-
GaAs(900 °C)	2	900	5	-	-
GaAs(1000 °C)	1	1000	5	-	-
GaAs(800 °C):N	-	-	-	900	30
GaAs(900 °C):N	-	-	-	900	30
GaAs(1000 °C):N	-	-	-	900	30

Las mediciones de espesor se realizaron con un perfilómetro Dektak 150. Los valores promedios en las mediciones con el perfilómetro para las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C) es del orden de 643 nm, mientras que los valores promedios para las muestras nitruradas GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N y GaAs(1000 °C):N muestran un espesor del orden de 335 nm. En la tabla 4.2 se presentan los espesores de las muestras obtenidas en este proyecto de tesis.

Tabla. 4.2: Espesor de las muestras depositadas y sometidas a la nitruración.

Muestra	Espesor promedio [nm]
GaAs(800 °C)	
GaAs(900 °C)	641
GaAs(1000 °C)	
GaAs(800 °C):N	340
GaAs(900 °C):N	342
GaAs(1000 °C):N	323

4.1 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs con y sin nitruración.

La caracterización estructural de las muestras depositadas por la técnica CSVT y su posterior nitruración, se realizó en un difractómetro de rayos X BRUKER 106 modelo AXS D8 "Discovery" con una radiación K_{α} (Cu) y con una longitud de onda $\lambda = 1.5418$ nm. Las mediciones de XRD se realizaron considerando un

ángulo de incidencia rasante de $\delta = 1^\circ$, con la finalidad de evitar difracciones provenientes del sustrato.

Una de las aplicaciones de la dispersión de rayos X (XRD) consiste en la identificación y determinación de las estructuras cristalinas de los materiales a estudiar. Como se mencionó en la sección 2.3.1, la identificación de una muestra se obtiene a partir de la comparación de los patrones de difracción. Cabe mencionar que cada material tiene patrones de difracción característicos, lo que permite su identificación única mediante una base de datos [69].

Para abordar la identificación de las fases cristalinas en cada muestra, se escogió el intervalo de difracción $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, donde se localizan las difracciones de Bragg de mayor intensidad para el GaAs, con y sin nitruración [20, 57].

4.1.1 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs.

En la figura 4.1, se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). Se identifica en cada difractograma las difracciones correspondientes a los planos cristalográficos; (111), (220) y (311) del GaAs con estructura cristalina zinc-blenda (fase cúbica del GaAs). Así mismo, se insertan en la figura 4.1, los patrones correspondientes a las cartas cristalográficas JCPDS 01-089-1885 del GaAs (zinc-blenda) [57] y JCPDS 11-0342, que corresponde al Ga₂O₃ [70].

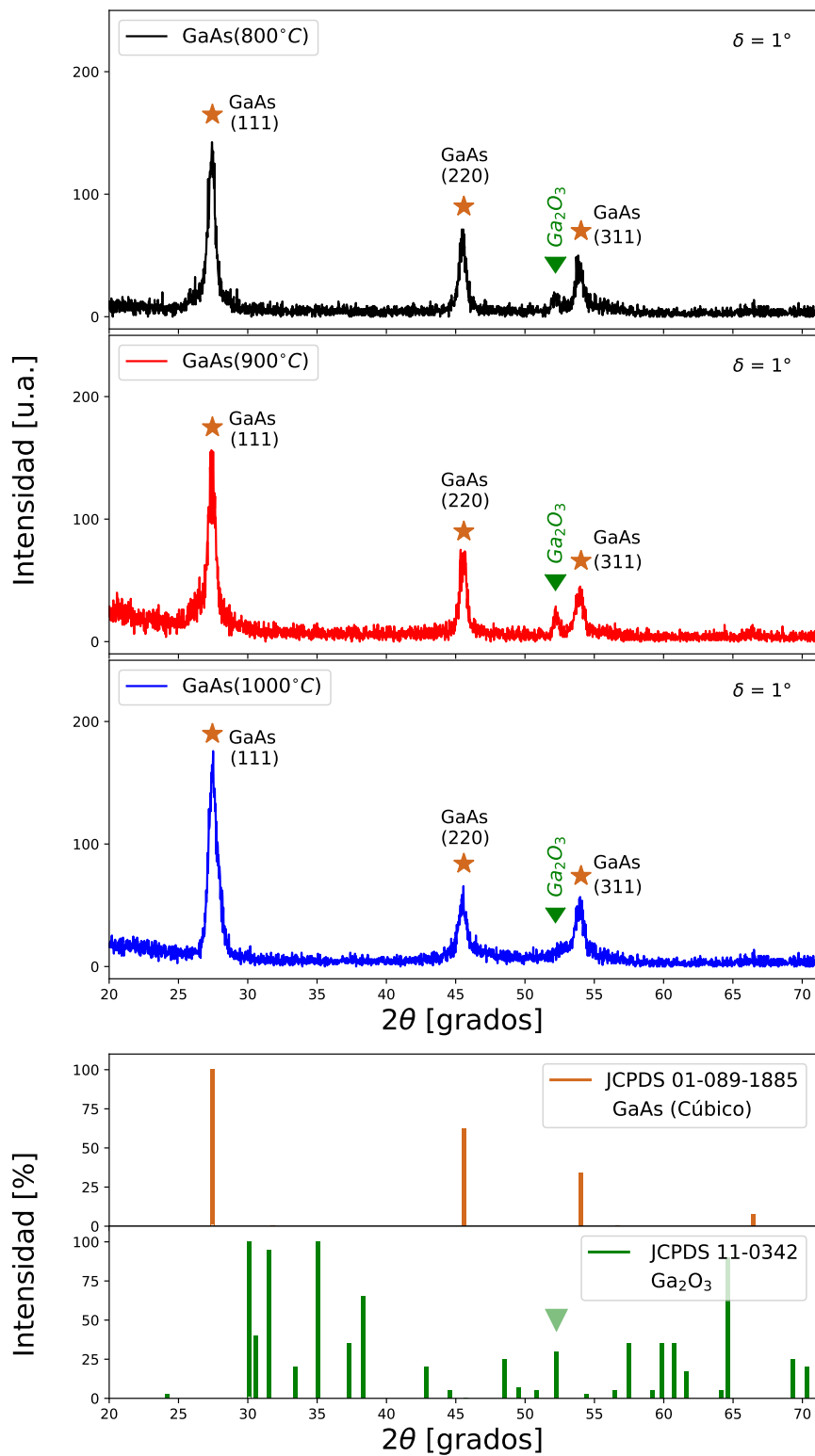


Figura. 4.1: Difractogramas de las muestras "GaAs(800 °C)", "GaAs(900 °C)" y "GaAs(1000 °C)", depositadas por el método CSVT con variaciones de temperatura en el depósito acompañadas de las cartas cristalográficas para la identificación de sus difracciones de Bragg.

La tabla 4.3, muestra la ubicación y la intensidad de cada plano en la carta cristalográfica correspondiente al GaAs (zinc-blenda) de la cita [57].

Tabla. 4.3: Posición 2θ de los planos cristalográficos correspondientes a GaAs con estructura cristalina zinc-blenda. Datos del JCPDF 01-089-1885 [57].

2θ [°]	Intensidad	h	k	l
27.450	99.9	1	1	1
31.801	0.1	2	0	0
45.591	62.4	2	2	0
54.043	33.8	3	1	1
56.657	0.1	2	2	2
66.451	7.6	4	0	0

En la tabla 4.4, se muestra la ubicación de los planos de difracción en 2θ para cada muestra. Así mismo se observa en dicha tabla, un corrimiento a mayores ángulos en la posición 2θ , conforme se incrementa la temperatura de depósito para el plano (111). Siendo la (111) la fase preferencial en los depósitos para GaAs.

Tabla. 4.4: Ubicación de los planos cristalográficos de las muestras depositadas por CSVT en comparación con la carta cristalográfica JCPDF 01-089-1885 [57].

Plano de difracción	JCPDF 01-089-1885	JCPDF 01-089-1885	GaAs(800 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(1000 °C)
	2θ [°]	Intensidad [%]	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]
(111)	27.450	100	27.390	27.406	27.502
(200)	45.591	62.4	45.498	45.542	45.499
(311)	54.043	33.8	53.918	53.930	53.885

Así mismo en la tabla 4.5, se muestra la comparativa entre los porcentajes de intensidad de cada plano cristalográfico en las muestras depositadas, se observa una correspondencia al comparar los porcentajes de intensidad de las muestras con el JCPDF 01-089-1885 del GaAs. Finalmente la tabla 4.6, muestra las intensidades de los planos cristalográficos en unidades arbitrarias, se puede notar que el plano dominante (111), tiene la mayor intensidad en la muestra depositada a mayor temperatura (1000 °C). También respecto a la difracción de Ga_2O_3 , para la temperatura de 1000 °C es casi despreciable.

Tabla. 4.5: Intensidad porcentual de los planos de difracción en los difractogramas de las muestras de GaAs.

Plano de difracción	JCPDF 01-089-1885	GaAs(800 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(1000 °C)
	Intensidad [%]	Intensidad [%]	Intensidad [%]	Intensidad [%]
(111)	100	100	100	100
(200)	62.4	51.14	48.42	38.31
(311)	33.8	35.63	29.47	33.64

Tabla. 4.6: Intensidades en unidades arbitrarias obtenida de los planos de difracción en los difractogramas de las muestras de GaAs.

Difracción	GaAs(800 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(1000 °C)
	Intensidad [u. a.]	Intensidad [u. a.]	Intensidad [u. a.]
GaAs (111)	142.63	155.74	175.41
GaAs (200)	72.95	75.41	67.21
GaAs (311)	50.82	45.90	59.02
Ga ₂ O ₃	20.49	29.5	-

Usando la fórmula de Scherrer (ecuación 4.1), se puede calcular el tamaño de cristal [71, 72] de las muestras de GaAs, considerando la posición de los planos de difracción y la FWHM.

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

Donde **D** es el tamaño de cristal, **K** es la constante de Scherrer ($K=0.9$), β es la anchura a la altura media del pico (FWHM) medida en radianes y θ es el ángulo de la reflexión de Bragg medido también en radianes. La tabla 4.7 contiene los resultados del FWHM de cada plano de difracción del GaAs y su correspondiente tamaño de cristal usando la ecuación 4.1.

De la tabla 4.7, se deduce que tamaño de cristal promedio es menor en la muestra depositada a mayor temperatura (1000 °C).

Para el cálculo del parámetro de red de la estructura cubica del GaAs se utilizo la ecuación 4.2 [1].

Tabla. 4.7: Anchura a la altura media (FWHM) y tamaño de cristal obtenido para cada plano de difracción, en cada una de las muestras de GaAs.

Plano de difracción	GaAs(800 °C)	GaAs(800 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(1000 °C)	GaAs(1000 °C)
	FWHM [°]	Tamaño de cristal [nm]	FWHM [°]	Tamaño de cristal [nm]	FWHM [°]	Tamaño de cristal [nm]
(111)	0.68	12.3	0.58	14.8	0.71	10.1
(200)	0.61	14.9	0.55	16.8	0.76	10.0
(311)	0.84	14.5	0.84	10.6	0.56	14.2
Promedio		13.89		14.08		11.44

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.2)$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar del plano cristalográfico (hkl), h , k y l son los índices de Miller y a es el parámetro de red para la fase cúbica.

La tabla 4.8, muestra los valores obtenidos del parámetro de red para las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). El parámetro de red registrado en el JCPDF de la cita bibliográfica [57], tiene un valor de $a = 5.623\ 30\ \text{Å}$, el cual está cercano a los valores promedio calculados (Ver tabla 4.8).

Tabla. 4.8: Parámetro de red calculado con los valores de FWHM y θ obtenidos de los planos de difracción de las muestras de GaAs.

Plano de difracción	GaAs(800 °C)	GaAs(900 °C)	GaAs(1000 °C)
	Parámetro de red [Å]	Parámetro de red [Å]	Parámetro de red [Å]
(111)	5.633	5.631	5.616
(200)	5.634	5.627	5.634
(311)	5.635	5.634	5.638
Promedio	5.634	5.621	5.629

Finalmente, la identificación del Ga_2O_3 está sujeta a la existencia de posibles subproductos en el proceso de crecimiento de las muestras de GaAs por CSVT. Dichos subproductos probables se enlistan en la tabla 4.9. Cabe mencionar que el subproducto que más se ajusta a la posición de esta difracción ($2\theta = 52.23^\circ$), corresponde al Ga_2O_3 de la ficha cristalográfica JCPDF 11-0342 [70].

Tabla. 4.9: Subproductos posibles y sus cartas cristalográficas. [57]

Fórmula química	JCPDF
As	1-0760, 1-1019, 2-0872, 13-0580
Ga	2-0480, 3-0647
GaAs	1-089-1885, 14-0450, 12-0608
GaAsO_4	1-084-0857, 1-85-0981, 1-0850982
Ga_2O_3	1-085-0988, 11-0370
SiAs	18-1164
SiAs_2	19-1128
As_2O_3	1-0754, 15-0778
As_2O_4	21-0056
As_2O_5	22-1049, 1-0260
As_4O_6	1-076-1716

En este sentido, la identificación del Ga_2O_3 genera cuestionamientos sobre su origen; mismos que deben responderse mediante el análisis de las caracterizaciones y el proceso experimental. Dado que la intensidad de la difracción asociada al Ga_2O_3 es tan pequeña en todas las muestras, se deduce que el oxígeno no puede provenir de las reacciones entre los elementos del arreglo experimental (anillo de cuarzo e hidrógeno atómico H°). Dicha afirmación recae en el hecho de que la distancia a la que se encuentra el anillo de cuarzo, respecto al filamento de tungsteno en el arreglo experimental, es muy grande (14 mm), por lo cual se considera que no existe ataque al anillo de cuarzo, debido a la nula presencia de hidrógeno atómico generado por el filamento de tungsteno. Este argumento es sugerido debido a que en los procesos HFCVD, para formación de películas de óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x), el ataque del hidrógeno atómico (H°) con la fuente de cuarzo se consideran distancias filamento-fuente de cuarzo entre 2 y 3 mm. Para distancias mayores de 3 mm se ha visto que la fuente de cuarzo ya no es atacada [73]. Por lo que se puede argumentar que la existencia de la difracción de Ga_2O_3 , puede deberse a las impurezas del gas, que se usa

como agente transportador (H_2). Las especificaciones del fabricante INFRA para el gas hidrógeno cromatográfico son: pureza del 99.998 % con límites permisibles de H_2O de 5 ppm y en O_2 de 5 ppm [74].

