



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



Instituto de Ciencias

Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores

Obtención de películas de GaN mediante nitruración con amoníaco de películas de GaAs y su caracterización

Tesis presentada por:

M.C. José de Jesús Cruz Bueno

Para obtener el grado en:

Doctor en Ciencias

En la especialidad de:

Dispositivos Semiconductores

Dirigida por:

Dr. Godofredo García Salgado

Dr. José Alberto Luna López

Dr. Rafael García Gutiérrez

Puebla, México

Agosto 2020

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Godofredo García Salgado; por su confianza, su paciencia, dedicación e inigualable experiencia que ha sido el trabajar y aprender de él. De igual manera, agradecimiento especial al Dr. José Alberto Luna López y al Dr. Rafael García Gutiérrez por todos sus consejos y ayuda en la elaboración de éste trabajo.

Agradezco al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores por todas las facilidades brindadas y por permitirme realizar este trabajo.

A mis tutores, Dr. Crisóforo Morales Ruiz, Dr. Miguel Ángel Domínguez y al Jesús Carrillo López por su guía durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Enrique Rosendo Andrés y la Dra. Primavera por su apoyo en la caracterización de DRX de esta tesis.

A la Dra. Ruth Fabiola Balderas Valadez por su apoyo en la caracterización de SEM y EDS.

También un agradecimiento especial al Dr. Francisco Sebastián Ramírez González y al M.C. Delfino Román Gutiérrez Olvera, por sus enseñanzas para el uso correcto de los sistemas CVD utilizados en esta tesis.

A CONACYT por la beca brindada durante el periodo Enero 2016 – Diciembre 2019.

Resumen

En este trabajo se estudió la nitruración de películas de Arseniuro de galio (GaAs), previamente depositadas por la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT por sus siglas en inglés). Inicialmente las películas de GaAs fueron crecidas en diferentes atmósferas (hidrogeno y nitrógeno) a tiempos (5 y 13 min), para observar que efecto tenía en éstas. Se determinó que las muestras obtenidas en una atmósfera de hidrogeno presentaban mejor calidad que aquellas crecidas en nitrógeno. Con estos resultados, se seleccionaron las muestras obtenidas en atmósfera de hidrogeno para su posterior nitruración. La obtención de Nitruro de Galio (GaN), se llevó a cabo en un sistema de depósito de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés) usando una mezcla de flujos de amoniaco e hidrogeno. La nitruración se realizó a presión atmosférica, a una temperatura de 900°C durante 10, 20 y 30 minutos. Los resultados de difracción de rayos-X (DRX) determinaron que el proceso de nitruración durante 30 min, es suficiente para observar los picos de GaN y desvanecer las reflexiones de GaAs. También, presenta la coexistencia de ambas fases (cúbica y hexagonal) de GaN. Se utilizó la ecuación del coeficiente de orientación para determinar qué fase predominaba. En los resultados de espectroscopia de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) se muestra que al aumentar el tiempo de nitruración, los átomos de N sustituyen a los átomos de As. Las micrografías obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), se observó que el proceso de nitruración sólo modificó la morfología superficial de la muestra de GaAs obtenida en el tiempo más corto. Además de los picos Raman características de GaN, un pico a 438 cm^{-1} el cual se asocia a un pico de GaN rico en N.

Abstract

In this work, the nitriding of gallium arsenide (GaAs) films, previously deposited by the closed-spaced vapor transport technique (CSVT) was studied. Initially GaAs films were grown in different environments (hydrogen and nitrogen) at times (5 and 13 min), to see the effect they had in the films. It was determined that the samples obtained in a hydrogen environment presented better quality than those grown in nitrogen. With these results, they were selected the samples obtained in hydrogen environment for later nitriding. Obtaining gallium nitride (GaN) was carried out in a chemical vapor deposition (CVD) system using a mixture of ammonia and molecular hydrogen flows. The nitriding was performed at atmospheric pressure, at a temperature of 900 ° C for 10, 20 and 30 minutes. The results of X-ray diffraction (XRD) determined that the nitriding process for 30 min is sufficient to observe GaN peaks and fade GaAs reflections. It also presents the coexistence of both phases (cubic and hexagonal) of GaN. The orientation coefficient equation was used to determine which phase predominated. The results of dispersive energy spectroscopy (EDS) show that as nitriding time increases, N atoms replace As atoms. Micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM), it was observed that the nitriding process only modified the surface morphology of the GaAs sample obtained in the shortest time. In addition to the Raman peaks characteristic of GaN, a peak at 438 cm⁻¹ which is associated with a peak of GaN rich in N.

Lista de Figuras

Figura 1.1 Espectro electromagnetico indicando la longitud de onda y banda de energia para los Nitruros del grupo III.....	14
Figura 1.2 Estructura cristalina: Wurzita (a) y zinc-blenda (b) del GaN. Figura tomada de [25].	16
Figura 1.3 Sección del diagrama de fases a 1 atm de N ₂ de un sistema Ga-N. La línea recta horizontal ubicada a 1052 K (779 °C) indica el límite de estabilidad del GaN. Figura tomada de [26].	17
Figura 2.1 Esquema de los elementos principales de un reactor MBE. Figura tomada de [32].	19
Figura 2.2 Esquema de los pasos que ocurren durante el proceso CVD. Figura tomada de [33].	20
Figura 2.3 Representación esquemática de los pasos que ocurren durante la nucleación. Figura tomada de [33].	21
Figura 2.4 Tipos de reactores CVD. (a) Horizontal, (b) Vertical, (c) de Obleas múltiples. Figura tomada de [34].	22
Figura 2.5 Porcentaje de desajuste de red contra porcentaje de desajuste térmico de los sustratos más utilizados para crecer GaN epitaxialmente. Figura tomada de [38].	23
Figura 2.6 Esquema típico de la técnica de depósito CSVT.....	26
Figura 2.7 Diagrama de fases de un sistema Ga-As [53].	28
Figura 2.8. Porcentaje de disociación del amoniaco en función de la temperatura. Figura tomada de [56].	29
Figura 2.9 Esquema del proceso de nitruración de una oblea de GaAs [24].	30
Figura 3.1 Diagrama del reactor CVD utilizado para obtener películas de GaAs.	31
Figura 3.2 Caracterización del filamento de tungsteno.	34

Figura 3.3 Esquema de la técnica de depósito CSVT para depositar películas de GaAs.....	35
Figura 3.4 Micrografías SEM de la morfología superficial de películas de GaAs depositadas por la técnica CSVT habiendo usado H ₂ y N ₂ como atmósferas gaseosas. a) y b) son las películas depositadas en hidrogeno; 5 y 13 minutos, respectivamente. c) y d) son las películas depositadas en nitrógeno; 5 y 13 minutos, respectivamente.	37
Figura 3.5 a) Espectro de transmitancia de películas de GaAs depositadas por CSVT en función de la atmósfera gaseosa. b) Ancho de banda prohibido calculado usando la relación Tauc. El gráfico obtenido de la muestra crecida durante 5 min en atmósfera de H ₂ se muestra como ejemplo.	38
Figura 3.6 Patrones de difracción de las películas de GaAs por CSVT usando atmósferas de H ₂ and N ₂	41
Figura 3.7 Espectros Raman de películas de GaAs depositadas por CSVT	43
Figura 4.1 Componentes físicos a cargo de controlar la cantidad de gas que entra al reactor.	45
Figura 4.2 Esquemas de la vista lateral del reactor utilizado para llevar a cabo el proceso de nitruración.	46
Figura 4.3 Curva característica del sistema de tiempo vs temperatura.....	47
Figura 4.4 Patrones de difracción correspondientes a S1 y S1 nitrurado durante 10, 20 y 30 min. ..	49
Figura 4.5 Micrografías SEM de la sección transversal de S1 nitrurado durante 10, 20 y 30 minutos.	50
Figura 4.6. Mapas de composición química de las películas S1 nitruradas durante 10, 20 y 30 minutos.	51
Figura 4.7 (Izquierda) Grafica tiempo vs porcentaje en peso (Wt%). (Derecha) Wt% de Ga, N y As para cada tiempo de nitruración.	52
Figura 4.8. Micrografías SEM de la superficie de las películas de GaN. a) GaN correspondiente a S ₁ . b) GaN correspondiente a S ₂	53

Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos-X de GaN_{S1} y GaN_{S2}. Los picos marcados como c-GaN corresponden a la fase cúbica de GaN. w-GaN a la fase hexagonal tipo Wurtzita. Los picos marcados con c-w GaN, corresponden a ambas fases. 55

Figura 4.10 Espectros Raman de las películas de GaN..... 57

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Propiedades de GaN..... 15

Tabla 2.1 Propiedades de los sustratos más comunes y algunos prospectos para el crecimiento epitaxial de GaN [24]. 24

Tabla 3.1 Temperatura de la fuente asociada a la distancia con el filamento. 34

Tabla 3.2 Espesor de las películas de GaAs y el cálculo de E_g por el método Tauc Plot. 38

Tabla 3.3 Porcentaje atómico de las películas de GaAs obtenidas por CSVT 40

Tabla 3.4 Valores de la anchura a media altura del pico de difracción con orientación (111) tanto de DRX como de los espectros Raman. Estos valores fueron determinados ajustando una función Gaussiana. El tamaño de cristalito fue obtenido por la ecuación de Scherrer. 42

Tabla 4.1 Porcentaje atómico (at%) de las películas GaN_{S1} y GaN_{S2}.**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 4.2 Coeficiente de orientación.....**¡Error! Marcador no definido.**

Contenido

Resumen	4
Abstract.....	5
Lista de Figuras	6
Lista de Tablas.....	8
<i>Objetivo General</i>	12
<i>Objetivos Particulares</i>	12
Capítulo I.....	13
Antecedentes	13
1.1 <i>Materiales semiconductores III-nitruros</i>	13
1.2 <i>Historia del GaN</i>	14
1.3 <i>Generalidades del GaN</i>	15
1.3.1 Propiedades estructurales del Nitruro de Galio.....	16
1.3.2 Análisis Termodinámico de un sistema Ga-N.....	17
Capítulo II.....	18
Crecimiento de Películas de GaN	18
2.1 Técnicas de crecimiento	18
2.1.1 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés, Molecular Beam Epitaxy) 18	
2.1.2 Depósito Químico en fase vapor (CVD por sus siglas en Inglés, Chemical Vapor Deposition)	19
a. Reactor CVD.....	21
b. Depósito en Fase Vapor de Metal-Orgánicos (MOCVD por sus siglas en Inglés, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)	21
2.2 <i>Sustratos para el crecimiento de películas de GaN</i>	22
i. <i>Películas de GaAs por la técnica de Transporte en Fase Vapor en Espacio-Reducido (CSVT por sus siglas en inglés, Close-Spaced Vapor Transport)</i>	25
2.3 Nitruración de GaAs.....	27
Capítulo III.....	31
Depósito de películas de GaAs por CSVT	31
3.1 <i>Desarrollo experimental</i>	31
3.1.1 Generalidades.....	31

3.1.2	Sistemas de calentamiento.....	32
3.1.3	Caracterización térmica.....	33
3.1.4	Depósito de películas de GaAs.....	34
3.2	<i>Resultados y discusión</i>	36
3.2.1	Morfología superficial de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa.....	36
3.2.2	Transmitancia y ancho de banda prohibida de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa.....	37
3.2.3	Composición química de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa.....	39
3.2.4	Propiedades estructurales de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa.....	40
Capitulo IV.....		45
Obtención de películas de GaN mediante nitruración con amoníaco		45
4.1	<i>Desarrollo experimental</i>	45
4.1.1	<i>Generalidades</i>	45
4.1.2	<i>Caracterización térmica del susceptor</i>	46
4.1.3	<i>Obtención de películas de GaN</i>	47
4.2	<i>Resultados y discusión</i>	48
<i>Cinética del proceso de nitruración</i>		48
4.2.1	Propiedades estructurales de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo.....	49
4.2.2.....	Morfología de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo (sección transversal)	50
4.2.3	Composición química de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo.....	50
Películas de GaN obtenidas a partir de películas de GaAs de diferente espesor		53
4.2.4	Morfología superficial de películas de GaN	53
4.2.5	Composición química de películas de GaN	54
4.2.6	Propiedades estructurales de películas de GaN.....	54
Conclusiones.....		59
Referencias		60

Introducción

El Nitruro de Galio (GaN) es un material formado por la combinación de elementos III-V de la tabla periódica que debido a sus propiedades como ancho de banda directo, estabilidad térmica, resistencia a ambientes hostiles entre otras, es aprovechado para el diseño de dispositivos electrónicos [1],[2]. El GaN ha permitido el diseño de dispositivos optoelectrónicos que abarcan desde la región ultravioleta hasta el visible en el espectro electromagnético. Láseres de estado sólido y diodos emisores de luz son ejemplos de aplicaciones basadas en este semiconductor.

El valor más aceptado de su ancho de banda prohibida es 3.4 eV [3], [4]. La configuración más estable termodinámicamente a temperatura y presión ambiente para GaN es la estructura cristalina hexagonal (Wurtzita). Existe un gran interés en el GaN hexagonal por sus aplicaciones en LED y detectores en azul y ultravioleta, debido a su notable estabilidad térmica y química; también muestra ventajas para la aplicación en entornos extremos, como altas temperaturas [5]. Sin embargo, la estructura cúbica de GaN tiene una mayor velocidad de arrastre de electrones, lo que mejora la eficiencia en dispositivos de alta potencia [6].

La carencia de sustratos de GaN obliga a crecer las películas de este material heteroepitaxialmente, es decir, sobre sustratos formados por otros materiales. Las consecuencias derivadas de emplear sustratos no ajustados a la red del GaN se aprecian en el pobre desempeño de los dispositivos fabricados, así como en una menor fiabilidad. El proceso de nitruración es un método utilizado para el crecimiento epitaxial de los III-nitruros. El nitrógeno activo puede provenir de fuentes como amoníaco (NH_3) gaseoso o radicales de nitrógeno diatómico (N_2). Esta técnica es efectiva para el crecimiento de InN, AlN y GaN sobre obleas de silicio, zafiro y arseniuro de galio (GaAs) usadas como sustratos [7]–[10].

Normalmente, la nitruración es realizada mediante técnicas como Epitaxia por Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés, Molecular Beam Epitaxy) y Depósito en Fase Vapor de Metal-Orgánicos (MOCVD por sus siglas en Inglés, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) asistidos por plasma, por iones o térmicamente [11], [12]. La técnica más común para crecer GaN es la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD), que involucra una reacción química de galio (Ga), cloruro de galio (GaCl) o trimetil-galio ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), como

fuentes de Ga en presencia de amoníaco como fuente de nitrógeno (N). La nitruración de obleas de GaAs ya se encuentra en la literatura [13], [14]; sin embargo, presenta un problema, el cual es que no se nitrura por completo la oblea de GaAs, y como consecuencia se desperdicia una gran cantidad de material. Como alternativa a esta situación, en este trabajo se planteó utilizar la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT) para obtener múltiples películas de GaAs de una misma oblea de GaAs. Y posteriormente, ser utilizadas como fuentes de Ga en el proceso de nitruración para la obtención de películas de GaN.

Objetivo General

Llevar a cabo el proceso de nitruración en sustratos de GaAs, previamente depositados por el método CSVT para obtener películas de GaN.