4.1.2 Caracterización estructural por XRD de películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

Los patrones de difracción de las muestras nitruradas que se etiquetan por: $GaAs(800\text{ }^\circ C):N$, $GaAs(900\text{ }^\circ C):N$ y $GaAs(1000\text{ }^\circ C):N$, se muestran en la figura 4.2. Se identifica en cada difractograma, las fases cristalográficas (100), (002), (101), (110) y (112), correspondientes al GaN hexagonal tipo wurtzita [20]. Además, el plano cristalográfico con mayor intensidad es el (002), contrario a las intensidades del JCPDS 50-0792. La tabla 4.10, provee información sobre la posición e intensidad de los planos de difracción del GaN hexagonal, de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDF 50-0792 [20], en el intervalo $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Además, en la figura 4.2 se identifica con bajas intensidades, las difracciones (002) de GaN cúbico identificada en el JCPDF 52-0791 [34] y en $2\theta = 52.23^\circ$ la difracción asociada al Ga_2O_3 correspondiente a la carta JCPDF 11-0342 [70].

Tabla. 4.10: Datos del JCPDS 50-0792 correspondiente a GaN hexagonal.

2θ [°]	Intensidad	h	k	l
32.3873	56	1	0	0
34.5624	45	0	0	2
36.8517	100	1	0	1
48.0757	19	1	0	2
57.7742	31	1	1	0
63.4475	27	1	0	3
67.8090	4	2	0	0
69.1011	22	1	1	2

Usando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1), se calcula también el tamaño de cristal, haciendo uso del FWHM y de la posición 2θ para cada plano de difracción. La tabla 4.11, muestra los valores calculados del tamaño de cristal para las muestras de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

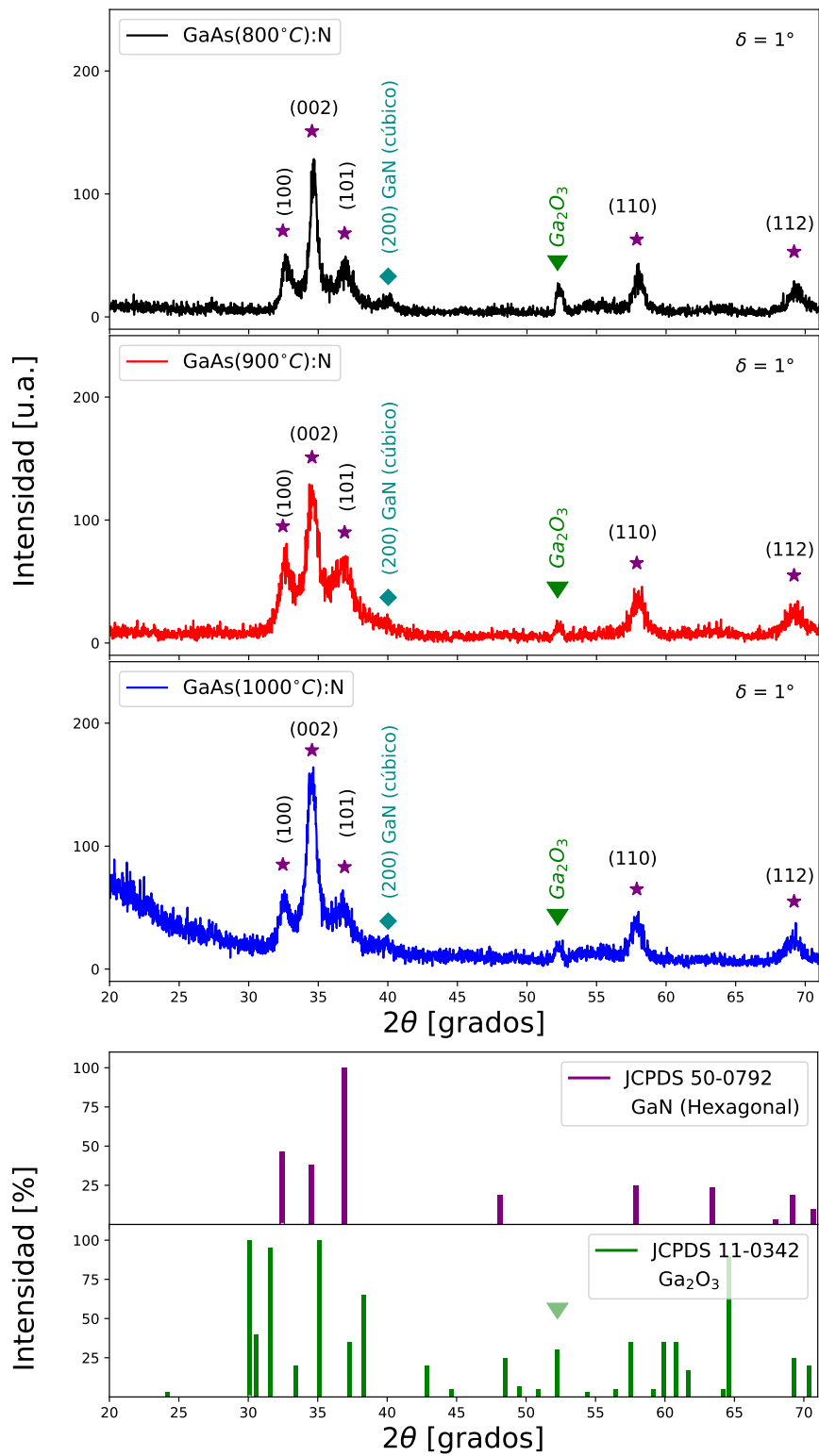


Figura. 4.2: Difractogramas de las muestras "GaAs(800 °C):N", "GaAs(900 °C):N" y "GaAs(1000 °C):N", sometidas al proceso de nitruración a 900 °C, acompañadas de las cartas cristalográficas para la identificación de sus difracciones de Bragg.

Tabla. 4.11: Tamaño de cristal obtenido para cada plano de difracción del GaN hexagonal, para las muestras de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

Plano de difracción	GaAs(800 °C):N	GaAs(900 °C):N	GaAs(1000 °C):N
	Tamaño de cristal [nm]	Tamaño de cristal [nm]	Tamaño de cristal [nm]
(100)	5.74	5.72	6.21
(002)	9.21	7.68	12.03
(101)	3.42	3.28	3.41
(110)	7.74	6.78	9.69
(112)	5.85	6.36	6.12
Promedio	6.39	5.97	7.49

Se puede observar en la tabla 4.11, un incremento del tamaño de cristal para la dirección dominante (002), conforme incrementa la temperatura. Además se observa la misma tendencia si consideramos el tamaño de cristal promedio, como se observa en la figura 4.3.

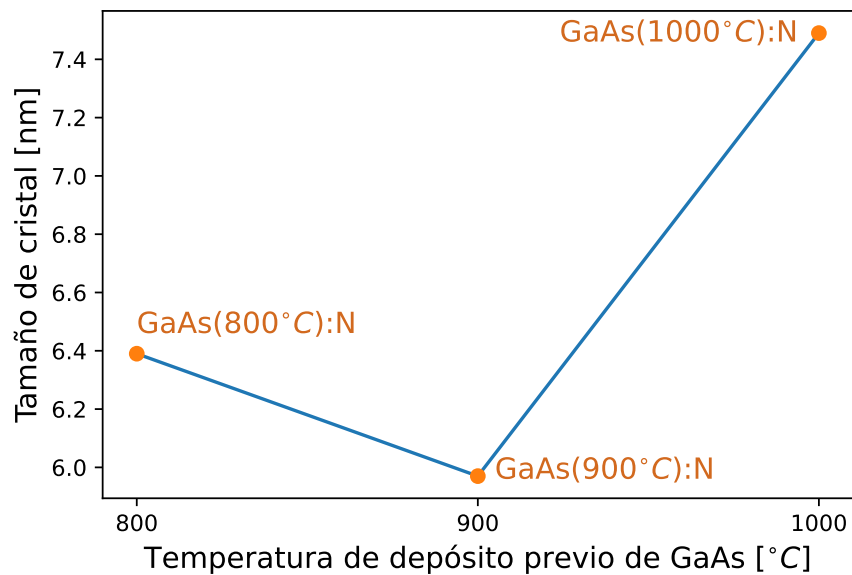


Figura. 4.3: Tamaño de cristal vs temperatura del previo depósito de GaAs a películas Nitruradas.

Por otro lado, considerando que la mayoría de difracciones observadas en los difractogramas de la figura 4.2, son atribuidas a GaN hexagonal. Se calcula

la distancia interplanar para obtener los parámetros de red de una estructura hexagonal; $a=b$ y c , usando la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.3)$$

Donde:

d_{hkl} : Es la distancia interplanar de la dirección de crecimiento (hkl).

λ : Es la longitud de onda de los rayos X incidente, se acostumbra usar el valor $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

θ : Es el ángulo de la reflexión de Bragg asociada a la dirección de crecimiento (hkl).

h , k y l : Son los índices de Miller de la dirección de crecimiento (hkl).

La ecuación que relaciona las distancias interplanares con los parámetros de red es:

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Notando que en la ecuación 4.4, los parámetros de red están acoplados en la misma ecuación. Una elección específica de los planos de difracción facilitará la obtención de los parámetros de red [1]. Para los planos cristalográficos (100) y (200) la ecuación 4.4 cambia a:

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot d_{100} \quad (4.5)$$

$$c = 2 \cdot d_{002} \quad (4.6)$$

En la tabla 4.12, se muestran los resultados del cálculo de los parámetros de red para cada muestra, así como el promedio. Los valores de los parámetros de red para el GaN hexagonal de la cita [20] son; $a = 3.189 \text{ \AA}$ y $c = 5.186 \text{ \AA}$. Manteniendo

una concordancia entre los calculados y los de la carta cristalográfica [20], la diferencia en el parámetro de red a , puede deberse a la presencia del subproducto Ga_2O_3 en las muestras y a defectos en la red generados en la etapa de nitruración.

Tabla. 4.12: Parámetros de red calculados haciendo uso de los planos de difracción (100) y (002) del GaN hexagonal, para las muestras sometidas al proceso de nitruración.

Muestra	Parámetro de red a [Å]	Parámetro de red c [Å]
GaAs(800 °C):N	3.157	5.19
GaAs(900 °C):N	3.156	5.18
GaAs(1000 °C):N	3.142	5.17
Promedios	3.15	5.18

4.2 Caracterización Raman

Las mediciones Micro-Raman de las muestras se realizaron utilizando el modelo Thermo Scientific DXR con excitación láser de 633 nm y 8 mW de potencia.

4.2.1 Caracterización Raman de las películas de GaAs.

La figura 4.4, muestra los espectros Raman de las muestras de GaAs depositadas a diferentes temperaturas. En cada uno de los espectros, se encuentran los dos hombros característicos del GaAs alrededor de 263 y 283 cm^{-1} . Dichos modos vibracionales característicos del GaAs son atribuidos a los modos; TO (transversal óptico) y LO (longitudinal óptico). Cabe mencionar que estas bandas pueden presentar ligeros corrimientos de acuerdo a la longitud de onda incidente [75, 76], en nuestro caso se uso una longitud de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$.

La tabla 4.13, muestra la posición de los modos TO y LO del GaAs y la longitud de onda incidente reportados, para distintos autores.

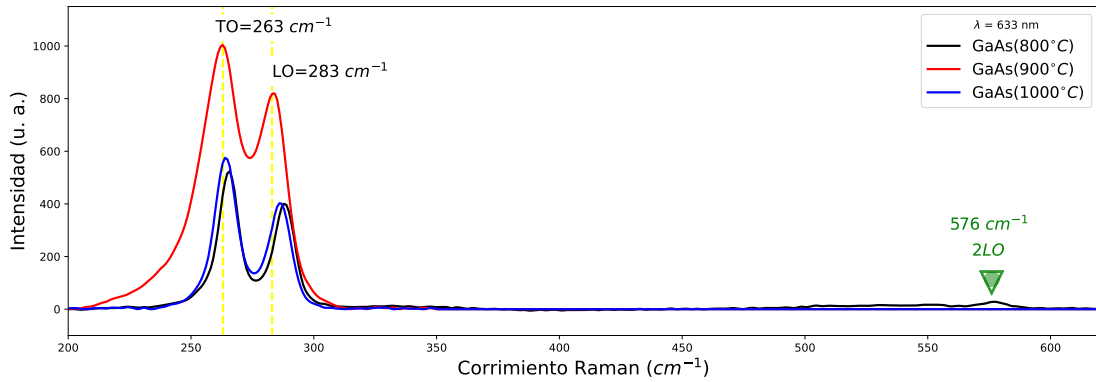


Figura. 4.4: Espectros Raman de las muestras de GaAs depositado por CSVT: GaAs(800 °C), GaAs(900 °C), GaAs(1000 °C).