Objetivos Particulares

- Encontrar el sistema de calentamiento adecuado para depositar las películas de GaAs.
- Determinar qué atmósfera gaseosa es el ideal para depositar las películas de GaAs que serán utilizadas como sustratos para la nitruración.
- Caracterizar las películas de GaAs.
- Seleccionar las condiciones óptimas para el depósito de GaAs.
- Elegir el tiempo adecuado para llevar a cabo el proceso de nitruración.
- Caracterizar las películas de GaN.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Materiales semiconductores III-nitruros

El GaN pertenece a los nitruros del grupo III, donde también encontramos al Nitruro de Aluminio (AlN) y Nitruro de Indio (InN). Estos han sido considerados durante muchos años como semiconductores ideales para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, que funcionen en el límite azul-ultravioleta (UV). El principal atractivo de estos materiales reside en el hecho de que todos poseen una brecha de energía directa que cubren un amplio espectro de energías, desde los 1.9 eV (Rojo) del InN, pasando por 3.4 eV (UV cercano) del GaN, hasta los 6.2 eV (UV medio-lejano) del AlN [15], [16], ver Figura 1.1. Las principales aplicaciones de estos materiales están relacionadas con dispositivos emisores/detectores de radiación en el rango azul-ultravioleta.

La posibilidad de fabricar diodos electroluminiscentes (LED) que emitan en el azul, supone disponer de dispositivos semiconductores capaces de emitir y detectar los tres colores primarios del espectro visible (RGB). La gran ventaja de los LEDs, frente a las lámparas incandescentes convencionales, estriba en el tiempo de vida, hasta 10 veces mayor, y en un consumo muy inferior. El almacenamiento óptico de datos es otra aplicación directa para emisores láser de ultravioleta. El tamaño mínimo del haz de un sistema de lectura óptica es proporcional a la longitud de onda λ , y el área de grabación a λ^2 . De esta forma, al disminuir la longitud de onda, se aumenta la densidad de grabación de datos, según una ley $1/\lambda^2$ a la vez que se reduce el espaciado entre datos, incrementándose la velocidad de lectura del disco óptico [17].

La principal característica de los nitruros, desde el punto de vista químico, es la alta energía de enlace entre el Nitrógeno y el elemento del grupo III, que es máxima en el AlN y disminuye progresivamente en el GaN y el InN. El carácter fuertemente covalente del enlace colabora, además, en que la estabilidad térmica y mecánica de los nitruros sea muy elevada.

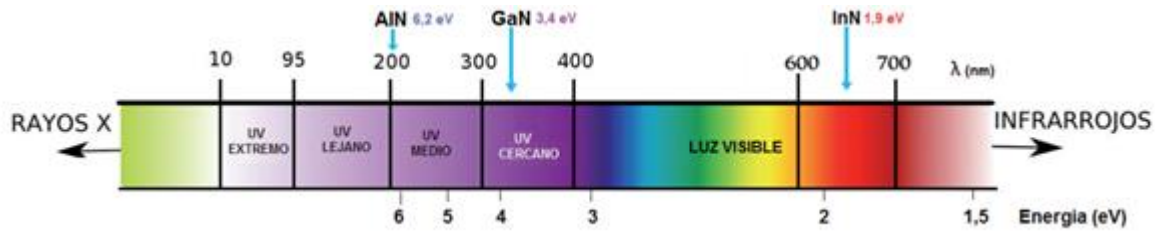


Figura 1.1 Espectro electromagnético indicando la longitud de onda y banda de energía para los Nitruros del grupo III

El GaN es el compuesto del grupo de los III-nitruros que más ha sido estudiado desde hace ya varios años debido a sus propiedades ópticas y estructurales. Desde el punto de vista óptico, el valor de su band gap sitúa al material en el límite entre el ultravioleta cercano y el rango visible del espectro electromagnético, haciéndolo el candidato idóneo para la fabricación de leds, láseres y fotodetectores que trabajan en el rango del azul y el ultravioleta. Otra ventaja del GaN es que puede formar aleaciones con el nitruro de aluminio y nitruro de indio, formando $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, lo cual es útil en la fabricación de dispositivos que van desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta cercano, y la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, que emite luz en el ultravioleta profundo, donde se le pueden dar aplicaciones prácticas en el proceso de descomposición del agua y en biosensores.

1.2 Historia del GaN

La historia del GaN comenzó durante las primeras décadas del siglo pasado, cuando en 1930, Johnson et al., intentó obtener nitruro de galio pasando gas amoníaco sobre galio metálico a altas temperaturas entre 900 °C - 1000 °C [18]. En 1938, Juza y Hahn sintetizaron GaN haciendo fluir NH_3 sobre galio líquido a temperaturas elevadas. Este método dio como resultado un polvo compuesto por pequeñas agujas y plaquetas. Su propósito era investigar la estructura cristalina y la constante de red del GaN [19].

En la década de los 70's Grimmeiss y colaboradores, utilizando la misma técnica pudieron obtener cristales pequeños de GaN y propusieron medir sus propiedades fotoluminiscentes [20]. H.P Maruska y J.J. Tietjen crecieron nitruro de galio en zafiro mediante CVD, obteniendo resultados ya desde 1969 muy interesantes. El GaN presentaba una fase hexagonal con

parámetros de red $a=3.189 \text{ \AA}$ y $c=5.185 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente; mediante el coeficiente de absorción, pudieron obtener su ancho de banda prohibido (band gap) $E_g= 3.39 \text{ eV}$, que era un semiconductor directo, y al tratar de doparlo con Si, Ge, Mg y otros compuestos, no pudieron obtener GaN tipo-p [21]. La mayoría de los estudios en esos años se enfocaban en tratar de explicar la naturaleza tipo-n del nitruro de galio, incluso sin que este fuera dopado deliberadamente; tanto Maruska y Tietjen, lo atribuían a defectos de la red, específicamente a vacancias de nitrógeno o intersticios de galio. En 1971, Pankove et al., fabricó el primer LED de GaN [22]. Años más tarde, en 1991, Nakamura creció películas de GaN altamente dopadas con magnesio con capas buffer de GaN que reportaron la concentración de huecos más alta y la resistividad más baja reportadas hasta esa fecha [23].

1.3 Generalidades del GaN

GaN es un material muy duro, de color blanco, estable mecánicamente con una gran capacidad térmica y un punto de fusión mayor a los 2500 C. La tabla 1.1 muestra algunas propiedades del GaN [24]. La combinación de los elementos Ga y N para formar el GaN le proporciona al compuesto resultante la propiedad semiconductor, esto es, la capacidad de conducir la corriente eléctrica, que dependiendo de la temperatura y dopaje se comportaría como un aislante o como un conductor.

Tabla 1.1 Propiedades de GaN

Banda de energía prohibida a	3.4 eV
Máxima movilidad	
a 300 K	1350 cm^2/Vs
a 77 K	19200 cm^2/Vs
Intervalo de dopaje	
Tipo-n	1016 a 4×10^{20}
Tipo-p	1016 a 4×10^{18}
Conductividad térmica a 300	2.1 W/cmK
Conductividad calorífica a	35.3 J/molK
Módulo de elasticidad	210 + 23 GPa
Dureza a 300 K	15.5 + 0.9 GPa
Elasticidad a 1000 K	100 MPa
Punto de fusión	>2573 K

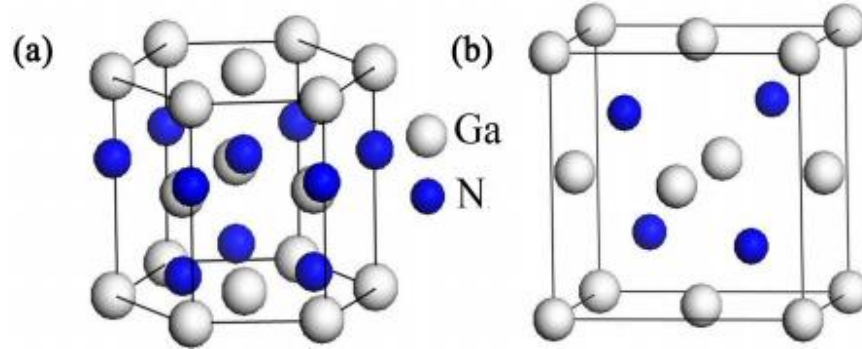


Figura 1.2 Estructura cristalina: Wurtzita (a) y zinc-blenda (b) del GaN. Figura tomada de [25].

El semiconductor de GaN es de transición directa, esta propiedad le permite a los electrones recombinarse a través de la región prohibida, desde la banda de conducción a la banda de valencia sin cambio en su momento (no hay emisión de fonones) lo que ocasiona la emisión de un fotón de luz [24].

1.3.1 Propiedades estructurales del Nitruro de Galio

El GaN puede cristalizar en dos tipos de estructuras: una fase hexagonal, Wurtzita (grupo espacial P63mc) teniendo constantes de red $a=b$, c y ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. La fase cúbica zinc-blenda (grupo espacial F43m) presenta $a=b=c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, donde cada átomo está tetraédricamente coordinado [25]. Las dos estructuras se muestran en la Figura 1.2. La estructura Wurtzita es la más estable a temperatura ambiente, mientras que la zinc-blenda es metaestable [16]. La estructura zinc-blenda cúbica se obtiene al crecer epitaxialmente sobre sustratos con estructura cristalina cúbica similar, como es el caso de GaAs, Si y MgO en la orientación (100) o como inclusiones cúbicas dentro de la estructura Wurtzita. La estructura Wurtzita consiste en dos redes del tipo hexagonal compacta (HCP) cada una con uno de los dos tipos de átomos, interconectados a lo largo de la dirección del eje principal de simetría del prisma hexagonal, con una separación de $3/8 c$. Las estructuras Wurtzita y zinc-blenda son similares, en el sentido de que cada átomo de Ga está coordinado con cuatro de N y viceversa. De hecho, sólo difieren en la secuencia de apilamiento de los planos diatómicos N-Ga.

En la estructura Wurtzita la secuencia en la dirección $\langle 0001 \rangle$ es ABABAB, mientras que en la zinc-blenda el apilamiento es tipo ABCABC en la dirección (111). Esta similitud hace posible que aparezcan inclusiones de tipo zinc-blenda en capas con estructura Wurtzita, especialmente en zonas en las que haya defectos de apilamiento [26], [27]. La principal característica del GaN, desde el punto de vista químico, es la alta energía de enlace entre el N y el Ga. El carácter fuertemente covalente del enlace colabora, además, en que la estabilidad térmica y mecánica del GaN sea muy elevada.

1.3.2 Análisis Termodinámico de un sistema Ga-N

Davydov y Unland [28], [29] demostraron la sublimación incongruente del GaN en la sección isobárica del diagrama de fases de un sistema Ga-N, calculado a una presión de 1 atm de Nitrógeno, ver Figura 1.3. Se le llama sublimación incongruente cuando una sustancia sólida no se funde uniformemente. En esta Figura se observa que, en condiciones estándar, el GaN se sublima incongruentemente al descomponerse en una fase gaseosa (esencialmente nitrógeno puro) y un líquido rico en Ga a 1052 K, que está muy por debajo de su temperatura de fusión congruente. La sublimación incongruente de GaN debe tenerse en cuenta en el análisis de los estudios de estabilidad térmica. La formación de Ga líquido es utilizada como punto de nucleación.

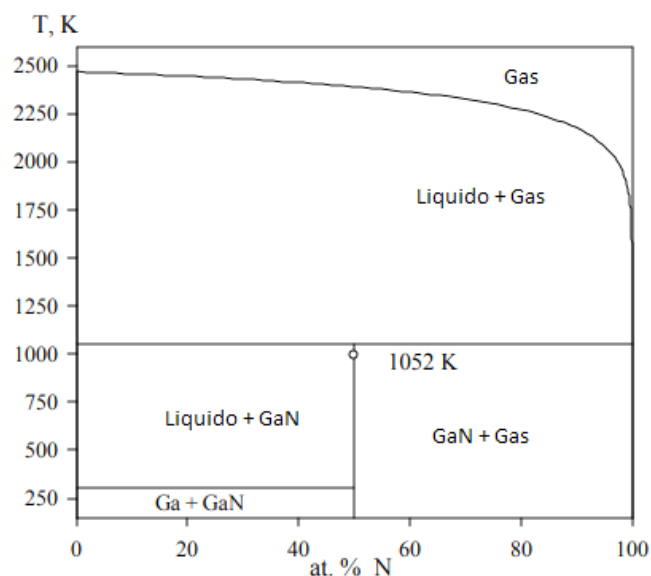


Figura 1.3 Sección del diagrama de fases a 1 atm de N_2 de un sistema Ga-N. La línea recta horizontal ubicada a 1052 K (779 °C) indica el límite de estabilidad del GaN. Figura tomada de [28].

Capítulo II

Crecimiento de Películas de GaN

Para la obtención de GaN se requieren métodos de crecimiento que garanticen el control en el espesor de las películas, así como la alta pureza de las mismas. Estos métodos deben permitir la introducción controlada de impurezas para obtener las conductividades p, n, o semiaislante. También, se requiere que permitan crecer aleaciones semiconductoras de más de dos elementos, control de la temperatura y la presión de crecimiento y una alta reproducibilidad. Todos estos requisitos pueden aumentar el costo de algún dispositivo hecho con este material, pero se puede disminuir el impacto económico si se realizan crecimientos sobre sustratos de gran área en un solo proceso. Las técnicas MBE y MOCVD cumplen con la mayoría de los requisitos antes mencionados, y a continuación se hace una breve descripción de sus características principales.

2.1 Técnicas de crecimiento

2.1.1 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés, Molecular Beam Epitaxy)

MBE es una de las técnicas modernas utilizadas para crecer monocristales. Las principales ventajas de esta técnica es que permite crecer capas de alta calidad, se tiene fácil control en el dopaje, la concentración y el grosor de la película crecida debido a su lenta velocidad de depósito. En el MBE de fuente sólida convencional, los elementos ultra puros como aluminio, galio, indio, etc., se calientan en celdas de efusión para sublimar y se deja condensar en un sustrato donde los elementos reaccionan entre sí para formar finas capas de película delgada.

Las temperaturas de la cámara de crecimiento de MBE varían entre 600 °C y 900 °C. Una computadora controla los obturadores de la celda de uso, lo que permite un control preciso del grosor de cada capa [30], [31].

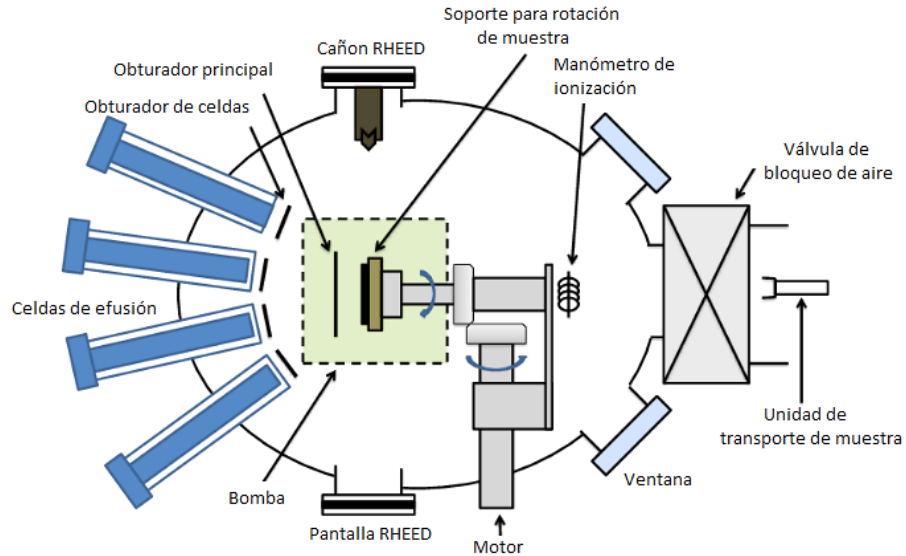


Figura 2.1 Esquema de los elementos principales de un reactor MBE. Figura tomada de [32].

Una de las grandes ventajas del crecimiento mediante MBE es que permite estudiar y controlar de manera *in situ* los procesos de crecimiento. Para esto, se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie del sustrato durante el crecimiento y se analiza la intensidad del haz difractado.

Conforme la capa epitaxial crece, se producen oscilaciones en la intensidad del haz difractado, lo que producen patrones que permiten determinar exactamente la estructura completa de la celda unitaria del material. Este proceso es conocido como difracción por reflexión de electrones de alta energía, (RHEED por sus siglas en inglés, Reflection High Energy Electron Diffraction), el cual nos permite observar la dinámica de crecimiento del MBE, ver Figura 2.1.

2.1.2 Depósito Químico en fase vapor (CVD por sus siglas en Inglés, Chemical Vapor Deposition)

La técnica CVD [33] es usada para depositar películas delgadas sólidas sobre superficies sólidas, y también para producir materiales en bulto y polvos de alta pureza. Este material es producido por la disociación y reacciones químicas que ocurren entre los reactantes en la fase gaseosa.

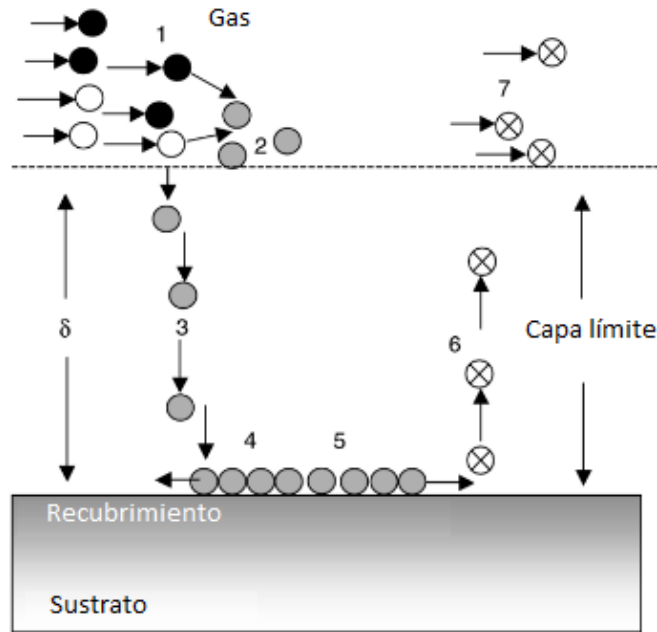


Figura 2.2 Esquema de los pasos que ocurren durante el proceso CVD. Figura tomada de [33].

El depósito involucra dos tipos de reacciones químicas, las reacciones homogéneas que son las que solo tienen lugar en la fase gaseosa, debido a que los reactantes deben estar en la misma fase y las reacciones heterogéneas, las cuales ocurren sobre o cerca de la superficie caliente, para dar lugar a la formación de una fase sólida. Este viene acompañado de subproductos generados, los cuales son expulsados fuera de la cámara junto con los gases precursores sin reaccionar.

El depósito químico en fase vapor es un proceso muy complejo. Existen muchos factores como el tipo, forma y tamaño del reactor, y la velocidad del flujo del gas puede afectar las propiedades del depósito. La Figura 2.2 muestra los pasos que ocurren durante un proceso CVD. Estos pasos son:

1. Transporte de los gases reactantes dentro del reactor.
2. Formación de subproductos generados por los gases reactantes.
3. Difusión de los gases reactantes a través de la capa límite gaseosa hasta el sustrato.
4. Adsorción de gases sobre la superficie del sustrato.
5. Una o múltiples reacciones en la superficie del sustrato.
6. Desorción de productos de la superficie del sustrato.

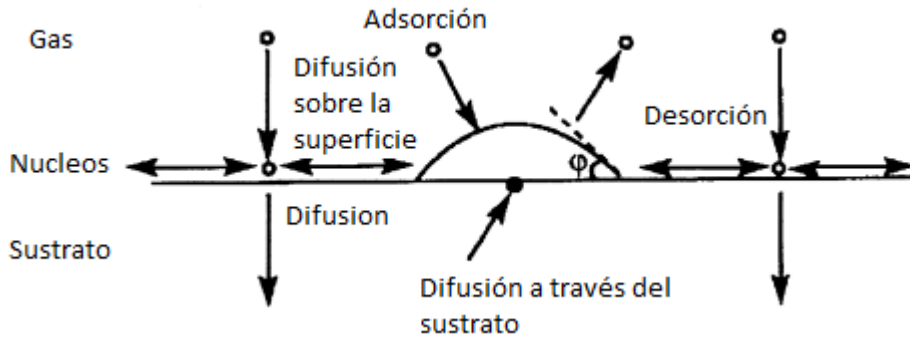


Figura 2.3 Representación esquemática de los pasos que ocurren durante la nucleación. Figura tomada de [33].

7. Salida forzada de productos del sistema.

Estos pasos son clasificados en dos categorías, transporte de masa (1, 3 y 7) y pasos de reacciones superficiales (2, 4, 5 y 6). Sin embargo, los aspectos más importantes del proceso de depósito son la nucleación y el crecimiento. Este fenómeno se puede entender como la formación de núcleos en fase sólida, a partir de clusters formados por átomos en fase gaseosa, seguidos por la interacción de más átomos en fase vapor con la película en crecimiento. Los pasos durante la nucleación de un elemento sobre el sustrato se muestra en la Figura 2.3.

a. Reactor CVD

El reactor CVD está constituido por una cámara que es el lugar en donde se colocan los sustratos y se introducen los reactivos. Esta cámara contiene un sistema de calentamiento para controlar la temperatura en donde se lleva a cabo el depósito. La función principal del reactor CVD es calentar al sustrato a la temperatura de depósito. Existen varios tipos de reactores, por ejemplo, los horizontales, verticales y de obleas múltiples, como se muestra en la Figura 2.4. El utilizado en este trabajo es el denominado horizontal (inciso a) de la Figura 2.4 [34].

b. Depósito en Fase Vapor de Metal-Orgánicos (MOCVD por sus siglas en Inglés, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)

MOCVD es una técnica que emplea precursores metal-orgánicos, en la que la reacción química es activada por la pirolisis de cadenas metal-orgánicas.

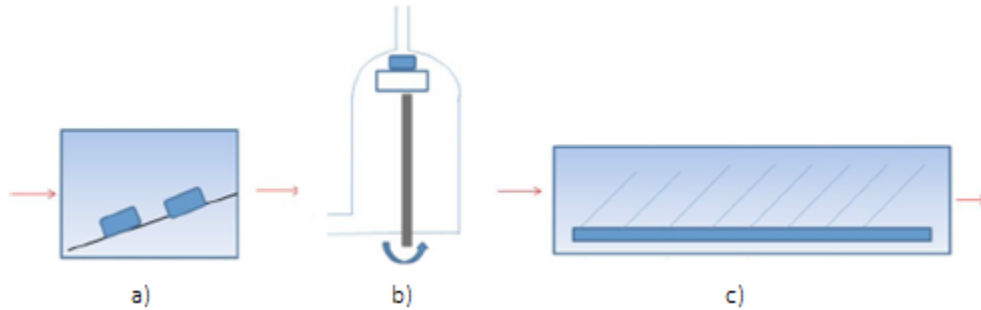
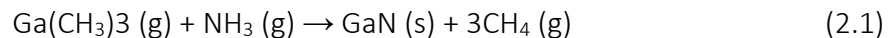


Figura 2.4 Tipos de reactores CVD. (a) Horizontal, (b) Vertical, (c) de Obleas múltiples. Figura tomada de [34].

En el MOCVD las cadenas metal-orgánicas, son introducidas al reactor de manera controlada. Los precursores metal-orgánicos son la fuente de metales en éste tipo de sistema. Estos son introducidos a la cámara de reacción en estado gaseoso, siendo arrastrados desde el contenedor del metal-orgánico. Los precursores se descomponen mediante pirolisis sobre un sustrato colocado encima de un suscepto de temperatura, generalmente hecho de grafito. El arreglo experimental está diseñado para que el gradiente de temperatura permita que la reacción se produzca sobre el sustrato y no en las paredes de la cámara, por lo que se considera un reactor de paredes frías.

Para depositar específicamente GaN, se utiliza como precursores trimetil-galio ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) y amoníaco (NH_3), que son introducidos simultáneamente en la cámara de reacción como se muestra en la Ecuación (2.1). El sustrato es calentado generalmente a temperaturas entre 800 y 1000 °C [35].



Actualmente, la técnica MOCVD, se utiliza para crecer obleas epitaxiales GaN de alta calidad para fines comerciales, como HEMT, diodos láser de inyección y LEDs azules de alto brillo.

2.2 Sustratos para el crecimiento de películas de GaN

La elevada temperatura (2500 °C) y presión (45.000 atm.) de fusión del GaN hacen inviable su fabricación en lingotes, como sucede con otros materiales, como el silicio. La carencia de sustratos de GaN obliga a crecer las capas de este material heteroepitaxialmente a partir de precursores de Ga y N [36]. La fabricación del material en volumen con alta calidad cristalina

no es hasta el momento posible. Por ello, la elección de sustrato para el crecimiento epitaxial de GaN, juega un papel importante, en el estudio del material y sus posibles aplicaciones.

La dificultad para crecer GaN de alta calidad consiste en encontrar sustratos con parámetros de red y parámetros térmicos adecuados para acoplarse con el GaN; con el fin de reducir la densidad de defectos, dislocaciones o fracturas que se presenten en la película de GaN. El sustrato determina la orientación del cristal, la morfología de la superficie y la concentración de defectos del GaN [37]. La Figura 2.5 muestra los sustratos más utilizados; carburo de silicio politipo 6H (6H-SiC), silicio (Si) y zafiro [37], para el crecimiento epitaxial de GaN y el valor en porcentaje tanto del desajuste de red como el desajuste térmico.

- Carburo de silicio. Una de las ventajas es que el desajuste de red es de 3.1%. Además, el coeficiente de conductividad térmica de SiC es alto (3,8 Wt/cmK), mientras que el SiC dopado posee una alta conductividad eléctrica. Esto implica que los contactos eléctricos se pueden montar en el reverso del sustrato facilitando la tecnología de fabricación de dispositivos. La principal limitación del carburo de silicio radica en su alto costo. Una oblea de 4 pulgadas de alta calidad cuesta alrededor de 3000 \$. Además, después de la finalización del proceso de crecimiento, surge la necesidad de grabar un sustrato inicial; una tarea difícil en el caso de SiC, porque grabar el material es un proceso muy tedioso y complejo.

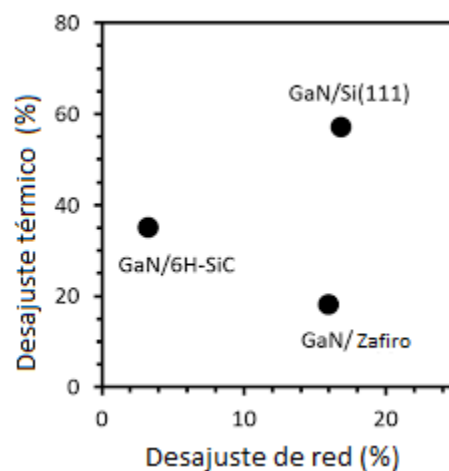


Figura 2.5 Porcentaje de desajuste de red contra porcentaje de desajuste térmico de los sustratos más utilizados para crecer GaN epitaxialmente. Figura tomada de [38].

- El Si es una gran opción para ser usado como sustrato para el crecimiento de GaN debido a sus excelentes propiedades físicas, alta calidad, tamaños de obleas grandes y bajo costo. Lamentablemente, la calidad de las capas de GaN crecidas en Si es notablemente más baja que en el caso del zafiro; debido al desajuste de red y a la tendencia del Si a formar nitruro de silicio amorfo.
- El zafiro sigue siendo un sustrato común para el crecimiento epitaxial de GaN. Presenta un desajuste de red de aproximadamente 16%, dando como resultado una alta concentración de dislocaciones (10^{10}cm^{-2}). Este valor conduce a un decremento en la movilidad electrónica y la vida útil de los portadores minoritarios, dando lugar a un aumento de la conductividad térmica que, a su vez, provoca una degradación progresiva del dispositivo.

La Tabla 2.1 muestra algunas propiedades de los sustratos comúnmente utilizados y otras opciones que pueden ser utilizados como tal en el crecimiento epitaxial de GaN. Es de especial interés el GaAs, ya que una etapa de este trabajo es utilizar películas de GaAs para el crecimiento de GaN.

Tabla 2.1 Propiedades de los sustratos más comunes y algunos prospectos para el crecimiento epitaxial de GaN [24].

Sustrato	Parámetros de Red (Å)	Conductividad térmica (W/cm-K)	Coefficiente de expansión térmica ($10^{-6}/\text{K}$)
Wurtzita GaN	a = 3.18 c = 5.18	1.3	5.59 3.17
Wurtzita AlN	a = 3.11 c = 4.98	2	4.2 5.3
6H-SiC	a = 3.08 c = 15.12	4.9	4.2 4.68
Zafiro	a = 4.75 c = 12.99	0.5	7.5 8.5
Silicio	a = 5.43	1.5	3.59
GaAs	a = 5.65	0.5	6

- Arseniuro de Galio

GaAs es una alternativa a los sustratos comunes debido a su alta calidad, grandes dimensiones y bajo costo [39]. Sin embargo, existen problemas a considerar al momento del crecimiento epitaxial de GaN. El primero un desajuste de red grande entre la película de GaN y el sustrato de GaAs; otro es la diferencia entre coeficientes de expansión térmica y uno más es la inestabilidad química y térmica a la temperatura del crecimiento epitaxial. Una solución que se plantea es la aplicación de varias capas buffer para minimizar estos problemas. La idea de crecer epitaxialmente GaN a partir de películas de GaAs obtenidas por la técnica CSVT se planteó en esta Tesis.

i. Películas de GaAs por la técnica de Transporte en Fase Vapor en Espacio-Reducido (CSVT por sus siglas en inglés, Close-Spaced Vapor Transport)

Como se ha visto, los métodos CVD se fundamentan en el transporte de precursores en fase gaseosa a través de un gas de arrastre que dirige a los precursores hacia la superficie de un sustrato y se llevan a cabo una serie de reacciones, para finalmente formar una película sólida [33]. Otra variación del método CVD es la técnica de CSVT [40]–[42]. Esta técnica de depósito permite el crecimiento de las películas de GaAs bajo el mismo principio. Alrededor de 1963 Sirtl y el equipo de RCS (por separado) introdujeron una característica adicional a esta técnica, al confinar un espacio entre la fuente precursora y el sustrato. Esta especificación le confirió nuevas características al método de depósito, e inicialmente fue nombrado como “método del sandwich”, actualmente conocida como técnica de Transporte en Fase Vapor en Espacio Reducido (CSVT).