Tabla. 4.13: Valores de los modos TO y LO del GaAs y su correspondiente longitud de onda incidente Raman para distintos autores.

Autores	Material	Longitud de onda	TO	LO
		[nm]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
Bernal Correa R. et. al., [77]	GaAs sobre Si (100)	488	255	281
S. W. da Silva et. al., [76]	GaAs sobre Silicio poroso (SP)	514	266	289
K. K. Tiong et. al. [75]	GaAs (100)	514.5	269	292
Bernal Correa R. et. al., [77]	GaAs sobre Si (100)	532	260	282
S. W. da Silva et. al., [76]	GaAs sobre SP	581	258-263	281-286

Con respecto a la referencia [75] de Toing et. al., para crecimiento de GaAs con orientación (100), se reportan modos TO y LO en 269 y 292 cm⁻¹ respectivamente, usando una longitud de onda de 514.5 nm. En nuestro caso se presenta un corrimiento a números de onda más pequeños en ambos modos, con máximos corrimientos de 6 cm⁻¹ para TO y 9 cm⁻¹ para LO. Esto pudiera estar relacionado con la existencia de tensiones en la red durante el crecimiento debido a la diferencia entre los parámetros de red entre el GaAs y el sustrato de silicio (100) (Ver tabla 1.1) [77].

Relacionando las mediciones de XRD con Raman, se puede argumentar en cuanto a la dirección de crecimiento del plano cristalográfico (111) del GaAs. Autores reportan una dirección preferencial en el plano (111) cuando la relación en las intensidades de los modos I_{LO}/I_{TO} tengan un valor menor a uno, $I_{LO}/I_{TO} < 1$ [77]. La tabla 4.14, muestra que los valores del cociente I_{LO}/I_{TO} son menores a uno, corroborando la dirección preferencial (111) de la figura 4.1.

Muestra	TO [cm ⁻¹]	LO [cm ⁻¹]	I _{LO} /I _{TO}
GaAs(800 °C)	266	288	0.76
GaAs(900 °C)	263	283	0.82
GaAs(1000 °C)	264	286	0.70

Tabla. 4.14: Modos de vibración presentes en las muestras de GaAs sobre Silicio depositadas por CSVT GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C).

Además de los modos TO y LO característicos encontrados en la figura 4.4, se observa un pequeño modo vibracional en 576 cm⁻¹ correspondiente al modo 2LO de GaAs, para la muestra GaAs(800 °C).

4.2.2 Caracterización Raman de películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

La figura 4.5, muestra los espectros Raman de las películas sometidas al proceso de nitruración. En cada espectro se detectan con baja intensidad los modos E₂(TO) y A₁(LO) característicos del GaN acompañados de más señales a lo largo del espectro analizado. La tabla 4.15, muestra las señales detectadas y su ubicación a lo largo del espectro Raman.

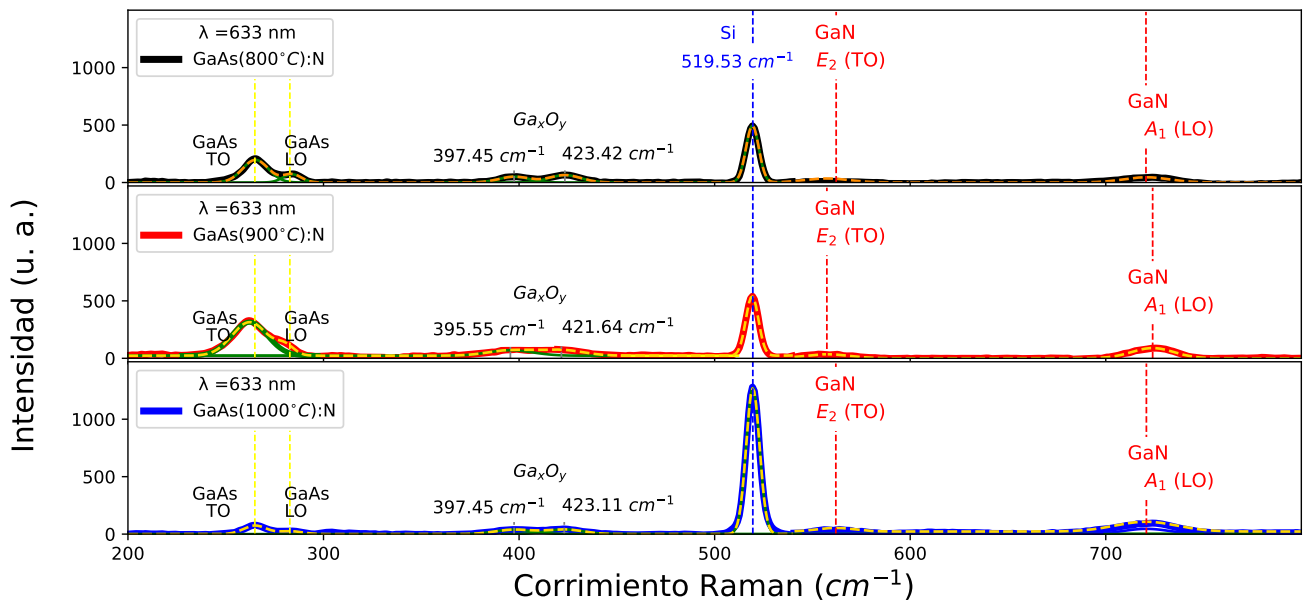


Figura. 4.5: Espectros Raman de las muestras de GaN nitruradas: GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N, GaAs(1000 °C):N.

Tabla. 4.15: Modos de vibración presentes en las muestras nitruradas GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N y GaAs(1000 °C):N, obtenidas por Raman.

Muestra	GaAs (TO) [cm ⁻¹]	GaAs (LO) [cm ⁻¹]	Ga₂ O₃ [cm ⁻¹]	Ga₂ O₃ [cm ⁻¹]	GaN E₂(TO) [cm ⁻¹]	GaN A₁(LO) [cm ⁻¹]
GaAs(800 °C):N	265.18	283.86	397.45	423.42	562.14	720.77
GaAs(900 °C):N	262.26	280.0	395.96	421.46	557.39	723.98
GaAs(1000 °C):N	264.9	284.8	397.45	423.11	561.98	720.56

Entre las señales que se observan en la figura 4.5, se encuentra el modo de vibración del silicio en 519.53 cm⁻¹, este se observa como consecuencia de que el espesor disminuye en orden del 50 % con respecto a las películas que no han sido sometidas al proceso de nitruración (Ver tabla 4.2).

También se observan los modos TO y LO del GaAs, alrededor de 263 y 284 cm⁻¹ respectivamente. Dichos modos presentan baja intensidad y una menor definición respecto a las observadas en la figura 4.4. Se observa además un decremento importante en el modo LO, que pudiera estar relacionado con la pérdida de arsénico y la incorporación del nitrógeno en las películas, debido al proceso de nitruración. La existencia de estos modos, sugiere que el proceso de nitruración no se lleva a cabo completamente con los parámetros de nitruración escogidos (temperatura de nitruración: 900 °C, tiempo de nitruración: 30 min).

Por otro lado, se observan modos alrededor de 397 y 423 cm⁻¹, los cuales están atribuidos a vibraciones tipo flexión de los grupos Ga₂ O₃ [77, 78].

Finalmente, los modos E₂(TO) y A₁(LO) al rededor de 561 y 721 cm⁻¹ respectivamente [79], que corresponden al GaN, demuestran que las películas de GaAs están siendo nitruradas.

Se puede observar en la figura 4.5, que la muestra nitrurada con previo depósito de GaAs a 1000 °C, presenta una disminución importante el modo LO del GaAs, al igual que los modos del Ga₂O₃. Aunado a ello, el modo A₁(LO) del GaN presenta un ligero incremento respecto a las otras muestras, por lo

que pudieramos sugerir que el depósito previo de GaAs a altas temperaturas (1000 °C) es favorable.

4.3 Caracterización morfológica superficial por SEM.

Las mediciones SEM se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Schottky modelo JSM-7800F (JOEL) de 5 kV de potencia en varias ampliaciones.

4.3.1 Caracterización morfológica superficial por SEM de las películas de GaAs.

La figura 4.6, muestra la micrografía superficial de la muestra de GaAs(900 °C) obtenida mediante SEM. Se puede apreciar una morfología homogénea, excepto por pequeñas estructuras que se encuentran a lo largo de la superficie y que son menores 4 μm en tamaño de partícula. Se observa además, que no existen grietas a lo largo de la superficie.

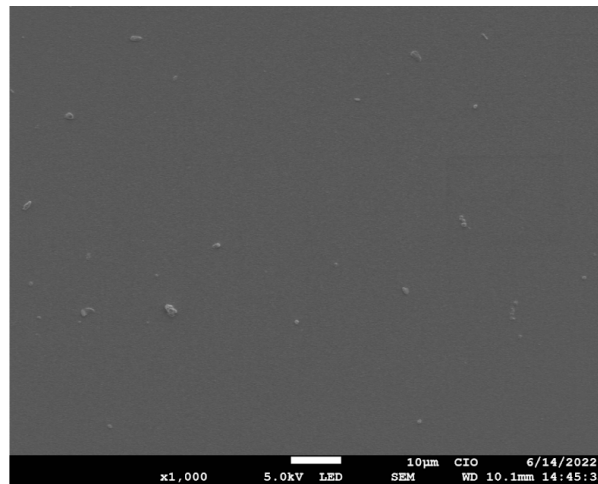
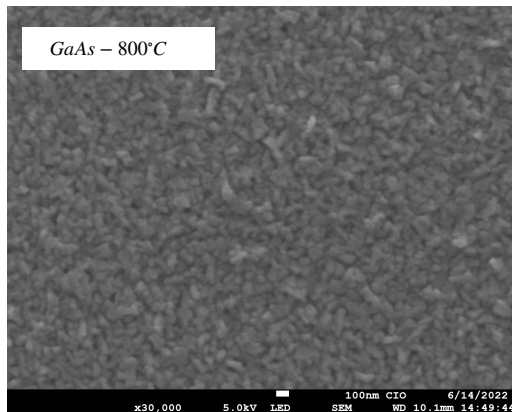


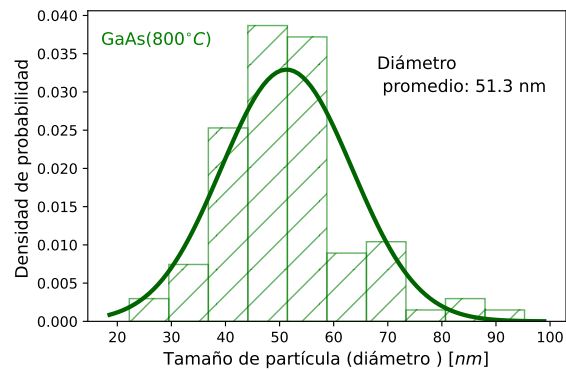
Figura. 4.6: Micrografía SEM de la muestra GaAs(900 °C) GaAs sobre Si depositado por CSVT a temperatura de depósito de 900 °C amplificación x1000.

Por otro lado en las figuras; 4.7 (a), (c) y (e), se muestran las micrografías de las muestras de GaAs depositadas a diferente temperatura, con una amplificación

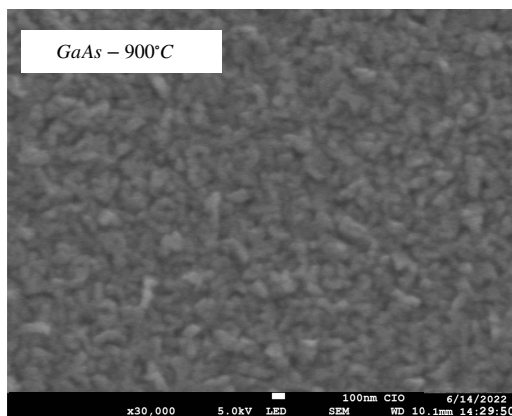
de x30 000 y 5 kV. Para esta amplificación, se muestran estructuras granulares sin geometría aparente de distintos tamaños.



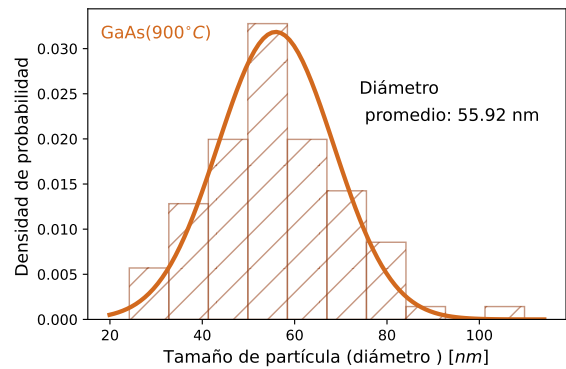
(a) Micrografía de la muestra GaAs(800 °C) amplificación 30,000 a 5 kV.



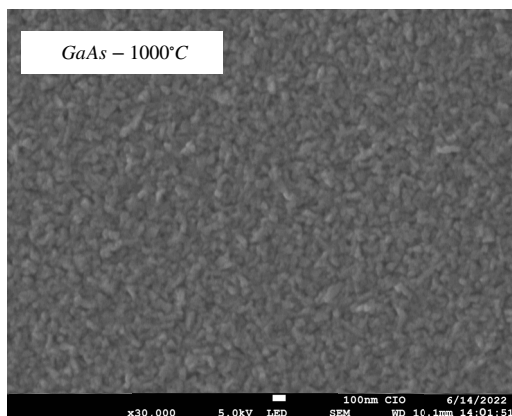
(b) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(800 °C).