La técnica CSVT se ha utilizado con éxito para crecer una variedad de materiales semiconductores de películas delgadas, incluyendo películas de GaAs homo y heteroepitaxiales [40]. Esta técnica tiene algunas ventajas en comparación con las otras. Es una técnica de fabricación de bajo costo, que permite el depósito de películas delgadas a presión atmosférica y temperaturas moderadas [41], [42].

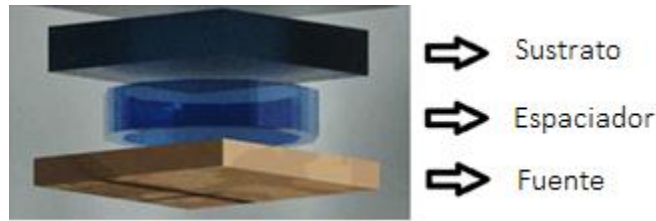


Figura 2.6 Esquema típico de la técnica de depósito CSVT.

Es importante mencionar que el principio de funcionamiento de esta técnica se basa, en la diferencia de temperatura entre la fuente y el sustrato. Las condiciones de transporte son en gran medida independientes de las condiciones en otras partes del sistema (tamaño y forma del reactor, flujo de gas de arrastre), siempre y cuando la separación entre la fuente y el sustrato sea menor a 1/10 de las dimensiones de ambos.

Por otra parte, cuando el proceso se realiza en tubos sellados, el gas de arrastre no se consume en el transporte de material (por lo que se evitan reacciones secundarias) y por lo tanto permite la reutilización de la fuente. La principal diferencia con las otras técnicas es que, en el CSVT, la fuente del material que se depositará como una película delgada sobre el sustrato es el propio material. Esto permite múltiples depósitos con una sola fuente o materiales policristalinos.

La fuente y el sustrato están ubicados en el reactor y separados por un espaciador delgado, ver Figura 2.6. En este método, la tarea del agente de transporte es hacer contacto con la fuente para producir compuestos volátiles, que posteriormente son transportados por el gradiente de temperatura sustrato-fuente y depositados en la superficie del sustrato [43] (cuarzo, zafiro, silicio, grafito, etc.). Además, CSVT es una técnica típicamente utilizada para el crecimiento de GaAs [44], [45]. El uso de esta técnica para el caso de GaAs comenzó con vapor de agua como agente de transporte; creando compuestos volátiles como GaO_2 y As_2 [46]. El problema era que debido a la incorporación de oxígeno en el crecimiento de la capa de GaAs, la movilidad electrónica se ve afectada negativamente [47], [48]. Para evitar este efecto, el hidrógeno atómico se ha utilizado como agente de transporte para crear compuestos volátiles [44], [45], [49]. Estos compuestos volátiles satisfacen el transporte de material en un sistema CSVT. La atmósfera gaseosa utilizada en el proceso tiene un papel

importante en las propiedades y características de las películas producidas [50]. Por lo tanto un objetivo de este trabajo es observar el efecto en la calidad cristalina, la morfología de la superficie y la razón de crecimiento utilizando hidrógeno y nitrógeno como atmósferas gaseosas mediante la técnica CSVT.

2.3 Nitruración de GaAs

Generalmente, la nitruración es un proceso termoquímico que consiste en difundir nitrógeno activo en un metal, con el objetivo de enlazar átomos de N a dicho metal formando un compuesto binario metal-nitrógeno. Para éste caso, compuestos III-nitruros, como se menciona en el capítulo anterior. Los III-nitruros pueden ser obtenidos a partir de GaAs, AlAs o InAs al pasar por el proceso de nitruración. En éste proceso el precursor de nitrógeno suele ser una atmósfera de amoníaco (NH_3), que se disocia en nitrógeno e hidrógeno a una temperatura de entre 500 °C y 550 °C. El nitrógeno disociado se difunde sobre la superficie del sustrato formando una capa de nitruro [51].

La nitruración de sustratos de GaAs usando un flujo compuesto de amoníaco e hidrógeno (H_2) fue reportada en [52]. En esta técnica, la oblea de GaAs se usa como sustrato y como fuente de Ga para la obtención de GaN. La capa de GaN obtenida se puede utilizar como capa buffer para reducir el desacople de red en la epitaxia de la estructura cúbica o hexagonal del GaN y, para mejorar las propiedades ópticas del material.

Para llevar a cabo la nitruración del GaAs es necesario determinar las condiciones de disociación para obtener las especies Ga y As por separado. Blakemore proporciona información importante para la disociación del GaAs a diferentes presiones y temperaturas, además de las velocidades de disociación [53]. En la Figura 2.7 se presenta el diagrama de fase del GaAs a presión normal.

La cantidad de Ga y As disociado dependerá de la temperatura (T) a una presión fija (P). En los experimentos propuestos, para llevar a cabo la nitruración de GaAs, la presión será la atmosférica, mientras que la temperatura de nitruración será variada para estudiar su efecto en el material obtenido.

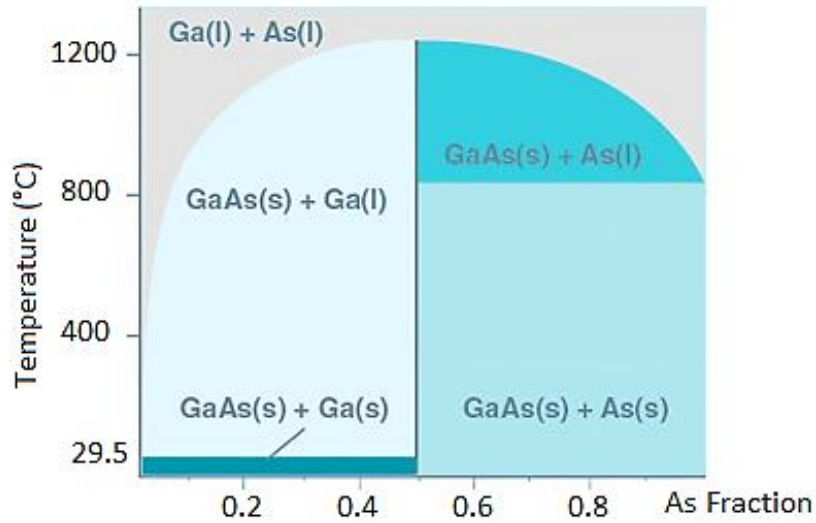


Figura 2.7 Diagrama de fases de un sistema Ga-As [53].

Por un lado, la temperatura de nitruración debe ser tal, que permita disociar el GaAs, que inicialmente se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, para que al disociarse forme Ga líquido y vapor de As. Idealmente, el arsénico es arrastrado por el flujo de H_2 , mientras que el Ga forma gotas que sirven como puntos de nucleación.

De igual manera, la temperatura de nitruración también influye en la cantidad de NH_3 disociado. La cantidad de nitrógeno disponible es muy importante en la nitruración, por lo que es fundamental disociar la mayor cantidad de NH_3 . En la Figura 2.8, se muestra el porcentaje de disociación del amoníaco en función de la temperatura. Observando la tendencia de la curva, podríamos obtener un porcentaje de disociación aproximado del 40 % para temperaturas alrededor de $900^\circ C$.

La descomposición del amoníaco obedece a la siguiente reacción:



La velocidad a la que el nitrógeno se difunde depende de la temperatura del proceso y la cantidad de nitrógeno disponible. La difusión del nitrógeno, inicialmente, sólo se lleva a cabo sobre la superficie del sustrato formando una capa de nitruro; a medida que el proceso continúa, el N comienza a difundirse intersticialmente, formando nuevas capas de nitruros en el interior del sustrato [54].

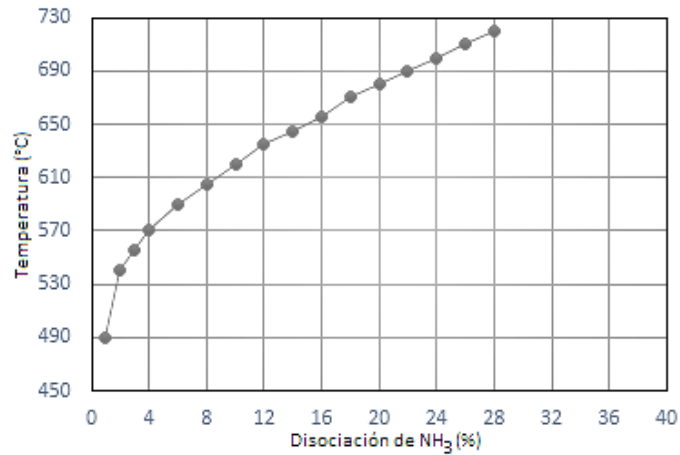
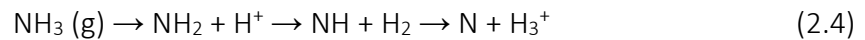


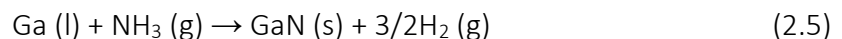
Figura 2.8. Porcentaje de disociación del amoníaco en función de la temperatura. Figura tomada de [56].

La disociación del amoníaco conlleva la formación de subproductos [55], como se muestra en la siguiente reacción:



Cabe mencionar que el NH₃ es introducido al reactor junto con un gas inerte (H₂ o Argón), que funciona como gas de arrastre. Además, expulsa los subproductos, como el amoníaco no disociado y el As desorbido del reactor hacia la intemperie.

Hasta este punto, la temperatura de nitruración permite obtener gotas de Ga y N reactivo como producto de la disociación de GaAs y NH₃, respectivamente. El Ga se enlaza con el N formando GaN. A continuación se presenta la reacción química general:



En la Figura 2.9, se observa el proceso de nitruración de GaAs, utilizado como sustrato y como fuente de Ga, en un sistema MBE [24]. Como primer paso, el sustrato es calentado a 300 °C. A esta temperatura el As se comienza a desorber y el N activo comienza a transportarse hacia el sustrato. Durante los primeros 1.5 min, se comienza la sustitución de átomos de As por átomos de N, formando una monocapa (MC) sobre la superficie del sustrato. Pasando ese tiempo inicial, comienza la 2da etapa en la cual se forma una capa de GaAsN amorfa y el N comienza a difundirse intersticialmente. El último paso consiste en un recocido durante 3 min a 600 °C para terminar de desorber el As y dar lugar a la formación de una película de GaN cristalina.

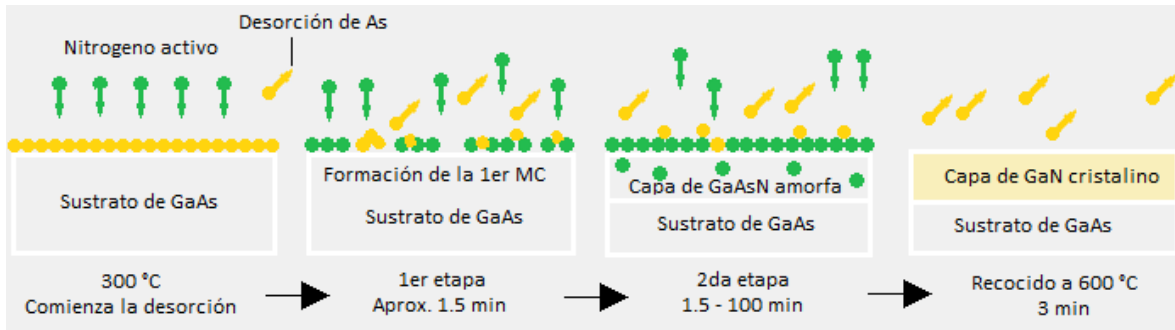


Figura 2.9 Esquema del proceso de nitruración de una oblea de GaAs [24].

En otro reporte, se menciona que la nitruración de GaAs a 700 °C a presiones de 0.01 Torr, resulta en una película de GaN con fase cúbica; mientras que, con una presión de 0.05 Torr se da una mezcla de las fases cúbica y hexagonal del GaN [52]. En [57] reportan la nitruración con NH_3 en un rango de temperaturas de entre 700 °C y 1000 °C, resultando en una mezcla de ambas fases con residuos de GaAs; mientras que en [58] llevaron a cabo el proceso de nitruración con NH_3 en un rango de temperaturas de entre 700 °C y 900 °C, obteniendo una mezcla de ambas fases. Sin embargo, la fase cúbica sobresalió con un contenido relativo de entre el 80-90%. También, se ha reportado la influencia del tiempo de nitruración, donde para obtener la fase cúbica de GaN se necesita de tiempos largos (minutos), y para la fase hexagonal tiempos cortos (segundos) [11]. Por otra parte, surge una contradicción con lo reportado en [59], donde mencionan que a tiempos cortos se obtiene GaN cúbico y a tiempos largos GaN hexagonal.

Por lo tanto, en este trabajo se planteó llevar a cabo el proceso de nitruración en un reactor CVD horizontal, a presión atmosférica y a altas temperaturas (900 °C) para disociar la mayor cantidad de amoníaco e incrementar la disponibilidad de N. Para el depósito de GaAs, se utilizó una temperatura de depósito de 830 °C, a presión atmosférica. La finalidad es la obtención de películas de GaN mediante nitruración de amoníaco, a partir de películas de GaAs previamente depositadas por la técnica CSVT.

Capítulo III

Depósito de películas de GaAs por CSVT

3.1 Desarrollo experimental

3.1.1 Generalidades

Para crecer películas de GaAs, se utilizó un reactor CVD de fabricación propia y posicionado de forma horizontal como se muestra en la Figura 3.1. Todas las piezas metálicas son de acero inoxidable, mientras la cámara de reacción consta de tubo de cuarzo. Para evitar la pérdida o fuga de gas se recurrió a un sellado por medio de O-rings de viton y anillos de aluminio colocados en las tapas laterales de acero inoxidable. En la parte superior del lado izquierdo del reactor, se encuentra la entrada que permita el flujo del gas de arrastre, en este caso N_2 o H_2 . En la parte inferior de ese mismo lado se encuentra la salida del gas de arrastre; y en la parte media, los soportes para la fuente de calor. Del lado derecho se ubican los soportes para el porta-sustrato. Llaves de precisión permiten el acceso de los gases hacia el flujómetro marca Matheson TRI*GAS; con el cual, se controló el flujo de gas utilizado en los procesos.