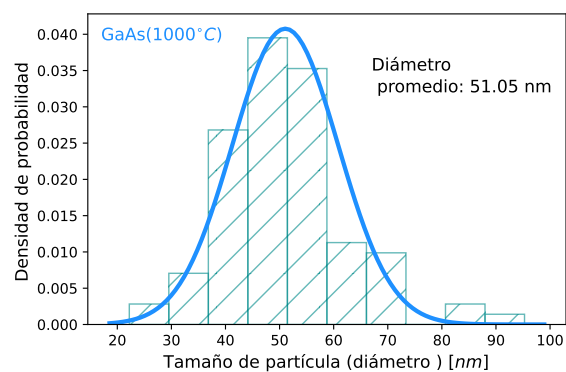
(c) Micrografía de la muestra GaAs(900 °C) amplificación 30,000 a 5 kV.



(d) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(900 °C).



(e) Micrografía de la muestra GaAs(1000 °C) amplificación 30,000 a 5 kV.



(f) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(1000 °C).

Figura. 4.7: Micrografía SEM de las muestras de GaAs sobre Silicio depositadas por CSVT y sus correspondientes distribuciones e histogramas de acuerdo al análisis de tamaño de partícula hecho con el software ImageJ.

Las figuras; 4.7 (b), (d) y (f), muestran la distribución del tamaño de partícula acompañado de su correspondiente histograma, obtenido del análisis de SEM. Para esto, se considero un muestro de 100 mediciones, tomados de su correspondiente micrografía.

La tabla 4.16, muestra los resultados del tamaño de partícula obtenidos del análisis SEM; para las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). Así mismo se presenta la información procedente del análisis de XRD para las mismas muestras (información en las tablas 4.7 y 4.8). Relacionando el tamaño de cristal determinado por XRD, con el tamaño de partícula determinado por SEM, para cada muestra de GaAs. Se puede observar la misma tendencia, en ambas gráficas, como se observa en la figura 4.8. Es decir; para la muestra GaAs(1000 °C), se obtuvo el menor tamaño de partícula así como el menor tamaño de cristal (tamaño de partícula: 51 nm, tamaño de cristal: 11 nm) y para GaAs(900 °C), se obtuvo el mayor tamaño de cristal y mayor tamaño de partícula (tamaño de partícula: 56 nm, tamaño de cristal: 14 nm). En el caso de la muestra GaAs(800 °C), no se muestra una tendencia clara, mientras que los valores de tamaños de partícula y tamaño de cristal ronda en los valores de las otras dos muestras.

Tabla. 4.16: Tamaño promedio de partícula obtenido por ImageJ junto con tamaño de cristal y parámetro de red cúbica de las muestras de GaAs depositado por CSVT.

Muestra	Temperatura de depósito [°C]	Tamaño de partícula (análisis SEM) [nm]	Tamaño de cristal promedio [nm]	Parámetro de red promedio [Å]
GaAs(800 °C)	800	51.30	13.89	5.634
GaAs(900 °C)	900	55.92	14.08	5.621
GaAs(1000 °C)	1000	51.05	11.44	5.629

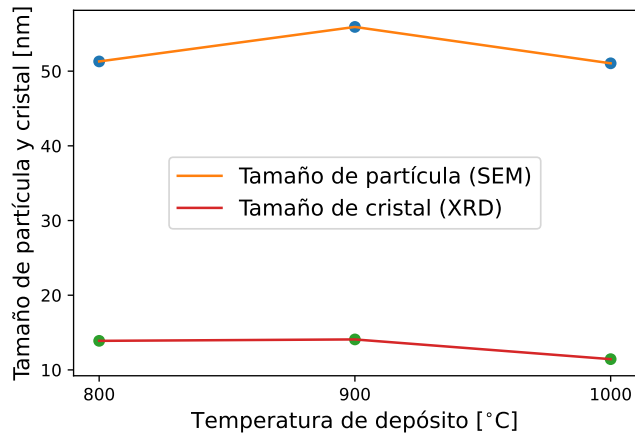


Figura. 4.8: Gráfica de los valores del tamaño de partícula y tamaño de cristal de las muestras de GaAs depositadas a diferentes temperaturas.

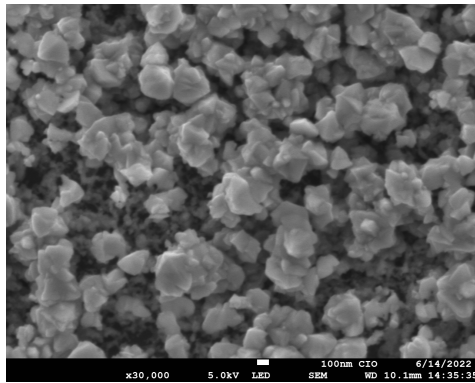
4.3.2 Caracterización morfológica por SEM de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración

La figura 4.9, muestra las micrografías SEM de las muestras de GaAs sometidas al proceso de nitruración y la estadística del tamaño de partícula (distribuciones e histogramas), analizada con los software ImageJ y JupyterLab. En cada una de las micrografías se pueden apreciar partículas de diferente tamaño, con tendencia a formar geometrías poligonales.

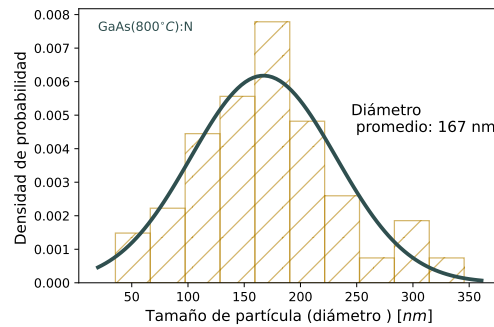
En la micrografía correspondiente a la muestra GaAs(800 °C):N (Figura 4.9 (a)), se aprecian en tonos bajos (claros), estructuras apiladas con geometrías no definidas, pero que tienden a formar prismas hexagonales. El tamaño de partícula promedio fue de 167 nm como es mostrado en la figura 4.9 (b).

La micrografía de la figura 4.9 (c), correspondiente a la muestra GaAs(900 °C):N, nos permite observar una superficie más compacta. En tonos bajos y brillantes se aprecian partículas de geometría irregular tendiendo a formas piramidales que se encuentran fusionadas a granos más pequeños. El tamaño de partícula promedio para esta muestra fue 116.5 nm como es mostrado en la figura 4.9 (d).

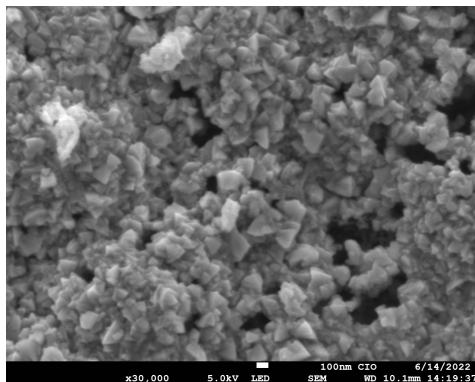
Finalmente en la micrografía de la figura 4.9 (e) (muestra GaAs(1000 °C):N), se aprecia una superficie llena de formaciones granulares apiladas de tamaño mayor a las anteriores muestras. El tamaño de partícula promedio para esta muestra fue 204 nm como es mostrado en la figura 4.9 (f).



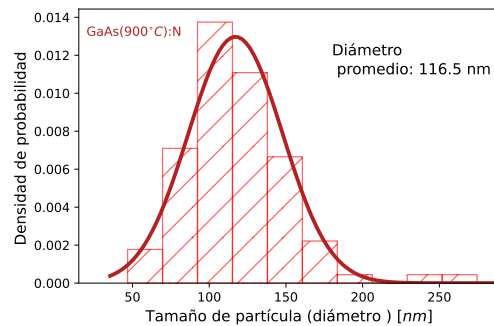
(a) Micrografía de la muestra GaAs(800 °C):N.



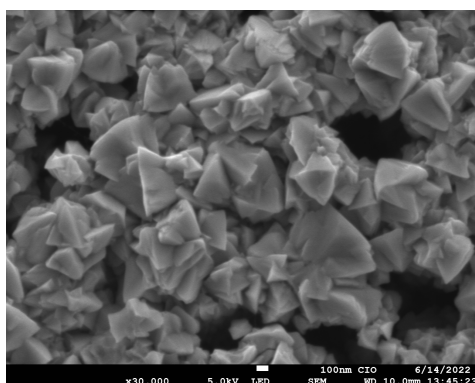
(b) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(800 °C):N.



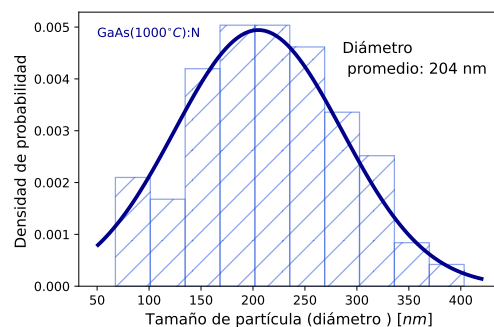
(c) Micrografía de la muestra GaAs(900 °C):N.



(d) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(900 °C):N.



(e) Micrografía de la muestra GaAs(1000 °C):N.



(f) Distribución para el tamaño de partícula de la muestra GaAs(1000 °C):N.

Figura. 4.9: Micrografía SEM de las muestras de GaN sobre Silicio como resultado de la nitruración con amplificación x30 000 y 5kV de potencia. Arriba) Muestra GaAs(800 °C):N. Centro) Muestra GaAs(900 °C):N. Abajo) Muestra GaAs(1000 °C):N.

La tabla 4.17, contiene los valores calculados del tamaño promedio de partícula y el tamaño de cristal para las muestras sometidas al proceso de nitruración. Se puede observar que el tamaño de partícula promedio así como el tamaño de cristal tiende a incrementar tomando como referencia la muestra GaAs(800 °C):N y GaAs(1000 °C):N, como se puede observar en la figura 4.10. Por lo que pudiera existir una correspondencia en cuanto a la temperatura de depósito previo, con el tamaño de partícula y cristal.

Tabla. 4.17: Tamaño promedio de partícula y tamaño de cristal de las muestras de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

Muestra	Tamaño promedio de partícula [nm]	Tamaño promedio de cristal [nm]
GaAs(800 °C):N	167	9.21
GaAs(900 °C):N	116	7.68
GaAs(1000 °C):N	204	12.03

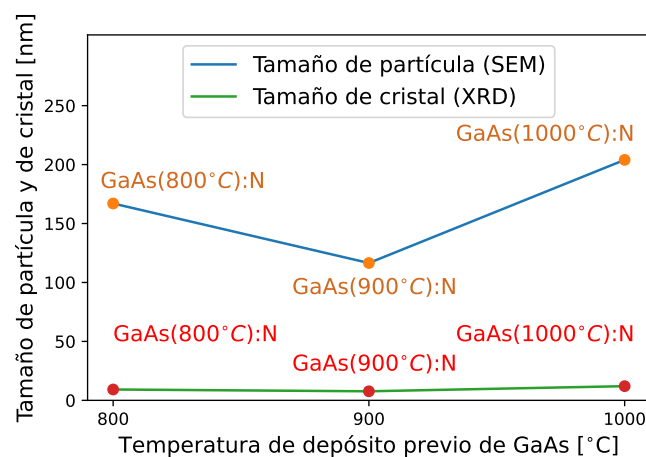


Figura. 4.10: Gráfica de los valores del tamaño de partícula y tamaño de cristal de las muestras sometidas al proceso de nitruración.

Si bien, las geometrías en la superficie de las películas sometidas al proceso de nitruración no son las esperadas (geometrías hexagonales), se han reportado morfologías piramidales y clústers en películas de GaN crecidas por MOCVD, como lo ha reportado, J. Laifi, et. al. [80].

Por otro lado, las formas piramidales mostradas en SEM pueden explicarse por medio del mecanismo de nitruración y de vaporización del GaAs. A la temperatura de nitruración 900 °C, el mecanismo de vaporización del GaAs

se rige por la ecuación 2.4, es decir; la película de GaAs se compone en su superficie por galio líquido y vapor de arsénico. Se ha reportado que en la superficie, el galio líquido presenta hoyos térmicos triangulares [16, 54, 81], mismos que pudieran ser utilizados por el nitrógeno proveniente del amoníaco para generar las primeras reacciones con el galio e iniciar el crecimiento del material GaN, adoptando una morfología como la que se muestran en las figuras 4.9.

4.4 Caracterización de Composición porcentual por EDS.

4.4.1 Caracterización de composición porcentual por EDS de las películas de GaAs.

El análisis composicional por EDS, se realizó a todas las muestras de GaAs depositadas por CSVT. Los valores obtenidos del porcentaje en peso de los elementos que componen las muestras, se enlistan en la tabla 4.18. Se puede observar que el galio tiene una concentración en peso mayor, respecto al arsénico, además de una pequeña contribución de porcentaje en peso de oxígeno.

Tabla. 4.18: Composición porcentual en peso provenientes del EDS para las muestras de GaN nitruradas.

Muestra	Ga	As	O
	% en peso	% en peso	% en peso
GaAs(800 °C)	48.0	45.9	6.1
GaAs(900 °C)	51.7	43.2	5.1
GaAs(1000 °C)	50.8	44.4	4.8

Cabe mencionar que la composición estequiométrica del GaAs es 1:1. Siendo que la masa atómica del Ga es de 69.723 g/mol y la del As de 74.9216 g/mol; bajo estas condiciones el GaAs debe estar compuesto del 48.2 % de peso en galio y 51.8 % de peso en arsénico. En nuestro caso, para las muestras de GaAs depositadas a diferentes temperaturas, se encuentra una concentración de galio

en porcentaje de peso mayoritaria respecto al porcentaje en peso de arsénico, como se puede observar en la tabla 4.18.

La existencia del oxígeno en las muestras, concuerda con la existencia de Ga_2O_3 , confirmado en la identificación por XRD. La muestra $\text{GaAs}(1000^\circ\text{C})$, contiene menor cantidad de oxígeno, coincidiendo con su análisis XRD en donde la intensidad de la difracción del Ga_2O_3 es casi inexistente.

La muestra $\text{GaAs}(900^\circ\text{C})$, posee la mayor cantidad de galio en porcentaje en peso, esto podría estar relacionado con el tamaño de partícula y cristal, siendo para esta muestra la que tiene los valores mas altos en tamaño de partícula y cristal entre las tres.

La figura 4.11, muestra el espectro obtenido por EDS para la muestra $\text{GaAs}(900^\circ\text{C})$.

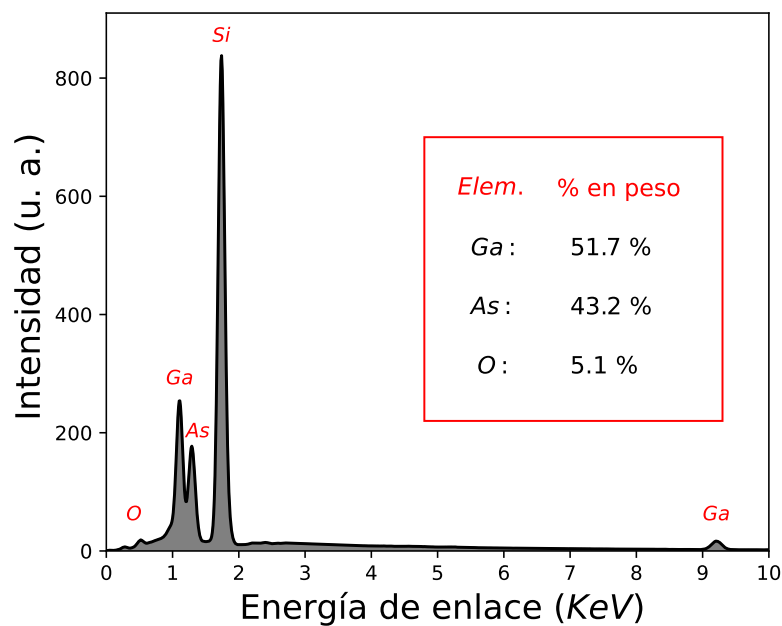


Figura. 4.11: Espectro EDS de la muestra $\text{GaAs}(900^\circ\text{C})$.

4.4.2 Caracterización de composición porcentual por EDS de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

La tabla 4.19, muestra los valores obtenidos por EDS para las muestras sometidas al proceso de nitruración. Las muestras se componen de los elementos Ga, N, O y As.

Tabla. 4.19: Composición porcentual en peso, provenientes del EDS para las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

Muestra	Ga % en peso	N % en peso	O % en peso	As % en peso
GaAs(800 °C):N	78.5	17.5	2.1	1.9
GaAs(900 °C):N	81.8	14.3	2.1	1.8
GaAs(1000 °C):N	76.8	19.6	1.9	1.7
Promedio	79.03	17.13	2.03	1.8

Sabiendo que el GaN estequiométrico es 1:1; por lo que su composición está dada por 83.272 % en peso de galio y 16.729 % en peso de nitrógeno. En nuestro caso, debido a la presencia de arsénico y oxígeno, difícilmente se obtendría una estequiometría, sin embargo, para las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración (tabla 4.19), el galio se encuentra a un 79.03 % en peso promedio y el nitrógeno a 17.13 % en peso promedio, siendo estos valores muy cercanos a la estequiometría del GaN y a los reportados de técnicas sofisticadas como la MBE.

Se puede observar en la tabla 4.19, un dato interesante respecto a la concentración de nitrógeno en las muestras. Relacionando la concentración del nitrógeno con el tamaño de partícula (Figuras 4.10, 4.12), se observa una clara tendencia similar en ambos comportamientos, en la figura 4.12 se muestra el comportamiento de la concentración de nitrógeno para las muestras nitruradas. Por lo que la concentración de nitrógeno pudiera tener un papel importante en la definición del tamaño de partícula de las películas observadas de las mediciones SEM.

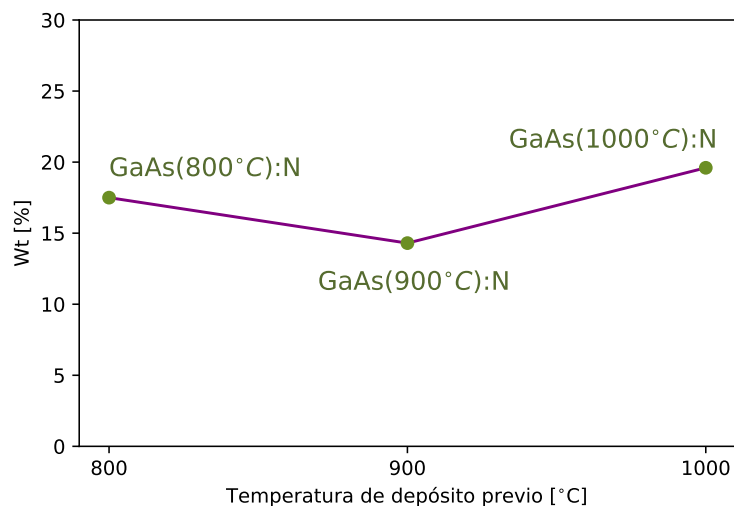


Figura. 4.12: Porcentaje en peso del contenido de nitrógeno en las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.

Por otro lado, la cantidad de oxígeno en las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración, es considerablemente menor, en comparación con las películas GaAs (Ver tablas 4.18 y 4.19). Esto debido a que la nitruración es un tratamiento térmico, así que la cantidad de oxígeno se ve comprometida ante una exposición a altas temperaturas. Además, la presencia de oxígeno está en correspondencia con la identificación de Ga_2O_3 en XRD y los modos asociados a Ga_2O_3 en Raman.

La presencia de arsénico en las películas sometidas al proceso de nitruración, pudiera estar relacionado a la existencia de GaAs aun después de la nitruración. Esto en concordancia con la existencia modos asociados a GaAs, observados Raman (Figura 4.5). Cabe mencionar que si en los difractogramas de XRD de las mismas muestras nitruradas no se identifica difracción relacionada con GaAs o con As, fue debido a que la caracterización se llevó a cabo con haz rasante $\delta = 1^\circ$, que evita mostrar difracciones en regiones profundas de la película. Lo que conduce a pensar que el proceso de nitruración en las películas de GaAs, no se lleva a cabo completamente, ubicando este remanente de GaAs en las cercanías del sustrato.

En la figura 4.13 muestra el espectro obtenido por EDS para la muestra GaAs(900 °C):N.

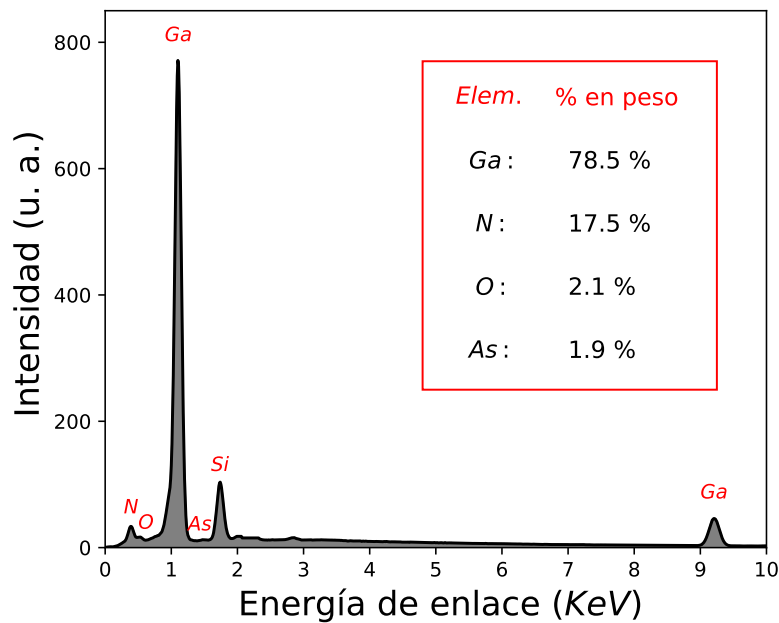


Figura. 4.13: Espectro EDS de la muestra GaAs(900 °C):N.

4.5 Caracterización por reflectancia difusa

La caracterización por reflectancia difusa se realizó con un espectrómetro Thermo Scientific Evolution 201 UV-VIS. Además se usará la teoría de Kubelka Munk para estimar la banda prohibida de las muestras y así compararlas con las reportadas en la literatura.

De acuerdo con la teoría desarrollada en 1931 por P. Kubelka y F. Munk, el valor de la banda prohibida puede determinarse de las mediciones de reflectancia difusa. El espectro obtenido de esta medición puede transformarse bajo una correspondencia uno a uno con el espectro de absorción [68]. La correspondencia que relaciona un espectro con otro es llamada Función de Kubelka-Munk, denotada por $F(R_{\infty})$. Para estimar el valor de la banda prohibida se usa el método de Tauc que se basa en el uso del espectro de absorción y en asumir

que la dependencia de la energía con el coeficiente de absorción (α) expresado por la ecuación 4.7:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (4.7)$$

donde:

h es la constante de Planck.

ν es la frecuencia del fotón.

E_g es el valor de banda prohibida en eV.

B es una constante llamada parámetro de cola de banda.

γ es un factor que depende de la naturaleza del electrón con un valor de 1/2 para materiales de banda directa.

Así pues, la función de Kubelka-Munk tiene la siguiente relación:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (4.8)$$

La correspondencia del espectro de absorción con la reflectancia está dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4.9)$$

4.5.1 Caracterización por reflectancia difusa de las películas de GaAs.

Usando la teoría de Kubelka-Munk y relacionando las ecuaciones 4.9 y 4.8 para los datos de reflectancia difusa, se obtienen las gráficas de Tauc para las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C), mismas que observan en la figura 4.14.

Un ajuste lineal a la pendiente de la gráfica de Tauc nos da la estimación de la banda prohibida. Su valor estimado será el valor que corta el eje de la energía con la línea trazada.

En la figura 4.14, se aprecia el ajuste lineal hecho a la gráfica de Tauc de la muestra GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). En dichos ajustes se

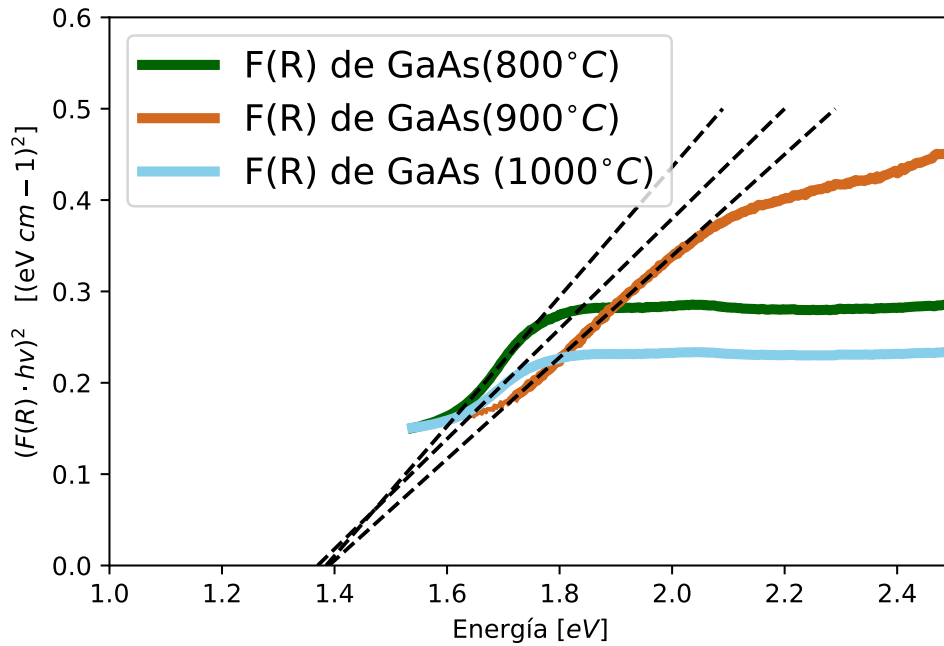


Figura. 4.14: Gráficas de Tauc de las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). En cada muestra se depositó GaAs sobre sustratos de Silicio por la técnica CSVT.

estima la banda prohibida de $E_g = 1.385$ eV para la muestra GaAs(800 °C), $E_g = 1.39$ eV para la GaAs(900 °C) y un valor de $E_g = 1.364$ eV para la muestra GaAs(1000 °C).

La muestra GaAs(900 °C) exhibe el valor más cercano al reportado para GaAs con $E_g = 1.42$ eV a 300 K.