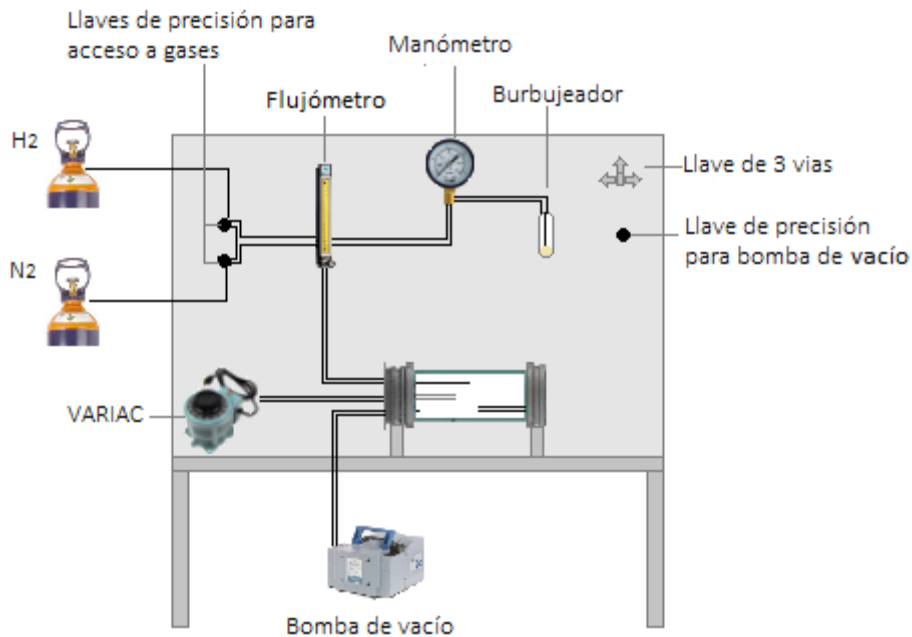


Figura 3.1 Diagrama del reactor CVD utilizado para obtener películas de GaAs.

Para medir la presión dentro del reactor se recurrió a un manómetro marca DEWIT modelo 2000 SS. Un burbujeador que contiene aceite está conectado a la salida del reactor, y su función es señalar la entrada-salida del gas de arrastre y la hermeticidad del sistema. Conectado a la salida del burbujeador se encuentra la llave de 3 vías que nos permite suministrar gas al reactor, equilibrar la presión del sistema con la presión atmosférica y realizar el vacío del reactor. El sistema está diseñado para operar a presión atmosférica; sin embargo, se utilizó una bomba de vacío para extraer elementos no deseados. El vacío previo al proceso se realiza con la finalidad de eliminar elementos que pudieran contaminar la película o poner en riesgo la integridad del operador o del sistema debido a que la reacción generada por el hidrogeno y el oxígeno es pirofórica. La bomba de vacío marca VACCUBRAND modelo 2C genera un vacío máximo dentro del sistema de 61 cmHg. Un elemento importante es el sistema de calentamiento; se revisaron varias opciones que a continuación se describen, al final se eligió el de filamento caliente. Las terminales del filamento se conectaron a fuente de voltaje AC.

3.1.2 Sistemas de calentamiento

Si bien la técnica de depósito CSVT es muy simple, encontrar el sistema de calentamiento adecuado fue un aspecto importante en este trabajo. Se fijó la temperatura de la fuente en 800 °C. Las opciones para sistemas de calentamiento fueron: por efecto Joule, por lámparas infrarrojas, por inducción y por filamento caliente.

- Inducción. El limitante de este sistema fue la temperatura máxima alcanzada, que fue de 532 °C. Esta temperatura no fue suficiente para obtener ningún depósito. Por esa razón se descartó.
- Efecto Joule. Se hizo pasar corriente alterna aproximadamente de 10 Amperios a través de una pieza de grafito diseñada especialmente. El problema en este sistema es que el calentamiento no era homogéneo en la superficie del grafito, provocando que el depósito de películas de GaAs no fuera uniforme.

- Lámparas infrarrojas. El inconveniente con este sistema de calentamiento, fue que al contar con un concentrador de calor, el gradiente de temperatura fuera muy pequeño, impidiendo el transporte de material hacia el sustrato. El depósito apenas era visible y nada homogéneo.
- Filamento caliente. Para el uso de este sistema de calentamiento, se modificó ligeramente el esquema típico de la técnica CSVT que se presenta en la Fig. 2.6. Ahora, el sustrato se coloca sobre el soporte (en este caso un soporte metálico), seguido del espaciador y la fuente de GaAs. Se fijó una temperatura del filamento en 2000°C. Este sistema de calentamiento presentó los mejores resultados comparado con los otros sistemas. Por lo tanto, fue seleccionado para depositar las películas de GaAs en dos diferentes atmósferas (N₂ y H₂). Antes de llevar a cabo los depósitos se realizó una caracterización térmica del filamento, con el objetivo de determinar el voltaje necesario para que éste alcanzara los 2000 °C; y posteriormente, encontrar la distancia óptima para llevar a la fuente a una temperatura aproximada de 800 °C.

3.1.3 Caracterización térmica

El filamento fue sustraído de una capsula de cuarzo de una lámpara comercial marca OSRAM modelo P28S. La caracterización del filamento se llevó a cabo mediante mediciones de corriente-voltaje, relacionando la resistividad del tungsteno con la resistencia del filamento a temperatura ambiente [60]. Se utilizó un Amperímetro analógico de gancho marca UEI modelo MCP4 y un multímetro marca FLUKE modelo 88-5.

En la Figura 3.2 se observa un gráfico Voltaje vs Temperatura. Se encontró que con un voltaje aproximado de 83 V, el filamento se encuentra a una temperatura aproximada de 2000 °C. Lo siguiente fue determinar el valor de la temperatura a la que es expuesta la fuente y encontrar la distancia óptima para obtener una temperatura aproximada de 800 °C. Para esta tarea, se empleó un termopar tipo K (cromel-alumel) conectado a un multímetro FLUKE. Se manejaron distancias de 9 mm, 10 mm y 11 mm. En todos los procesos se realizó un vacío previo al sistema antes de introducir un flujo continuo de H₂ a 110 cm⁻³min⁻¹.

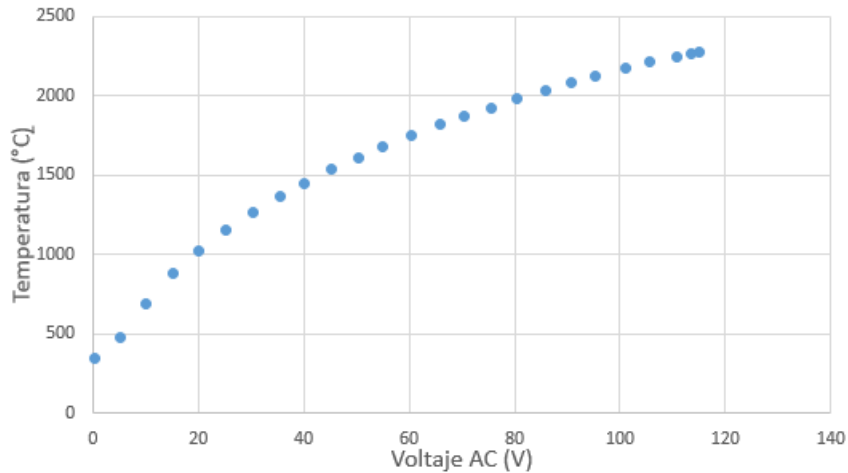


Figura 3.2 Caracterización del filamento de tungsteno.

En la Tabla 3.1 se muestra el valor de temperatura de la fuente, con respecto a la distancia con el filamento. Se observa que una distancia de 11 mm permite que la fuente alcance una temperatura de 830 °C, que se ajusta más a la temperatura buscada. No se pudo incrementar la distancia ya que es una limitante propia del sistema.

Tabla 3.1 Temperatura de la fuente asociada a la distancia con el filamento.

Distancia entre filamento-fuente (mm)	Temperatura de la fuente precursora de GaAs (°C)
9	961
10	887
11	830

3.1.4 Depósito de películas de GaAs

Como sustrato, se usó una pieza de cuarzo de 2x2 cm; como espaciador, un anillo de cuarzo de 10 mm de diámetro y 2 mm de altura y como fuente sólida, una oblea GaAs (111) con una resistividad de 10 Ωcm. Con el fin de eliminar grasas y compuestos orgánicos adheridos a la superficie; sustratos, espaciador y fuentes, pasaron por un proceso de limpieza simple, que

consistió en sumergirlos durante 10 minutos en Xileno, 10 minutos en Acetona y 10 minutos en Metanol en baño ultrasónico. El arreglo experimental consistió en colocar el sustrato sobre el soporte metálico, seguido del espaciador y la fuente, como se muestra en la Figura 3.3. La distancia entre filamento y sustrato fue de 11 mm.

A continuación se cerró herméticamente el reactor y se purgó en dos ocasiones para eliminar impurezas. El purgado consiste en hacer vacío; después, introducir H_2 hasta llenar el reactor y hacer vacío nuevamente. El siguiente paso fue llenar el reactor con el respectivo gas de arrastre (N_2 o H_2) y con la llave de 3 vías, equilibrar la presión del sistema con la presión atmosférica. Se mantuvo un flujo continuo del gas a $110 \text{ cm}^3\text{-min}^{-1}$. Los gases utilizados fueron N_2 o H_2 de grado cromatográfico suministrado por INFRA. Se llevaron a cabo dos procesos de depósito, uno utilizando una atmósfera de H_2 y otro utilizando una atmósfera de N_2 ; ambos, a presión atmosférica.

El proceso comienza cuando el flujo de gas (N_2 o H_2) atraviesa el filamento caliente de tungsteno y disocia algunas de las especies moleculares; posteriormente, viaja hacia la fuente de GaAs para calentarla y crear compuestos volátiles. El filamento calienta simultáneamente el sustrato y la fuente, manteniendo un gradiente de temperatura entre ellos, lo que facilita el transporte del material. Una vez terminado el proceso, se detiene el flujo de gas, se hace vacío y se espera a que enfríe el reactor para sacar la muestra.

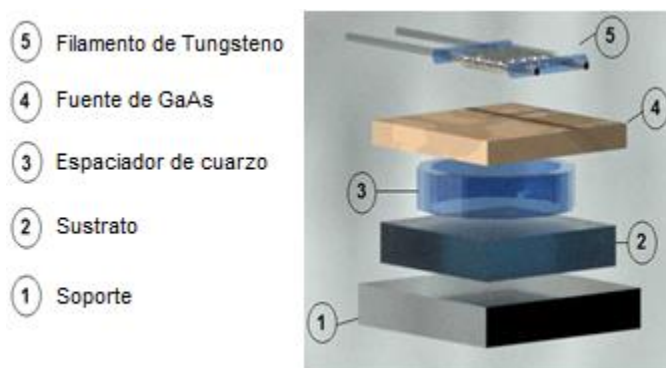
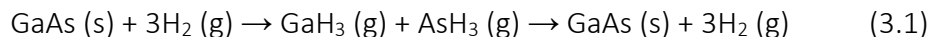


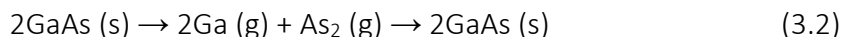
Figura 3.3 Esquema de la técnica de depósito CSVT para depositar películas de GaAs

Se propusieron las siguientes reacciones químicas que se pudiesen llevar a cabo en los dos diferentes gases de arrastre:

Reacciones químicas propuestas en H₂:



Reacciones químicas propuestas en N₂:



Al filamento se le aplicó un voltaje de 83 V para alcanzar una temperatura de 2000 °C. El espacio entre el filamento y la fuente de GaAs se calibró para obtener una temperatura aproximada de 830 °C y se establecieron dos tiempos de depósito, 5 y 13 minutos. El objetivo de esta parte del trabajo fue observar el efecto en la estructura cristalina, la morfología superficial y la velocidad de crecimiento de las películas de GaAs en distintas atmósferas gaseosas usando la técnica CSVT.

3.2 Resultados y discusión

Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning electron microscopy), espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés, energy dispersive spectroscopy), espectroscopía UV-VIS, espectroscopía micro-Raman y difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, X-ray diffraction) fueron las técnicas utilizadas para los estudios de las películas de GaAs depositadas por la técnica CSVT.

3.2.1 Morfología superficial de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa

La morfología superficial de las películas de GaAs depositadas por la técnica CSVT usando H₂ y N₂ como atmósferas gaseosas en un sustrato de cuarzo se muestra en la Figura 3.4. La amplificación de las cuatro micrografías X2000. Las películas depositadas en atmósfera de hidrógeno corresponden a a) y b) con un tiempo de 5 minutos y 13 minutos, respectivamente. La atmósfera de H₂ produce una película homogénea y casi continua (se detectaron algunas grietas en toda la muestra, las grietas se deben a las tensiones a las que está sometida la película) y se observó una superficie relativamente continua.

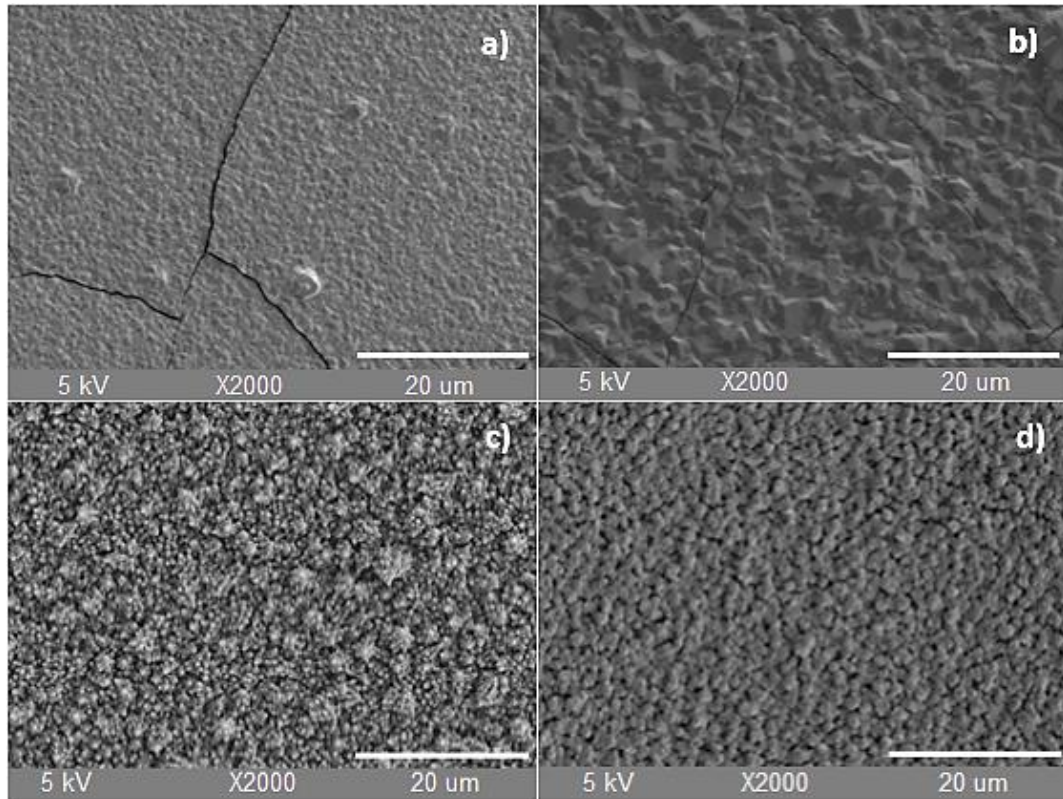


Figura 3.4 Micrografías SEM de la morfología superficial de películas de GaAs depositadas por la técnica CSVT habiendo usado H_2 y N_2 como atmósferas gaseosas. a) y b) son las películas depositadas en hidrógeno; 5 y 13 minutos, respectivamente. c) y d) son las películas depositadas en nitrógeno; 5 y 13 minutos, respectivamente.