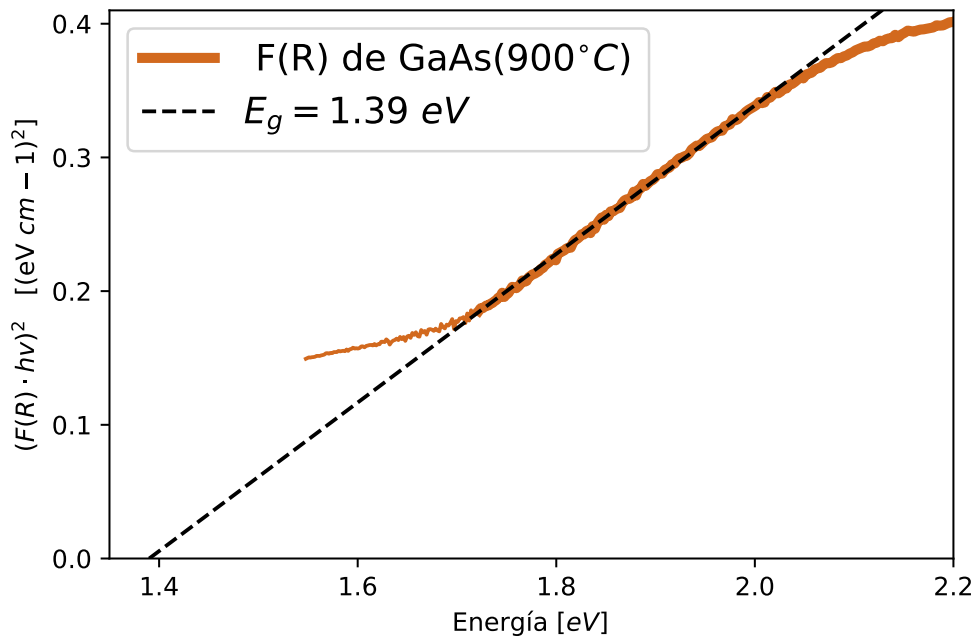


Figura. 4.15: Gráfica de Tauc de la muestra GaAs-900°C.

4.5.2 Caracterización por reflectancia difusa de las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración

La figura 4.16 muestra la gráfica de los datos de reflectancia difusa para las muestra sometidas al proceso de nitruración.

La estimación de la banda prohibida para las muestras sometidas al proceso de nitruración, se realizó de la misma manera que en la sección 4.5.1, utilizando los datos generados de reflectancia difusa de cada muestra (Figura 4.16). Mediante la teoría desarrollada por Kubelka-Munk y el uso de las ecuaciones 4.9 y 4.8, se obtiene la función de Kubelka-Munk. A continuación, se genera la gráfica de Tauc y se estima la banda prohibida E_g haciendo uso de la extrapolación del ajuste a la región de comportamiento lineal. El ajuste lineal llevado al eje de la energía ($h\nu$), nos revela el valor del ancho de banda prohibido E_g . La figura 4.17, muestra la gráfica de Tauc para la muestra GaAs(800 °C):N. En este caso el ajuste lineal coloca al valor de banda prohibida en 3.0 eV al intersectar con el eje $h\nu$ (Energía en eV).

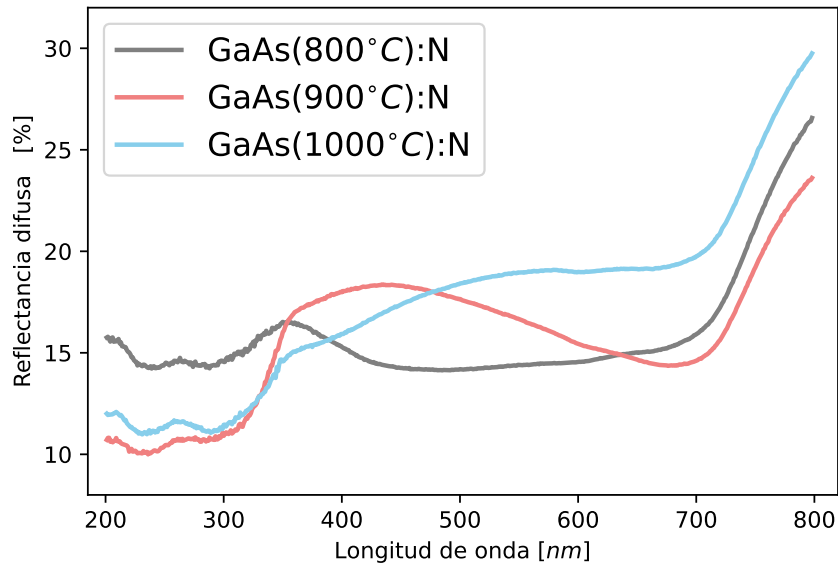


Figura. 4.16: Datos de reflectancia difusa de las muestras GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N y GaAs(1000 °C):N.

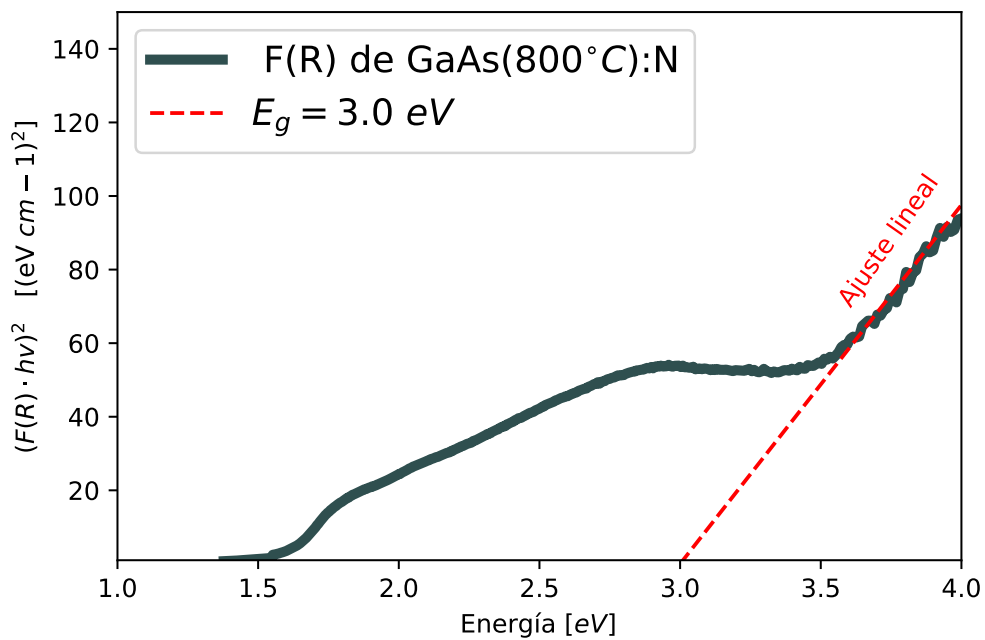


Figura. 4.17: Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(800 °C):N.

Por otro lado, en las figuras 4.18 y 4.19, se muestran las gráficas de Tauc para las muestras GaAs(900 °C):N y GaAs(1000 °C):N respectivamente, mismas que se generaron con el tratamiento de los datos de la caracterización de la

reflectancia difusa. La estimación para el valor de la banda prohibida de la muestra GaAs(900 °C):N es $E_g = 3.2$ eV, mientras que la estimación del valor de la banda prohibida de la muestra GaAs(1000 °C):N es $E_g = 3.38$ eV.

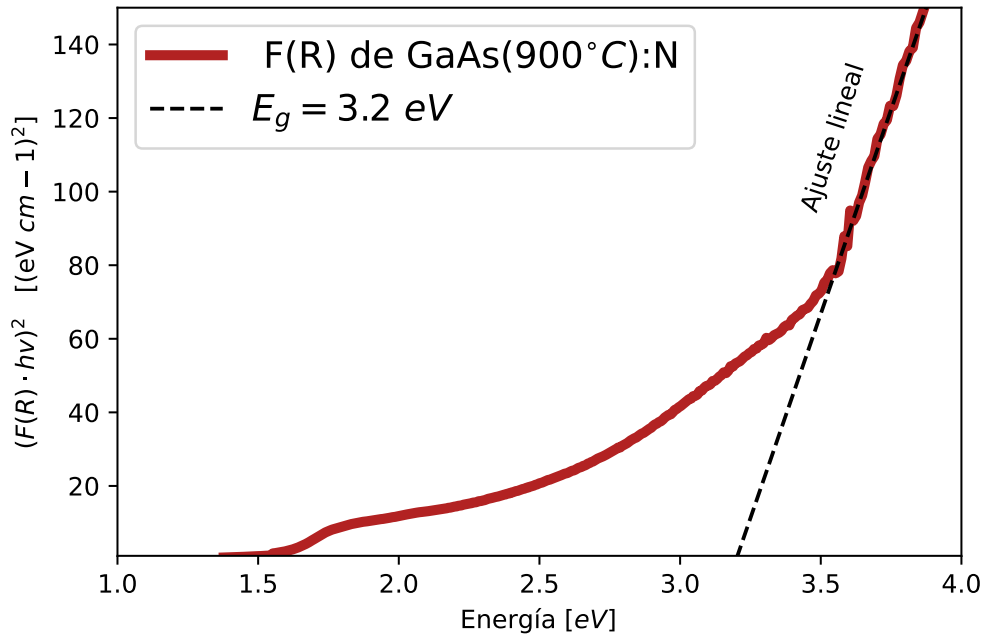


Figura. 4.18: Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(900 °C):N.

Cabe mencionar que el valor de la banda prohibida para el GaN se encuentra entre 3.27 y 3.47 eV [1]. Se puede observar que para la muestra GaAs(1000 °C):N, se tiene un valor de banda prohibida dentro del intervalo reportado. Corroborando así su carácter favorable frente a las otras, mención realizada en la sección 4.2.2 correspondiente a Raman, donde se observa que esta muestra presenta una disminución en los modos relacionados a GaAs y Ga_2O_3 y un mejor desarrollo en el modo $A_1(\text{LO})$ del GaN. De igual manera en SEM esta muestra tiene una morfología más homogénea con tamaño de partícula mayor a las demás.

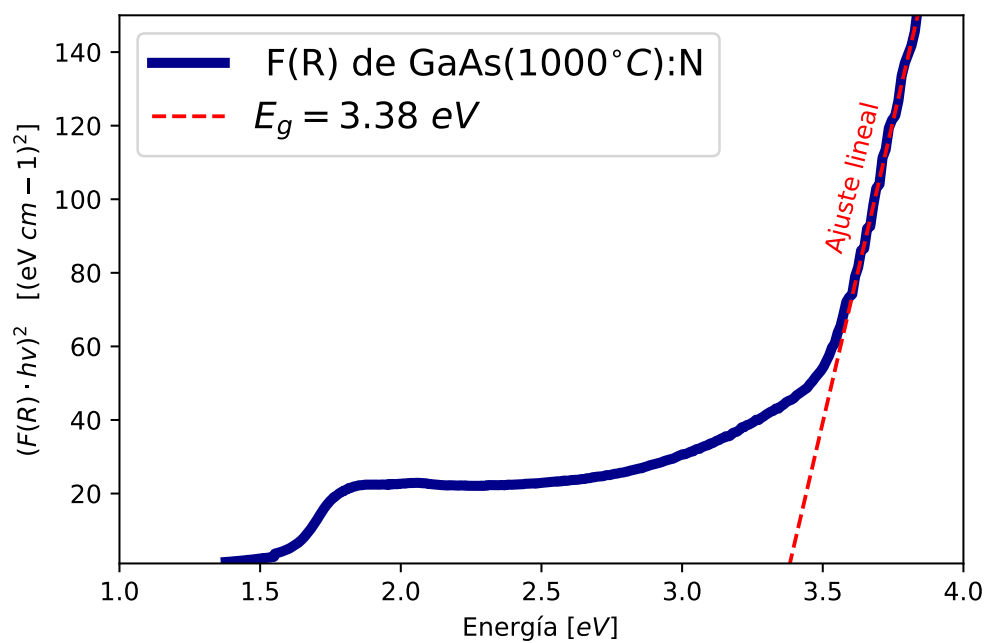


Figura. 4.19: Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(1000 °C):N.

Conclusiones

En este proyecto de tesis, se logró depositar GaAs sobre películas de silicio (100) por medio de la técnica CSVT. Mediante la caracterización de XRD, fueron encontradas tres difracciones características del GaAs pertenecientes a los planos (111), (220) y (311), ubicados en 27.45° , 45.59° y 54.04° respectivamente. También se identifica una difracción asociada al Ga_2O_3 en 52.23° .

La presencia de GaAs y de los subproductos Ga_2O_3 , fueron confirmados mediante mediciones Raman y EDS respectivamente. Si bien, hay presencia de oxígeno en las películas de GaAs (5 % Wt), los valores de la banda prohibida obtenidos (1.36 - 1.39 eV) están cercanos a los reportados (1.42 eV). En lo que respecta a las mediciones SEM, las películas de GaAs presentaron una morfología granular homogénea, con tamaños de partícula muy similares entre 51.05 y 55.92 nm.

Para las muestras de GaAs nitruradas, XRD revela la existencia de planos de difracción (100), (002), (311), (110) y (112) correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN. Así mismo, los difractogramas de XRD revelan aun la existencia de Ga_2O_3 , siendo despreciable en la muestra nitrurada con previo depósito a 1000°C . Mediante mediciones Raman, se pudieron corroborar los modos vibracionales correspondientes al GaN ($E_2(\text{TO})$ y $A_1(\text{LO})$), así como también, los modos LO y TO de GaAs y los modos vibracionales correspondientes al Ga_2O_3 . En ese sentido, la muestra nitrurada con previo

depósito a 1000 °C, presentó una baja intensidad de los modos pertenecientes al GaAs así como de Ga₂O₃. Por lo que dicha temperatura podría considerarse adecuada para el proceso de nitruración. Cabe mencionar que dicha muestra presentó un ancho de banda de 3.38 eV, que está en el intervalo reportado para el GAN (3.27 - 3.47 eV).

Se pudo demostrar la incorporación de nitrógeno en las películas de GaAs, sin embargo, cabe mencionar que los resultados Raman y EDS arrojaron que el proceso de nitruración no se lleva a cabo completamente. Por lo que se piensa que la presencia de arsenuro de galio está en las cercanías del sustrato de silicio.

Bibliografía

- [1] Marwa Fathy, Sara Gad, Badawi Anis, and Abd El-Hady B. Kashyout. “Crystal Growth of Cubic and Hexagonal GaN Bulk Alloys and Their Thermal-Vacuum-Evaporated Nano-Thin Films”. In: *Micromachines* 12.10 (2021) (cit. on pp. 2, 16, 17, 65, 71, 91).
- [2] Eiji Nakamura, Kohei Ueno, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, and Masaharu Oshima. “Dramatic reduction in process temperature of InGaN-based light-emitting diodes by pulsed sputtering growth technique”. In: *Applied Physics Letters* 104.5 (2014), p. 051121 (cit. on pp. 2, 19).
- [3] H. Vilchis, V.M. Sanchez-R., and A. Escobosa. “Cubic GaN layers grown by metalorganic chemical vapor deposition on GaN templates obtained by nitridation of GaAs”. In: *Thin Solid Films* 520.16 (2012), pp. 5191–5194 (cit. on p. 2).
- [4] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. “The preparation and properties of vapor deposited single crystal line GaN”. In: *Applied Physics Letters* 15.10 (1969), pp. 327–329 (cit. on pp. 2, 15).
- [5] Kenji Fujito, Shuichi Kubo, Hirobumi Nagaoka, et al. “Bulk GaN crystals grown by HVPE”. In: *Journal of Crystal Growth* 311.10 (2009). Proceedings of the “2nd International Symposium on Growth of III Nitrides”, pp. 3011–3014 (cit. on p. 3).
- [6] T. P. Humphreys, C. A. Sukow, R. J. Nemanich, et al. “Microstructural and Optical Characterization of GaN Films Grown by PECVD on (0001) Sapphire Substrates”. In: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 162 (1989), p. 531 (cit. on p. 3).
- [7] R. Kucharski, T. Sochacki, B. Lucznik, and M. Bockowski. “Growth of bulk GaN crystals”. In: *Journal of Applied Physics* 128.5 (2020), p. 050902 (cit. on pp. 3, 16).
- [8] A. Papamichail, A. Kakanakova-Georgieva, E. Ö. Sveinbjörnsson, et al. “Mg-doping and free-hole properties of hot-wall MOCVD GaN”. In: *Journal of Applied Physics* 131.18 (2022), p. 185704 (cit. on p. 3).
- [9] T.D. Moustakas, T. Lei, and R.J. Molnar. “Growth of GaN by ECR-assisted MBE”. In: *Physica B: Condensed Matter* 185.1 (1993), pp. 36–49 (cit. on p. 3).
- [10] Theresia M. M. Richter and Rainer Niewa. “Chemistry of Ammonothermal Synthesis”. In: *Inorganics* 2.1 (2014), pp. 29–78 (cit. on p. 4).
- [11] Rainer Niewa Elke Meissner, ed. *Ammonothermal Synthesis and Crystal Growth of Nitrides*. 0933-033X. Springer Cham, 2021 (cit. on p. 4).
- [12] Kharissova O. V. Kharisov B.I. and I. G. de la Fuente. “Less Common Methods of the Direct Synthesis Area Direct Synthesis of Metal Complexes”. In: *Elsevier Science Publishing* (2018), pp. 415–433 (cit. on p. 4).

- [13] L. V. Beloruchev, V. V. Dembovskii, and I. M. Morshtein. "Method of determining the degree of dissociation of ammonia in different gaseous nitriding processes". In: *Metal Science and Heat Treatment* 10.3 (1968), pp. 227–228 (cit. on pp. 4, 22, 23).
- [14] V.V. Matichenkov and E.A. Bocharnikova. "Chapter 13 The relationship between silicon and soil physical and chemical properties". In: *Silicon in Agriculture*. Ed. by L.E. Datnoff, G.H. Snyder, and G.H. Korndörfer. Vol. 8. Studies in Plant Science. Elsevier, 2001, pp. 209–219 (cit. on p. 7).
- [15] Meagan V. Kelso, John Z. Tubbesing, Qingzhi Chen, and Jay A. Switzer. "Epitaxial Electrodeposition of Chiral Metal Surfaces on Silicon(643)". In: *Journal of the American Chemical Society* 140.46 (Nov. 2018), pp. 15812–15819 (cit. on pp. 8, 9).
- [16] S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, et al. "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon". In: *Journal of Applied Physics* 68.7 (Oct. 1990), R31–R58 (cit. on pp. 9, 11, 82).
- [17] S. Pal and C. Jacob. "Silicon—a new substrate for GaN growth". In: *Bulletin of Materials Science* 27.6 (2004), pp. 501–504 (cit. on p. 9).
- [18] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures - Volume 1*. 2nd ed. New York: Interscience Publishers, 1963 (cit. on p. 10).
- [19] Alois Krost and Armin Dadgar. "GaN-based optoelectronics on silicon substrates". In: *Materials Science and Engineering: B* 93.1 (2002), pp. 77–84 (cit. on p. 11).
- [20] *JCPDS 50-0792*. 2000 (cit. on pp. 11, 17, 33, 62, 68, 71, 72).
- [21] Kwon YH Jung W Kim H Kim M Yang WC Lee J Choi HG Roh CH Hahn CK. Im H Park YS. "Dislocation Defects in GaN Epilayers Grown on Si (100) Substrates by Metal-organic Chemical-vapor Deposition." In: *JKPS* 56.1172-1175 (2010) (cit. on p. 11).
- [22] W Czarzyński, St Lasisz, M Moraw, et al. "Field emission from GaN deposited on the (100) Si substrate". In: *Applied Surface Science* 151.1 (1999), pp. 63–66 (cit. on p. 11).
- [23] An-Chen Liu, Po-Tsung Tu, Catherine Langpoklakpam, et al. "The Evolution of Manufacturing Technology for GaN Electronic Devices". In: *Micromachines* 12 (June 2021), p. 737 (cit. on pp. 11, 24).
- [24] F. Semond, P. Lorenzini, N. Grandjean, and J. Massies. "High electron mobility AlGaIn/GaN heterostructures grown on Si(111) by molecular-beam epitaxy". In: *Applied Physics Letters* 78.3 (Jan. 2001), pp. 335–337 (cit. on p. 12).
- [25] S. A. Nikishin, N. N. Faleev, V. G. Antipov, et al. "High quality GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia". In: *Applied Physics Letters* 75.14 (Oct. 1999), pp. 2073–2075 (cit. on p. 12).
- [26] Akinlami J. O. and Ashamu A. O. "Optical properties of GaAs". In: *Journal of Semiconductors* 34.3 (2013), p. 032002 (cit. on p. 13).
- [27] M. R. Brozel, G. E. Stillman, and INSPEC (Information service). *Properties of gallium arsenide*. 3rd ed. EMIS datareviews series. London: INSPEC, 1996 (cit. on p. 15).
- [28] Shigefusa F. Chichibu, Akira Uedono, Takeyoshi Onuma, et al. "Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors". In: *Nature Materials* 5.10 (2006), pp. 810–816 (cit. on p. 15).

- [29] David Runton, Brian Trabert, Jeffrey Shealy, and Rama Vetury. "History of GaN: High-Power RF Gallium Nitride (GaN) from Infancy to Manufacturable Process and Beyond". In: *Microwave Magazine, IEEE* 14 (May 2013), pp. 82–93 (cit. on p. 16).
- [30] Jaime Perez Taborda. "Structural and optical properties of compounds (AlN, GaN, InN)". In: *tumbaga* (Jan. 2012) (cit. on pp. 16–18).
- [31] Joshua Goldberger, Rongrui He, Yanfeng Zhang, et al. "Single-crystal gallium nitride nanotubes". In: *Nature* 422.6932 (2003), pp. 599–602 (cit. on p. 16).
- [32] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, et al. "Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers". In: *Journal of Applied Physics* 79.8 (Apr. 1996), pp. 4137–4140. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/79/8/4137/10582472/4137_1_online.pdf (cit. on p. 16).
- [33] K. Miwa and A. Fukumoto. "First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride". In: *Phys. Rev. B* 48 (11 1993), pp. 7897–7902 (cit. on p. 17).
- [34] *JCPDS 52-0791*. 2002 (cit. on pp. 18, 68).
- [35] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, et al. "Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN". In: *Applied Physics Letters* 70.5 (Feb. 1997), pp. 631–633. eprint: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/70/5/631/10171438/631_1_online.pdf (cit. on p. 18).
- [36] P. Boguskawski, E. L. Briggs, and J. Bernholc. "Native defects in gallium nitride". In: *Phys. Rev. B* 51 (23 1995), pp. 17255–17258 (cit. on p. 18).
- [37] Jörg Neugebauer and Chris G. Van de Walle. "Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN". In: *Applied Physics Letters* 69.4 (1996), pp. 503–505 (cit. on p. 18).
- [38] A. L. Rosa and J. Neugebauer. "Understanding Si adsorption on GaN(0001) surfaces using first-principles calculations". In: *Phys. Rev. B* 73 (20 2006), p. 205314 (cit. on p. 18).
- [39] D. Huang, F. Yun, M.A. Reshchikov, et al. "Hall mobility and carrier concentration in free-standing high quality GaN templates grown by hydride vapor phase epitaxy". In: *Solid-State Electronics* 45.5 (2001), pp. 711–715 (cit. on p. 19).
- [40] D. K. Gaskill, A. E. Wickenden, K. Doverspike, B. Tadayon, and L. B. Rowland. "The effect of organometallic vapor phase epitaxial growth conditions on wurtzite GaN electron transport properties". In: *Journal of Electronic Materials* 24.11 (1995), pp. 1525–1530 (cit. on p. 19).
- [41] Sadao Adachi. "Wurtzite Gallium Nitride (α -GaN)". In: *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*. Boston, MA: Springer US, 1999, pp. 175–187 (cit. on p. 19).
- [42] O Ambacher. "Growth and applications of Group III-nitrides". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31.20 (1998), p. 2653 (cit. on p. 19).
- [43] Hiroyuki Shibata, Yoshio Waseda, Hiromichi Ohta, et al. "High Thermal Conductivity of Gallium Nitride (GaN) Crystals Grown by HVPE Process". In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 48.10 (2007), pp. 2782–2786 (cit. on p. 19).

- [44] E. Ejder. "Refractive index of GaN". In: *physica status solidi (a)* 6.2 (1971), pp. 445–448. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210060212> (cit. on p. 19).
- [45] G. Perrier, R. Philippe, and J. P. Dodelet. "Growth of semiconductors by the close-spaced vapor transport technique: A review". In: *Journal of Materials Research* 3.5 (1988), pp. 1031–1042 (cit. on pp. 20–22).
- [46] W. G. Oldham. "Vapor Growth of GaP on GaAs Substrates". In: *Journal of Applied Physics* 36.9 (July 2004), pp. 2887–2890 (cit. on p. 21).
- [47] J. Jesús Cruz Bueno, Godofredo García Salgado, R. Fabiola Balderas Valadez, et al. "Effect of the Gaseous Atmosphere in GaAs Films Grown by Close-Spaced Vapor Transport Technique". In: *Crystals* 9.2 (2019) (cit. on pp. 22, 31).
- [48] E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers. "Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding". In: *Surface Engineering* 13.6 (1997), pp. 483–497. eprint: <https://doi.org/10.1179/sur.1997.13.6.483> (cit. on pp. 22, 23).
- [49] G Shimaoka, T Aoki, Y Nakanishi, Y Hatanaka, and T Udagawa. "Structure and optical properties of (0 0 1)GaAs surfaces nitrided in plasma-assisted NH₃ gas". In: *Applied Surface Science* 175-176 (2001). 10th International Conference on Solid Films and Surfaces, pp. 436–441 (cit. on p. 22).
- [50] Shigeo Ohira, Masayuki Yoshioka, Takamasa Sugawara, Kazuo Nakajima, and Toetsu Shishido. "Fabrication of hexagonal GaN on the surface of β Ga₂O₃ single crystal by nitridation with NH₃". In: *Thin Solid Films* 496.1 (2006). Proceedings of the Fourth International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-4), pp. 53–57 (cit. on p. 22).
- [51] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, and R. L. Henry. "GaN Decomposition in Ammonia". In: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 5.1 (2000), pp. 273–279 (cit. on pp. 23, 24).
- [52] Hong Du and John Ågren. "Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron". In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 27.4 (1996), pp. 1073–1080 (cit. on p. 23).
- [53] J. S. Blakemore. "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide". In: *Journal of Applied Physics* 53.10 (1982), R123–R181 (cit. on p. 25).
- [54] C. Y. Lou and G. A. Somorjai. "Studies of the Vaporization Mechanism of Gallium Arsenide Single Crystals". In: *The Journal of Chemical Physics* 55.9 (Dec. 2003), pp. 4554–4565. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/55/9/4554/11110806/4554_1_1_online.pdf (cit. on pp. 25, 26, 82).
- [55] John E. Davey and Titus Pankey. "Structural and Optical Characteristics of Thin GaAs Films". In: *Journal of Applied Physics* 35.7 (July 2004), pp. 2203–2209 (cit. on pp. 30, 31).
- [56] M Senthil Kumar, P Ramasamy, and J Kumar. "Structural studies on synthesised gallium nitride". In: *Journal of Crystal Growth* 211.1 (2000), pp. 184–188 (cit. on pp. 31, 32, 38, 39).
- [57] *JCPDS 01-089-1885* (cit. on pp. 33, 62, 64, 66, 67).
- [58] Anjali Bishnoi, Sunil Kumar, and Nirav Joshi. "Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites". In: *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Ed. by Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K. Zachariah, and Raghendra Kumar Mishra. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2017, pp. 313–337 (cit. on p. 34).
- [59] Takashi Ida. *Crystal Structure Analysis*. Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology. 2015 (cit. on p. 34).