Cuando el tiempo de depósito aumento a 13 minutos, el espesor de la película de GaAs se incrementó y se generaron menos grietas en la superficie. Para el caso de las películas depositadas en atmósfera de nitrógeno se observa una morfología superficial granular; c) y d) con 5 y 13 minutos de tiempo de depósito, respectivamente. Se presentan diferentes tamaños de clusters en c) y exhibiendo granos con superficie rugosa en la escala de micras; mientras que en d) se observaron tamaños de clusters similares, un incremento uniforme del grosor y menos rugosidad de los granos.

3.2.2 Transmitancia y ancho de banda prohibida de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa

La Figura 3.5a muestra los espectros de transmitancia UV-VIS de películas de GaAs depositadas sobre cuarzo. Las muestras depositadas usando hidrógeno como atmósfera gaseosa muestran la transmitancia más alta y más baja.

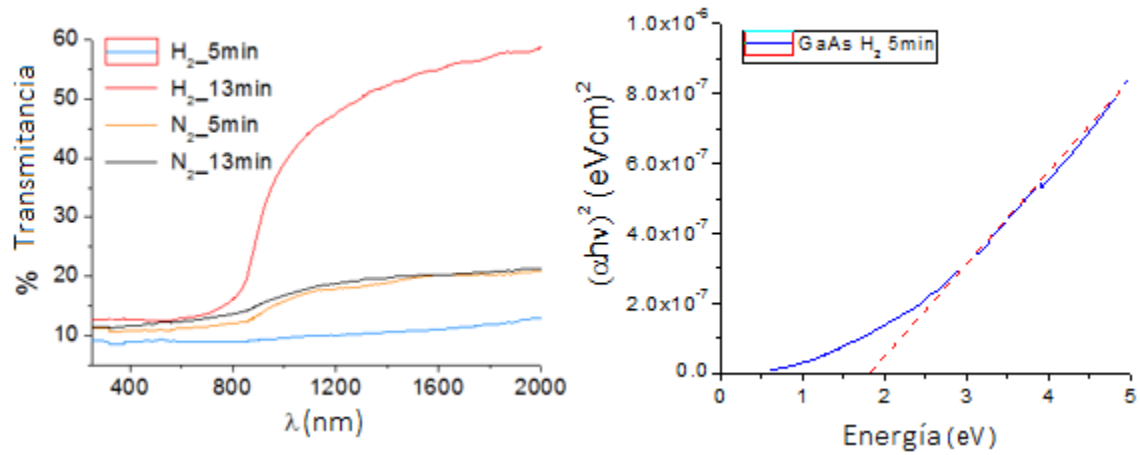


Figura 3.5 a) Espectro de transmitancia de películas de GaAs depositadas por CSVT en función de la atmósfera gaseosa. b) Ancho de banda prohibido calculado usando la relación Tauc. El gráfico obtenido de la muestra crecida durante 5 min en atmósfera de H₂ se muestra como ejemplo.

En la muestra de 13 minutos (línea continua roja) se observa una transmitancia superior al 40% en un rango de entre 1000 y 2000 nm; mientras que la película depositada durante 5 minutos (línea continua azul), presenta una transmitancia baja en comparación con la muestra anterior. Tener un tiempo de depósito más prolongado incrementa la generación de compuestos volátiles que ayudan al transporte de material y, por lo tanto, se incrementa el espesor de la película. Para las muestras depositadas usando una atmósfera de nitrógeno, se observa un comportamiento similar para los dos tiempos de depósito (línea continua negra y naranja). Las dos películas tienen una transmitancia de entre 10 y 20 por ciento. Con la ayuda de un perfilómetro, se infirió que el depósito de la película en atmósfera de nitrógeno es más lento, ver Tabla 3.2. En comparación con el hidrógeno, el nitrógeno es menos reactivo [61], causando menos compuestos volátiles al reaccionar con la fuente.

Tabla 3.2 Espesor de las películas de GaAs y el cálculo de E_g por el método Tauc Plot.

Atmósfera	Tiempo de depósito (min)	Espesor (μm)	Ancho de banda prohibida (eV)
H ₂	5	2.55± 0.035	1.861± 0.0018
	13	12.99± 0.042	1.663± 0.0025
N ₂	5	1.04± 0.076	1.774± 0.0037
	13	3.75± 0.058	1.644± 0.0033

Los valores aproximados de E_g se obtuvieron mediante la relación conocida como Tauc [62], [63], como se muestra en la Fig. 3.5b. La metodología para obtener estos valores aproximados de E_g están descritos en [64]; donde los coeficientes de absorción α (λ) se determinaron a partir de espectros de transmisión. Para las muestras en atmósfera de hidrógeno tenemos 1.861 y 1.663 eV; mientras que 1.774 y 1.644 para atmósfera de nitrógeno. El tiempo de depósito fue de 5 y 13 minutos, respectivamente.

A pesar de los esfuerzos para controlar el depósito de la película; el GaAs contiene una gran cantidad de defectos cristalinos, dislocaciones e impurezas [65]. Esto hace que el valor de E_g , tanto en ambas atmósferas como en ambos tiempos, aumente con respecto al valor en bulto del GaAs, consulte la Tabla 3.2. Además, E_g disminuye a medida que aumenta el espesor de la película de GaAs [66]. Aunque los resultados de EDS y XRD (que se presentan a continuación) muestran que hay un mayor número de defectos en las muestras depositadas en la atmósfera de nitrógeno, E_g resulta ser mayor en las películas depositadas en atmósfera de hidrógeno. Sin embargo, se ha informado que la introducción de una pequeña cantidad de nitrógeno dentro de la red de GaAs reduce los valores de E_g [67], [68].

Por lo tanto, se cree que la incorporación de nitrógeno tiene una mayor influencia causando que E_g sea más pequeño en las películas depositadas en esta atmósfera de nitrógeno. También como se demostró anteriormente, la presencia de N_2 en el depósito de películas de GaAs estimula la formación de una morfología granular. Este comportamiento se ha observado previamente en procesos CVD en el crecimiento de películas de diamante, donde exhibieron un cambio sustancial en la morfología de la película y en el tamaño de grano en ausencia o presencia de N_2 [50], [69].

3.2.3 Composición química de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa

El espectro EDS se ha determinado a partir de diferentes regiones de las películas de GaAs, ver Tabla 3.3. Según el análisis de los resultados, para las películas de GaAs depositadas en atmósfera de hidrógeno, la cantidad en porcentaje atómico (at%) de Ga está muy cerca de la del As, (en promedio 52 at% y 48 at%, respectivamente) y no hay rastro de oxígeno.

Mientras que en las muestras obtenidas bajo una atmósfera de nitrógeno se obtiene una película rica en Ga (en promedio 45 at% de Ga y 36 at% de As), pero con la presencia de O (en promedio 15 at%) y N (en promedio 2.5 at%); Es decir, más impurezas y defectos en las películas de GaAs. Estas impurezas quizás sean derivadas de la fuente gaseosa N₂. La no estequiometría de las películas de GaAs se debe a la naturaleza del proceso de crecimiento CSVT; ya que se sabe que el GaAs se disocia con evaporación preferencial de As a alta temperatura, y que las especies menos preferentes son Ga y As₃ [70].

Tabla 3.3 Porcentaje atómico de las películas de GaAs obtenidas por CSVT

Atmósfera	Tiempo de depósito (min)	at %			
		Ga	As	O	N
H ₂	5	53.49 ± 0.495	46.51 ± 0.480		
	13	50.59 ± 0.370	49.41 ± 1.091		
N ₂	5	45.81 ± 0.355	32.70 ± 0.640	18.52 ± 0.575	2.98 ± 0.652
	13	45.12 ± 0.545	41.02 ± 0.485	12.03 ± 0.540	1.83 ± 0.021

3.2.4 Propiedades estructurales de películas de GaAs en función de la atmósfera gaseosa

i. XRD

La Figura 3.6 muestra los espectros de difracción de rayos X de las películas de GaAs depositadas por la técnica CSVT. El difractómetro se configuró para seleccionar la longitud de onda de CuKα1. La estructura cristalina zinc-blenda del GaAs es reconocida por tres picos de difracción principales ubicados en 27.29 ° 45.36 ° y 53.70 °. Para calcular la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés, Full Width at Half-Maximum) [71] de las muestras se recurrió a la siguiente ecuación (3.3):

$$(FWHM_{muestra})^D = (FWHM_{medida})^D - (FWHM_{instrumental})^D \quad (3.3)$$

FWHM_{muestra} es la anchura a media altura del pico de difracción de la muestra, D es el parámetro de deconvolución, cambia según el tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano D = 2 y para un perfil Lorentziano D = 1. FWHM_{medido} es la anchura a media altura del pico de difracción medido en el difractómetro. FWHM_{instrumental} es la contribución de la anchura a media altura del instrumento, y se calcula por la función instrumental del equipo de rayos X.

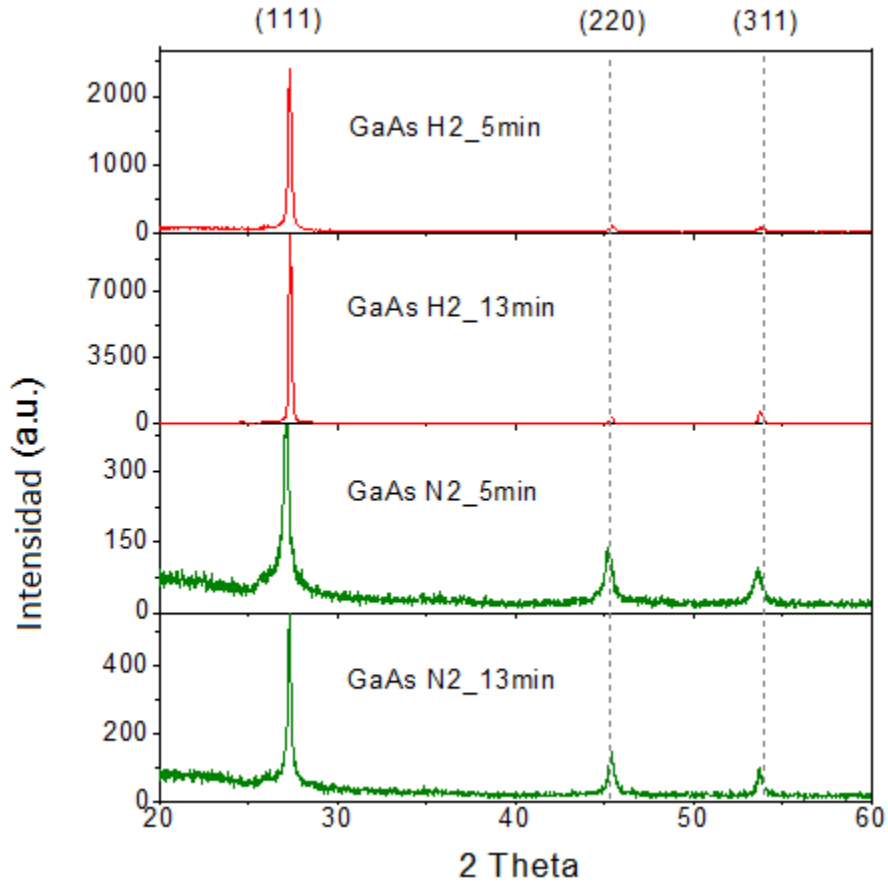


Figura 3.6 Patrones de difracción de las películas de GaAs por CSVT usando atmósferas de H₂ and N₂.

El $FWHM_{medido}$ y el $FWHM_{instrumental}$ se determinaron ajustando el pico de difracción a una función gaussiana y, el tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer, consulte la Tabla 3.4. Para calcular el tamaño de cristalito se eligió el pico de difracción que se ubica aproximadamente en 2 theta igual a 27°. El valor de la muestra FWHM se convierte en radianes para ser reemplazado en la ecuación de Scherrer y el tamaño del cristalito toma las unidades de la longitud de onda.

En las muestras (5 y 13 minutos) que usan hidrógeno como atmósfera gaseosa, se observa que los tres picos correspondientes a las orientaciones (111), (220) y (311) con un fuerte dominio cristalino de la orientación (111), presentan mucho mayor difracción que las otras dos orientaciones. Se observa que el pico de difracción con orientación (111) es más estrecho en la muestra de 13 minutos, esto debido a que al incrementar el tiempo de depósito, habrá un mejor acomodado de los átomos.

Tabla 3.4 Valores de la anchura a media altura del pico de difracción con orientación (111) tanto de DRX como de los espectros Raman. Estos valores fueron determinados ajustando una función Gaussiana. El tamaño de cristalito fue obtenido por la ecuación de Scherrer.

Atmósfera	Tiempo (min)	Orientación	FWHM (grados)	Tamaño de cristalito (nm)	Fonón		FWHM cm^{-1}	
			0.055	147.384				
H ₂	5	(111)	± 0.0012	± 2.606	TO	LO	4.44 \pm 0.119	6.45 \pm .451
			0.015	543.043				
H ₂	13	(111)	± 0.0005	± 14.749	TO	LO	4.98 \pm 0.158	6.31 \pm 0.369
			0.329	24.801				
N ₂	5	(111)	± 0.0043	± 0.264	TO	LO	15.81 \pm 0.335	9.97 \pm 0.678
			0.121	67.502				
N ₂	13	(111)	± 0.0035	± 1.594	TO	LO	19.08 \pm 0.195	13.05 \pm 0.444

Este reordenamiento de los átomos da como resultado un mejor grado de cristalinidad, que impacta en un tamaño de cristalito más grande. Mientras que el valor de $\text{FWHM}_{\text{muestra}}$ obtenido para la película de 5 minutos es de 0.055 ° y con un tamaño de cristalito aproximado de 147 nm, para la película obtenida con un tiempo de depósito de 13 minutos tenemos un valor de $\text{FWHM}_{\text{muestra}}$ más bajo, 0.015, pero un tamaño de cristalito más grande, aproximadamente 543 nm.

El patrón de difracción de las muestras depositadas en atmósfera de nitrógeno también muestra una preferencia por la dirección (111) pero sin llegar a ser tan dominante como en las muestras obtenidas en atmósfera de hidrógeno. Esta coexistencia de las tres direcciones genera una tensión entre los bordes de los dominios cristalinos, lo que provoca un desplazamiento de los picos de difracción. En el caso del pico de difracción con orientación (111), se observa un pequeño desplazamiento hacia la izquierda. El ensanchamiento probablemente se deba a impurezas, como se demostró con los resultados de EDS y el valor del tamaño de cristalito, que es menor en las películas obtenidas en atmósfera de nitrógeno. Este tamaño de cristalito; de aproximadamente 24 nm (5 minutos) y 67 nm (13 minutos), afecta directamente al grado de cristalinidad, siendo 0.329° y 0.121°, respectivamente.

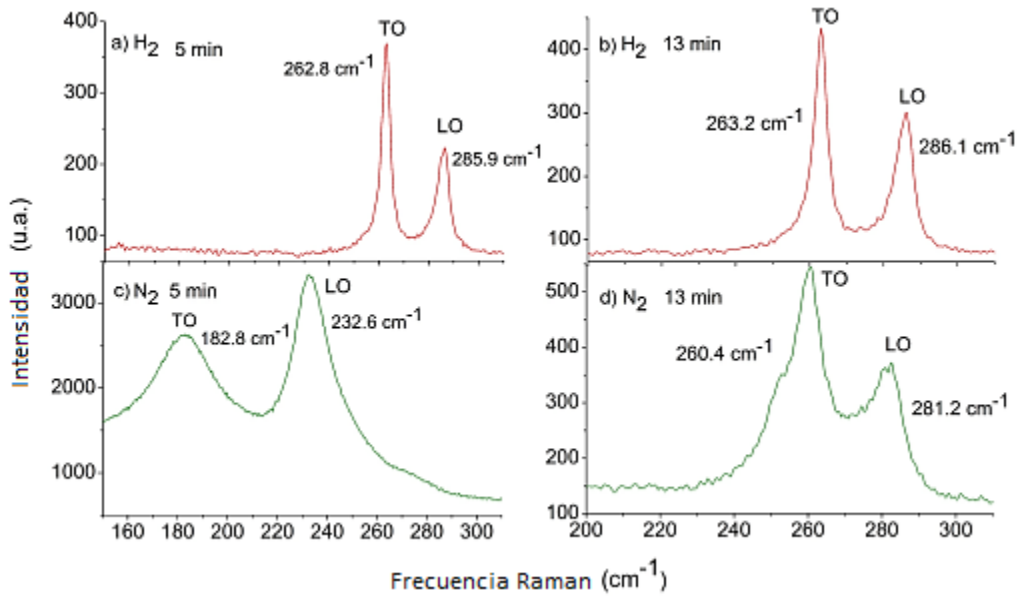


Figura 3.7 Espectros Raman de películas de GaAs depositadas por CSVT

Se infirió que debido a defectos, impurezas y microtensiones, no se observó fotoluminiscencia.

i. micro-Raman

La literatura reporta que para una estructura zinc-blenda como la del GaAs, los modos vibracionales TO y LO dependen de la orientación del cristalito y la geometría de dispersión [72]. Si la geometría utilizada es la dispersión inversa; la orientación (001) del cristalito sólo permite el modo LO, mientras que el modo TO está prohibido. En la orientación (110) sólo aparece el modo TO, mientras que la contribución de los fonones TO y LO aparecen en la orientación (111). Según estas afirmaciones y con los resultados obtenidos de los rayos X, es evidente que obtendríamos el fonón TO y el fonón LO dada la orientación preferencial (111) para las muestras depositadas en atmósfera de hidrógeno como en atmósfera de nitrógeno.

La Figura 3.7 muestra los espectros Raman típicos, registrados a temperatura ambiente en condiciones no resonantes. Las mediciones se realizaron con un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon, modelo LabRam-HR con un láser He-Ne a 632.8 nm. La luz se enfocó a un diámetro de 6 mm sobre la muestra usando una amplificación X50. La potencia del láser utilizado en estas mediciones fue de 0,5 mW. Para las películas de GaAs depositadas en atmósfera de hidrógeno (representada por una línea roja continua), el espectro raman está dominado por

dos picos característicos del GaAs, ubicados alrededor de 263 y 286 cm^{-1} . Estos modos muestran cambios apreciables en comparación con los modos en bulto del GaAs (269 y 292 cm^{-1} para el TO y LO, respectivamente [73], [74]).

El valor del FWHM calculado de las películas depositadas (5 y 13 minutos) en una atmósfera de hidrógeno es muy cercano, y no ayuda a concluir cuál de estas películas presenta un mejor grado de cristalinidad. El desplazamiento del pico entre ambas películas también es muy pequeño. En el caso de las muestras depositadas en una atmósfera de nitrógeno (representada por una línea verde continua), se observa un desplazamiento mayor y un ensanchamiento de los picos. Esto no solo se atribuye a la tensión de rotura post-depósito, sino también a las impurezas introducidas (nitrógeno y oxígeno) como lo demuestran los resultados de EDS. Estas impurezas incrementan el desajuste de red existente de las constantes de red entre sustrato-película [75].

Para la muestra de 13 minutos, el modo TO se ubica aproximadamente en 260 cm^{-1} y el modo LO aproximadamente en 281 cm^{-1} , un desplazamiento significativo. El pico observado a 260 cm^{-1} presenta un hombro, característica atribuida a la vibración As-As [76]. Se observa algo interesante en la película que se obtuvo con un tiempo de depósito de 5 minutos, el desplazamiento de ambos modos vibracionales es muy grande. Inferimos que este comportamiento se debe al hecho de que durante los primeros minutos se crean macrotensiones y el desajuste entre las constantes de red resulta desproporcionada. Todo esto debido a que con N_2 se genera una cantidad menor de compuestos volátiles, lo que se traduce en un depósito lento. A medida que transcurre el tiempo, se realiza un reordenamiento de los átomos in situ. Esto se nota en la evolución del espectro de la película de 5 minutos a la de 13 minutos. También se puede corroborar con los resultados de EDS, donde se observa que la cantidad de impurezas (nitrógeno y oxígeno) disminuye con el tiempo.

Capítulo IV

Obtención de películas de GaN mediante nitruración con amoníaco

4.1 Desarrollo experimental

4.1.1 Generalidades

El reactor CVD cerrado herméticamente donde se llevó a cabo el proceso de nitruración de películas de GaAs también es de fabricación propia. Conserva similitudes con el reactor donde se depositaron las películas de GaAs; opera a presión atmosférica, un tubo de cuarzo como cámara de reacción y un sistema de vacío para extraer los elementos presentes dentro del reactor antes de cada proceso.

Este sistema puede manejar hasta cuatro gases distintos; en este caso, sólo utilizamos H_2 y NH_3 . Si bien el NH_3 no es inflamable, es sumamente irritante y dañino, por lo que es necesario evitar cualquier fuga y tener un control en la cantidad de gas que se introduce al reactor. Por estas razones, se usaron controladores de flujo de masa (CFM) marca UNIT, los cuales permiten el control de la cantidad de gas que entra al reactor. Cada CFM tiene un valor de flujo máximo que puede controlar y, dependiendo de este valor, uno puede programar el porcentaje de gas que se requiere. El porcentaje de gas que se requiere, es manipulado por un sistema de control digital marca UNIT modelo DX-5, el cual controla flujos de gas distintos; ya sea de manera independiente o al mismo tiempo, ver Figura 4.1. El reactor también cuenta con una campana de extracción que protege al operador contra la exposición de vapores o gases.



a) Controlador de flujo de masas

b) Sistema de control digital para los controladores de flujo de masas

Figura 4.1 Componentes físicos a cargo de controlar la cantidad de gas que entra al reactor.

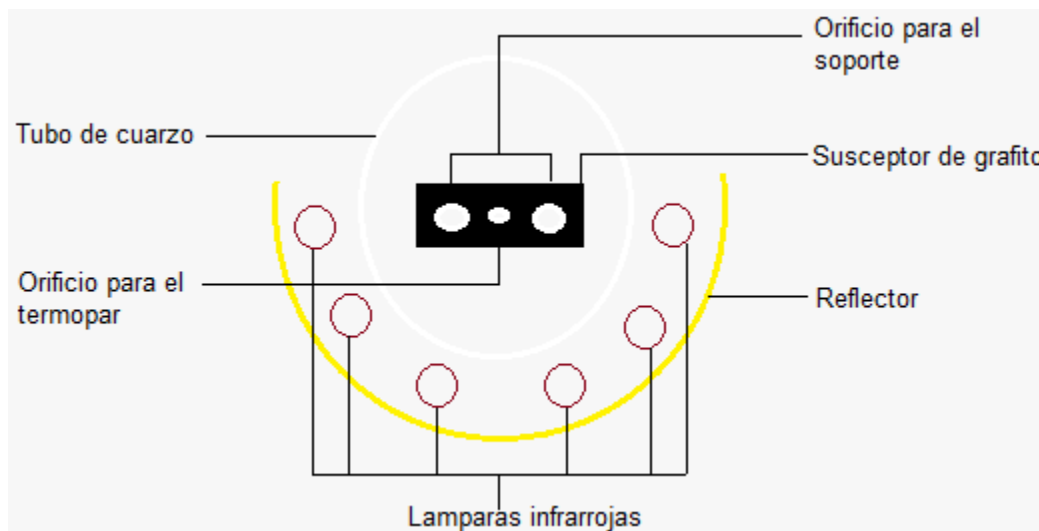


Figura 4.2 Esquema de la vista lateral del reactor utilizado para llevar a cabo el proceso de nitruración.

El sistema de calentamiento funciona a partir de 6 lámparas infrarrojas marca Dr. Fischer modelo 13568U, ubicadas en la parte externa inferior del reactor en forma de semicírculo, ver Figura 4.2. Estas lámparas se utilizan como fuente de calor debido a que el susceptor de grafito es térmicamente sensible a la radiación infrarroja. El susceptor está recubierto de carburo de silicio, el cual es un material extremadamente duro y térmicamente estable para evitar reacción alguna con los gases presentes en el reactor.

La forma de calentar las muestras es mediante la transmisión de calor proporcionado por el susceptor, utilizado también como porta-muestras. Para alcanzar la temperatura de una forma rápida, se utiliza también un concentrador de calor, el cual consiste de un trozo de cuarzo con un recubrimiento de oro colocado por debajo de las lámparas. Este concentrador evita la dispersión de la radiación enfocándola hacia el porta-muestra.

4.1.2 Caracterización térmica del susceptor

El arreglo contiene un controlador de temperatura comercial marca EUROTHERM modelo 2208e programado para realizar un control proporcional integro-derivativo (PID). Este controlador produce una señal que acciona la parte de potencia, también comercial marca EUROTHERM modelo 7100A la cual enciende las lámparas infrarrojas. El sensor de temperatura consta de un termopar tipo K que mide la temperatura interna del susceptor de grafito.

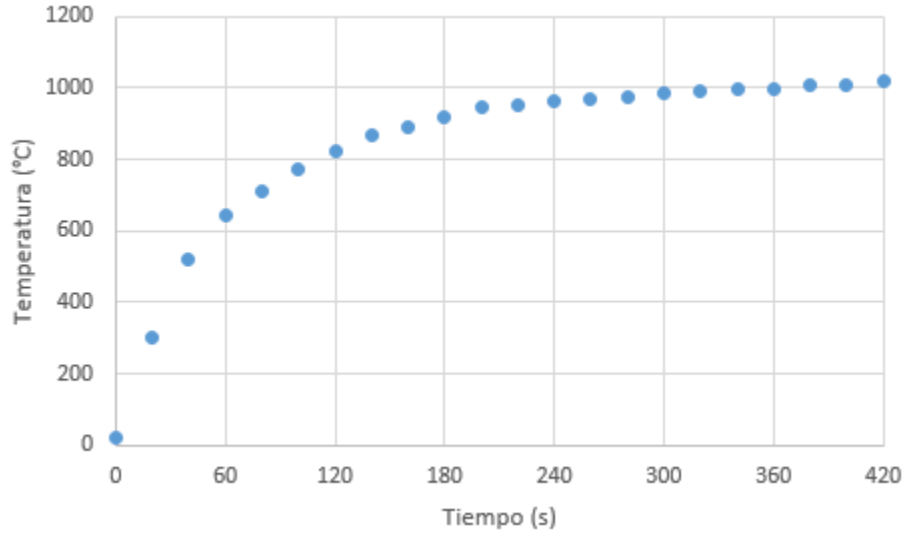


Figura 4.3 Curva característica del sistema de tiempo vs temperatura.

En la Figura 4.3 se muestra la curva característica del sistema de tiempo vs temperatura. Con las 6 lámparas en funcionamiento la temperatura máxima que se alcanza está por arriba de 1000 °C.

4.1.3 Obtención de películas de GaN

Debido a que las películas de GaAs obtenidas en atmósfera de H₂, presentaron una mejor calidad cristalina y una morfología superficial más uniforme y homogénea, se seleccionaron para ser utilizadas como fuentes de galio en el proceso de nitruración. Para mayor facilidad, se nombró a las películas de GaAs de un tiempo de 5 y 13 minutos como S1 y S2, respectivamente.

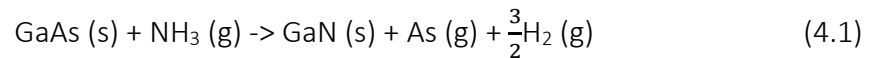
El primer paso fue colocar las películas de GaAs sobre el receptor de grafito. Posteriormente, el reactor fue cerrado herméticamente y purgado en 3 ocasiones. El proceso de nitruración se llevó a cabo usando un flujo combinado de H₂ y NH₃. El gas H₂ utilizado fue de grado cromatográfico y suministrado por INFRA, mientras que el gas NH₃ fue suministrado por PRAXAIR. El proceso se realizó a presión atmosférica. La razón de flujo entre H₂ y NH₃ fue de 10:1, el cual fue manejado por el sistema de control digital.

Para llevar a cabo el proceso de nitruración se siguieron los siguientes pasos:

- Con la ayuda del control de temperatura, se calentó la muestra a una temperatura relativamente baja (300 °C); esto durante 3 minutos con un flujo continuo de H₂ de 2000 cm³ min⁻¹.
- Para el segundo paso, la temperatura se aumenta a 550 ° C usando un flujo continuo de NH₃ de 200 cm³min⁻¹ en combinación con el flujo de H₂.

Estos pasos de temperatura son parte de un proceso térmico para evitar daños a las películas de GaAs; ya que al no realizarlos, las películas se despegaban del sustrato o se generaban múltiples fracturas. Esto tiene lugar cuando se llega a la temperatura de 900°C directamente.

- El último paso fue incrementar la temperatura a 900 °C, y es aquí donde se lleva a cabo el proceso de nitruración. Este proceso se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez terminado el proceso, se apagan las lámparas, se detienen los flujos y se purga el reactor 2 veces. Se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente para sacar la muestra. A continuación se muestran los resultados al llevar a cabo el proceso de nitruración mediante amoníaco utilizando películas de GaAs obtenidas por la técnica CSVT.

4.2 Resultados y discusión

Para entender la cinética del proceso, se realizaron una serie de procesos de nitruración usando tiempos de 10, 20 y 30 minutos, con el objetivo de encontrar el tiempo de nitruración óptimo para obtener películas de GaN. En estos procesos se usó como referencia S1. Habiendo encontrado el tiempo de nitruración óptimo, se nitruró S2 y se comparó con S1. El objetivo fue observar el proceso de nitruración en una película de GaAs con mayor espesor.

Cinética del proceso de nitruración

La influencia al incrementar el tiempo de nitruración fue analizada mediante XRD, SEM y EDS. Como referencia se tomó S1 (película de GaAs obtenida en una atmósfera de hidrogeno con un tiempo de depósito de 5 minutos).

4.2.1 Propiedades estructurales de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo

Con la intención de comparar los patrones de difracción obtenidos con el difractograma de S1 sin nitrurar, se graficó en un rango 2 theta de 20° a 60°. La Figura 4.4 muestra cuatro patrones de difracción que corresponden a S1 y S1 nitrurado durante 10, 20 y 30 minutos. Se denotaron como S1₁₀, S1₂₀ y S1₃₀, respectivamente. Se observa que conforme se incrementa el tiempo de nitruración, los picos correspondientes a GaAs pierden intensidad, hasta desaparecer por completo en el tiempo máximo de nitruración establecido. De igual manera, comienzan a presentarse picos de difracción de GaN conforme se aumenta el tiempo de nitruración. Para S1₁₀, la intensidad del pico de GaAs localizado en 27.29° decrece aproximadamente un 98%. En este tiempo de nitruración se observan picos de difracción del GaN ubicados en 34.49° y 57.82°.