- [60] J. I. Langford and A. J. C. Wilson. "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size". In: *Journal of Applied Crystallography* 11.2 (1978), pp. 102–113 (cit. on p. 35).
- [61] C. V. RAMAN and K. S. KRISHNAN. "A New Type of Secondary Radiation". In: *Nature* 121.3048 (1928), pp. 501–502 (cit. on p. 35).
- [62] F. R. S. C. V. Raman. "A new radiation". In: *Indian J. Phys.* 2 (1928), pp. 387–398 (cit. on p. 35).
- [63] C. V. RAMAN and K. S. KRISHNAN. "The Optical Analogue of the Compton Effect". In: *Nature* 121.3053 (1928), pp. 711–711 (cit. on pp. 35, 36).
- [64] Derek J. Gardiner. "Introduction to Raman Scattering". In: *Practical Raman Spectroscopy*. Ed. by Derek J. Gardiner and Pierre R. Graves. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989, pp. 1–12 (cit. on p. 36).
- [65] Azad Mohammed and Avin Abdullah. "Scanning electron microscopy (SEM): A review". In: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. Vol. 2018. 2018, pp. 7–9 (cit. on p. 40).
- [66] Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy. "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)". In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. Ed. by Weilie Zhou and Zhong Lin Wang. New York, NY: Springer New York, 2007, pp. 1–40 (cit. on pp. 40, 41).
- [67] Zhebo Chen, Todd G. Deutsch, Huyen N. Dinh, et al. "UV-Vis Spectroscopy". In: *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 49–62 (cit. on pp. 42, 44, 45).
- [68] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra". In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.23 (Dec. 2018), pp. 6814–6817 (cit. on pp. 45, 86).
- [69] Casagrande Susana Petrick. Castillo Blanco Ronald. "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas". In: *UNI-Tesis* 17166 (2005) (cit. on p. 62).
- [70] *JCPDS 00-011-0342* (cit. on pp. 62, 67, 68).
- [71] *TOPAS 3 User's manual*. BRUKER AXS. 2005 (cit. on p. 65).
- [72] *TOPAS 5 Technical Reference*. BRUKER AXS. 2014 (cit. on p. 65).
- [73] A. Coyopol. "Obtencion y estudio de las propiedades ópticas y estructurales de películas de SiO_x obtenidas por la técnica HWCVD". Phd Thesis. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en dispositivos semiconductores., 2013 (cit. on p. 67).
- [74] INFRA. *Catálogo general de productos INFRA*. www.infra.com.mx. 2016 (cit. on p. 68).
- [75] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak, and D. E. Aspnes. "Effects of As⁺ ion implantation on the Raman spectra of GaAs: "Spatial correlation" interpretation". In: *Applied Physics Letters* 44.1 (Jan. 1984), pp. 122–124. eprint: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/44/1/122/7752877/122_1_online.pdf (cit. on pp. 72, 73).
- [76] S. W. da Silva, D. I. Lubyshev, P. Basmaji, et al. "Characterization of GaAs wire crystals grown on porous silicon by Raman scattering". In: *Journal of Applied Physics* 82.12 (Dec. 1997), pp. 6247–6250 (cit. on pp. 72, 73).

- [77] Pulzara Mora A. Et al Bernal Correa R. Montes Monsalve J. “Polycrystalline growth of zinc blende gallium arsenide layers by R.F. magnetron sputtering”. In: *Superficies y Vacío* 27.3 (2004), pp. 102–106 (cit. on pp. 73, 75).
- [78] B. Sulikowski, Z. Olejniczak, and V. Cortés Corberán. “Faujasite Catalysts Promoted with Gallium Oxide: A Physicochemical Study”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.24 (1996), pp. 10323–10330. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp9604507> (cit. on p. 75).
- [79] K. M. A. Saron, M. Ibrahim, M. R. Hashim, et al. “Leakage current reduction in n-GaN/p-Si (100) heterojunction solar cells”. In: *Applied Physics Letters* 118.2 (2021), p. 023902. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0037866> (cit. on p. 75).
- [80] J. Laifi, N. Chaaben, Y. El Gmili, et al. “Study of cubic GaN clusters in hexagonal GaN layers and their dependence with the growth temperature”. In: *Vacuum* 138 (2017), pp. 8–14 (cit. on p. 81).
- [81] M. F. Millea and D. F. Kyser. “Thermal Decomposition of Gallium Arsenide”. In: *Journal of Applied Physics* 36.1 (July 2004), pp. 308–313. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/36/1/308/7935522/308_1_online.pdf (cit. on p. 82).

List of Figures

1.1	Direcciones (100), (110) y (111) de la estructura cúbica del silicio realizada en VESTA con la data de [18], el esquema muestra las simetrías de la estructura cúbica para cada dirección; la esfera azul representa un átomo de silicio.	10
1.2	Estructura cúbica del GaAs realizada en VESTA. (a) Estructura Zinc-Blenda del GaAs. (b) Configuración electrónica del GaAs con hibridación sp^3	14
1.3	Estructura cristalina wurtzita del nitruro de galio estructura realizada en VESTA con la data de [33].	17
1.4	Estructura cristalina zinc-blenda del nitruro de galio Construida en VESTA con los datos de la ficha técnica del GaN cúbico con grupo espacial F-43m y volumen de celda 91.29 \AA^3 [34].	18
2.1	Esquema de la composición de la fuente y el sustrato en el proceso de depósito por CSVT	20
2.2	Diagrama de fases del GaAs, teniendo en cuenta la cantidad de porcentaje de arsénico como función de la temperatura, a 1 atm. [53].	25
2.3	Tasa de vaporización del arsénico en el GaAs dependiente de la temperatura. La tasa de vaporización está en escala logarítmica en unidades $[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$. El eje horizontal las unidades son $[\text{K}^{-1}]$ dado que tiene un escalamiento de $1000/T$ [54].	26
2.4	Esquema del proceso de Nitruración	27
2.5	Esquema sobre la difracción de un haz de rayos X partiendo de la suposición en la que los frentes de onda y la difracción de rayos X se comporta como un rayo geométrico.	29
2.6	Difractogramas de rayos X a depósitos de GaAs (a) Escaneo rápido de DRX de GaAs depositado a alto vacío a distintas temperaturas (A) a 250°C y (B) a 320°C [55]. (b) DRX de GaAs depositado por CSVT en ambientes de hidrógeno y nitrógeno [47].	31
2.7	Difractograma en [56] para el material en polvo GaN sintetizado a 950°C por 8 hrs. Se puede apreciar cada una de las fases del GaAs de los datos ASTM para el GaN hexagonal. La agudeza de los picos de alta intensidad está relacionada con una alta calidad cristalina.	32

2.8	Carta cristalográfica correspondiente al material GaAs con estructura cristalina zinc blenda del JPDF 010-089-1885 [57] caracterizado con una radiación K_{α} de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$	33
2.9	Carta cristalográfica correspondiente al material GaN con estructura cristalina wurtzita del JPDF 50-0792 [20] caracterizado con una radiación K_{α} de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$	33
2.10	Fotografías del difractómetro BRUKER D8 Discover obtenidas del catálogo BRUKER. (a) Difractómetro D8 con carcasa armario de seguridad. (b) Difractómetro D8, se observa el detector, la plataforma porta muestras y el haz montados en el chasis goniómetro ATLAS.	35
2.11	Esquema de dispersión Raman-Stokes, Rayleigh y Raman-anti-Stokes	37
2.12	Espectroscopía Raman de GaN policristalino sintetizado de polvos del mismo material [56].	39
2.13	Fotografía del microscopio Raman DXR TM 3 obtenida del catálogo Thermo Fisher Scientific.	40
2.14	Esquema de las señales obtenidas de la muestra por los electrones incidentes de un SEM.	41
2.15	Esquema de la esfera integradora del espectrómetro UV-Vis [67].	42
3.1	Esquemas de las piezas y las partes del Reactor para CSVT.	48
3.2	Sistema de depósito de GaAs por medio de la técnica CSVT, a.-Flujómetro, b.- Manómetro, c.- Burbujeador, d.- Fuente reguladora de voltaje, e.- Reactor de cuarzo con tapas herméticas de acero inoxidable. En la imagen podemos apreciar las el sistema de mangueras y de llaves para efectuar cada paso del depósito.	49
3.3	Esquema general del Sistema completo para CSVT	50
3.4	Esquema del Reactor Abierto (Desmontado) y Cerrado (Montado).	51
3.5	Arreglo en el interior del reactor	51
3.6	Arreglo CSVT, a.-Filamento de Tungsteno, b.- Fuente sólida de GaAs, c.- Anillo de cuarzo (1mm, 2mm y 3mm), d.- Sustrato, e.- Porta sustrato.	52
3.7	Reactor para nitrurar las muestras de GaAs como se puede apreciar el reactor se encuentra con las lamparas interiores generando una temperatura interior de 900°C medida en el soporte, además podemos observar que el reactor cuenta con ladrillos refractarios para impedir que se disipe el calor. a. mezclador-entrada y salida de gases. b. Reactor para nitrurado de muestras.	54
3.8	Medidas del reactor para nitrurar así como del susceptor ubicado en el medio del reactor y donde se posicionan las muestras para ser nitruradas. En el interior del susceptor se tiene un termopar para conocer y controlar la temperatura en todo momento del nitrurado.	55
3.9	Respuesta del sistema a la auto-sincronización del PID para 900 y 1000°C	56
3.10	Esquema de las conexiones del sistema para nitruración. A-Electroválvulas; B-Válvulas neumáticas normalmente cerradas; C-Válvula de 3 vías.	58

3.11	Sistema real de conexiones para nitruración.	58
3.12	(a) Muestra el depósito de GaAs obtenido por el método CSVT, en esta se observa además la sección circular sin material donde se sitúo el anillo de cuarzo. (b) Muestra el producto final de nitrurar muestras con GaAs, es notorio que cambio a color amarillo en comparación con el (a). (sin nitrurar), se aprecia además que también se mantiene la sección circular sin material. Ambas muestras están sobre sustratos de vidrio fundido para su apreciación.	59
4.1	Difractogramas de las muestras "GaAs(800 °C)", "GaAs(900 °C)" y "GaAs(1000 °C)", depositadas por el método CSVT con variaciones de temperatura en el depósito acompañadas de las cartas cristalográficas para la identificación de sus difracciones de Bragg.	63
4.2	Difractogramas de las muestras "GaAs(800 °C):N", "GaAs(900 °C):N" y "GaAs(1000 °C):N", sometidas al proceso de nitruración a 900 °C, acompañadas de las cartas cristalográficas para la identificación de sus difracciones de Bragg.	69
4.3	Tamaño de cristal vs temperatura del previo depósito de GaAs a películas Nitruradas.	70
4.4	Espectros Raman de las muestras de GaAs depositado por CSVT: GaAs(800 °C), GaAs(900 °C), GaAs(1000 °C).	73
4.5	Espectros Raman de las muestras de GaN nitruradas: GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N, GaAs(1000 °C):N.	74
4.6	Micrografía SEM de la muestra GaAs(900 °C) GaAs sobre Si depositado por CSVT a temperatura de depósito de 900 °C amplificación x1000.	76
4.7	Micrografía SEM de las muestras de GaAs sobre Silicio depositadas por CSVT y sus correspondientes distribuciones e histogramas de acuerdo al análisis de tamaño de partícula hecho con el software ImageJ.	77
4.8	Gráfica de los valores del tamaño de partícula y tamaño de cristal de las muestras de GaAs depositadas a diferentes temperaturas.	79
4.9	Micrografía SEM de las muestras de GaN sobre Silicio como resultado de la nitruración con amplificación x30 000 y 5kV de potencia. Arriba) Muestra GaAs(800 °C):N. Centro) Muestra GaAs(900 °C):N. Abajo) Muestra GaAs(1000 °C):N.	80
4.10	Gráfica de los valores del tamaño de partícula y tamaño de cristal de las muestras sometidas al proceso de nitruración.	81
4.11	Espectro EDS de la muestra GaAs(900 °C).	83
4.12	Porcentaje en peso del contenido de nitrógeno en las películas de GaAs sometidas al proceso de nitruración.	85
4.13	Espectro EDS de la muestra GaAs(900 °C):N.	86

4.14	Gráficas de Tauc de las muestras GaAs(800 °C), GaAs(900 °C) y GaAs(1000 °C). En cada muestra se depositó GaAs sobre sustratos de Silicio por la técnica CSVT.	88
4.15	Gráfica de Tauc de la muestra GaAs-900°C.	89
4.16	Datos de reflectancia difusa de las muestras GaAs(800 °C):N, GaAs(900 °C):N y GaAs(1000 °C):N. . . .	90
4.17	Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(800 °C):N.	90
4.18	Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(900 °C):N.	91
4.19	Gráfica de Tauc usando reflectancia por medio de la relación de Kubelka-Munk para la muestra GaAs(1000 °C):N.	92