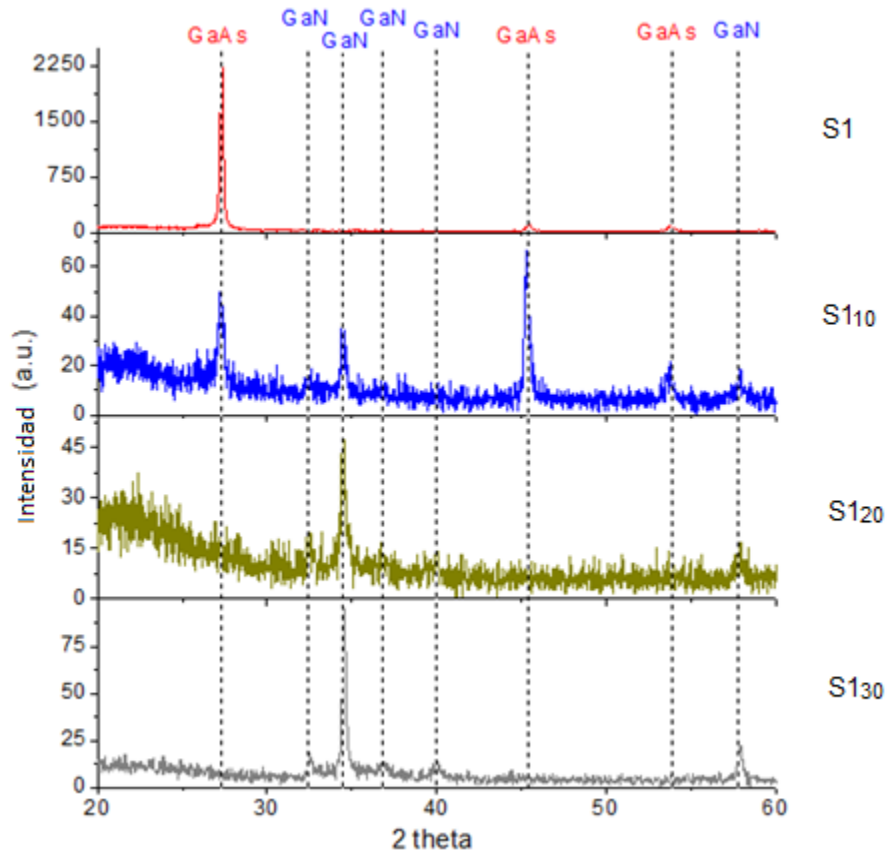


Figura 4.4 Patrones de difracción correspondientes a S1 y S1 nitrurado durante 10, 20 y 30 min.

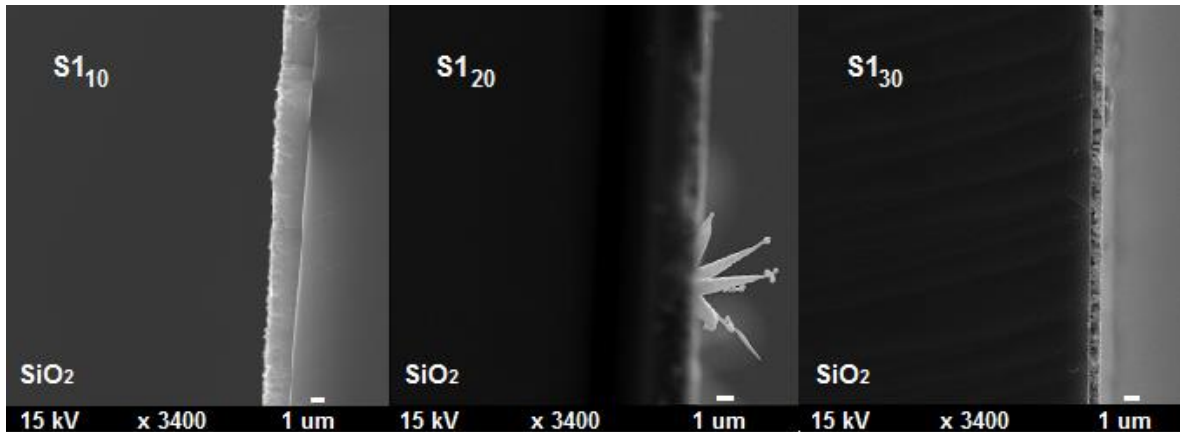


Figura 4.5 Micrografías SEM de la sección transversal de S1 nitrurado durante 10, 20 y 30 minutos.

Para S1₂₀, ya no se presentan los tres picos de difracción correspondientes al GaAs, y se presenta un pico en 32.48°, que corresponde a GaN; además aumenta la intensidad del pico en 34.49° en comparación con S1₁₀. Para S1₃₀, se muestra un difractograma más definido. Esto permitió observar un pico en 36.70° y otro en 40.01°. Y se incrementó nuevamente la intensidad del pico localizado en 34.49°.

4.2.2 Morfología de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo (sección transversal)

La morfología de la sección transversal de las películas S1 nitruradas a 900 °C a diferentes tiempos se observan en la Figura 4.5. La amplificación de las tres muestras es de x3400. Para S1₁₀ se nota una película compacta y con una superficie uniforme. Para S1₂₀, la película ya no se observa tan compacta y presenta clusters sobre la superficie. Estos clusters son debido a que la evaporación de los átomos de As no es igual en toda la película, generando irregularidades en la superficie; en forma de ramificaciones. Para S1₃₀, el clúster toma forma de gota, estos 10 minutos adicionales permiten homogenizar la superficie y dar mayor estabilidad a la estructura, como se observó en los resultados de DRX.

4.2.3 Composición química de películas de GaAs nitruradas en función del tiempo

La Figura 4.6 muestra la composición química de las películas S1 nitruradas. Arsénico es representado por el color verde, Ga por el color azul y N por el color morado.

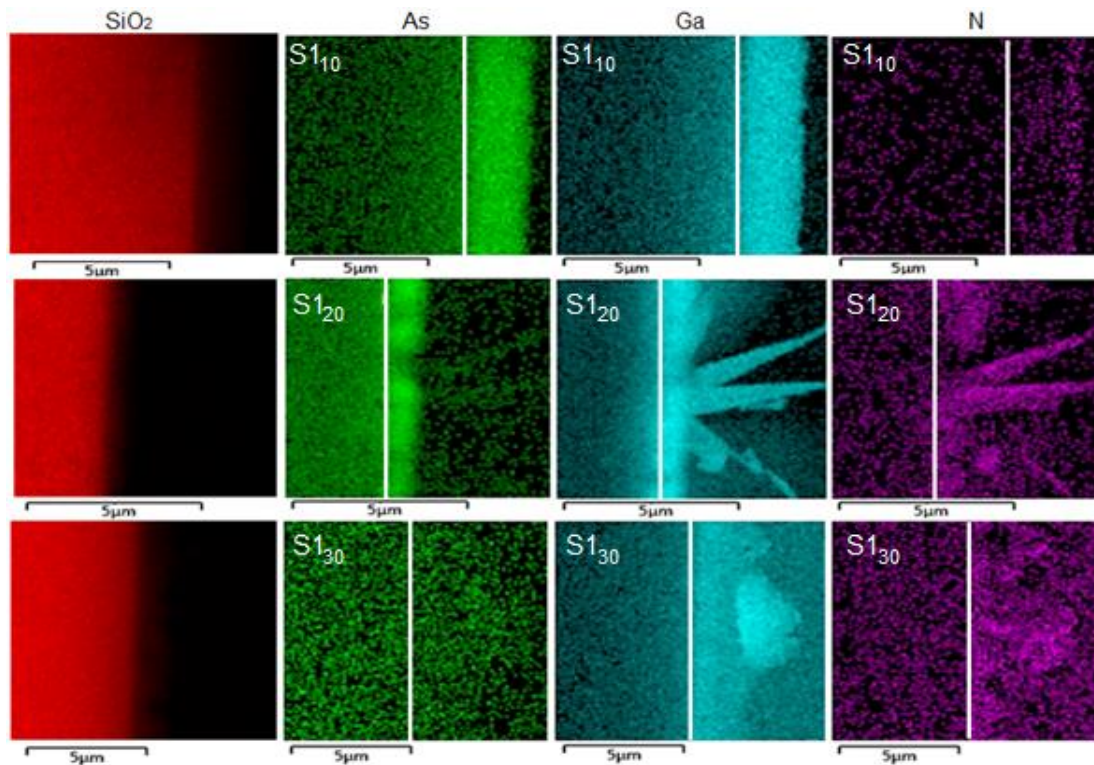


Figura 4.6. Mapas de composición química de las películas S1 nitruradas durante 10, 20 y 30 minutos.

Para S1₁₀ domina Ga y As, y átomos de N comienzan a incorporarse a la superficie. Aunque se observa una gran cantidad de As, en el difractograma correspondiente a esta muestra se observa que la intensidad de los picos de GaAs decrece drásticamente. Es posible que durante estos primeros 10 minutos se presenten múltiples enlaces rotos de GaAs, provocando la disminución de la intensidad.

Al mismo tiempo hay una competencia entre los átomos de N que quieren sustituir a los átomos de As y, los átomos de As que quieren abandonar la superficie de la película, dando como resultado la presencia de una gran cantidad de As. Para S1₂₀, la película es más delgada en comparación con S1₁₀; esto es debido a que los átomos de As se han evaporado casi por completo de la película, quedando mayormente Ga sobre la superficie, dando lugar a una mayor incorporación de átomos de N. Los clusters resultan estar compuestos de Ga y N. Para S1₃₀, la sustitución de átomos de As por átomos de N se observa más uniforme, lo que permite una película más compacta. También provoca que el clúster tome la forma de una gota debido a mayor incorporación de N. En el caso del As, la cantidad disminuye de forma considerable, comparándolo con S1₂₀.

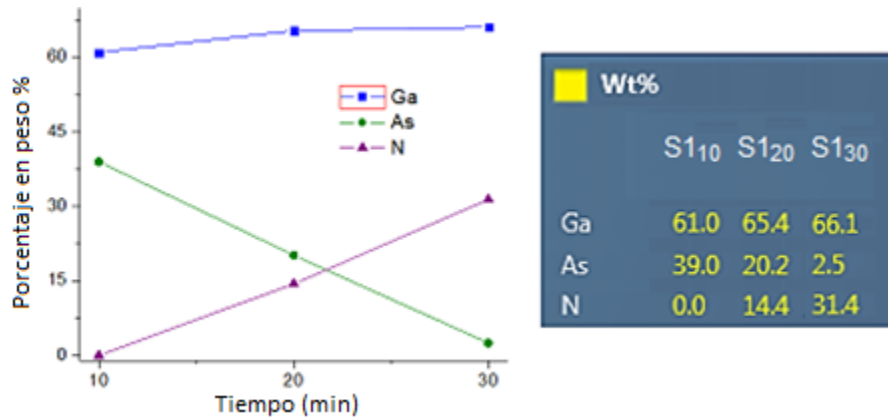


Figura 4.7 (Izquierda) Grafica tiempo vs porcentaje en peso (Wt%). (Derecha) Wt% de Ga, N y As para cada tiempo de nitruración.

La Figura 4.7 ilustra más claramente como el porcentaje en peso del As cambia conforme se incrementa el tiempo del proceso de nitruración. La cantidad de As (línea verde) decrece linealmente (39.0 Wt% - 20.2 Wt% - 2.5 Wt%, correspondiente a S1₁₀, S1₂₀ y S1₃₀, respectivamente). Caso contrario, la cantidad de N (línea morada) se incrementa (0 Wt% - 14.4 Wt% - 31.4 Wt%, correspondiente a S1₁₀, S1₂₀ y S1₃₀, respectivamente).

Para diferentes tiempos de nitruración, el Wt% de Galio no varía considerablemente (61.0 Wt% - 65.4 Wt% - 66.1 Wt%, correspondiente a S1₁₀, S1₂₀ y S1₃₀, respectivamente). Para S1₁₀ indica 61.0 Wt% de Ga y 39.0 Wt% de As. No hay rastro de la presencia de N. Para S1₂₀, resalta la incorporación de N (14.4 Wt%), mientras disminuye la cantidad de As (20.2 Wt%). Ga mantiene un valor similar (65.4 Wt%). Para S1₃₀, la cantidad de As cae drásticamente a 2.5 Wt%.

Para el caso de N, se duplica la cantidad y su valor de Wt% pasa a ser de 31.4. Basado en estos resultados, se determinó que con 30 min de tiempo de nitruración, se obtiene la mejor película de GaN. Habiendo observado la cinética del proceso en S1 (película de GaAs crecida durante 5 min). El siguiente paso fue nitrurar S2 (película de GaAs crecida durante 13 min) y compararlo con S1, para observar que efecto tiene nitrurar películas de GaAs de diferente espesor.

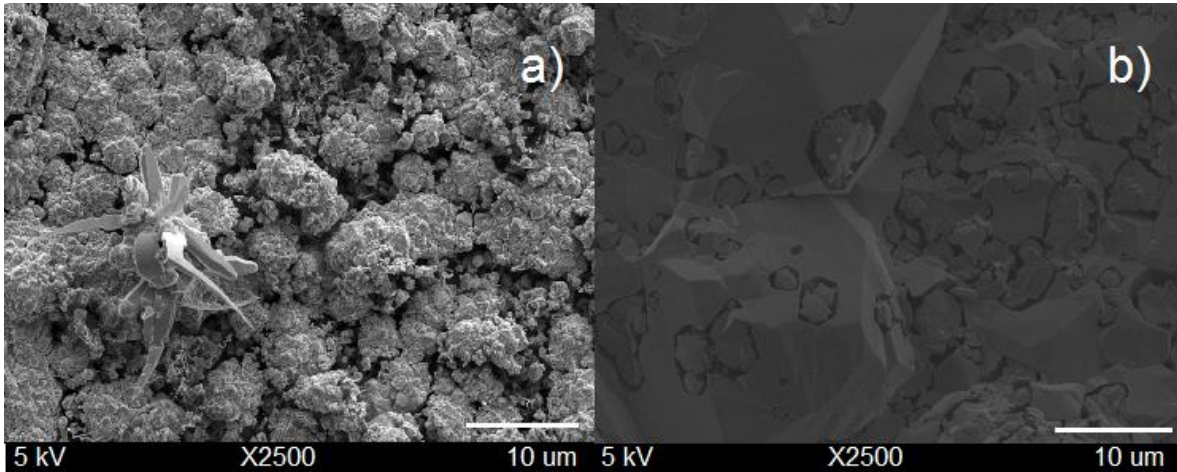


Figura 4.8. Micrografías SEM de la superficie de las películas de GaN. a) GaN correspondiente a S_1 . b) GaN correspondiente a S_2 .

Películas de GaN obtenidas a partir de películas de GaAs de diferente espesor

El objetivo es estudiar la influencia del espesor de las películas de GaAs al ser nitruradas bajo las mismas condiciones. Se analizó mediante SEM, EDS, XRD y micro-Raman. La película de GaAs S_1 , crecida durante 5 min y, la película de GaAs S_2 crecida durante 13 min, se nitruraron durante 30 min a una temperatura de 900 °C. A las películas de GaN obtenidas se nombraron como GaN_{S_1} y GaN_{S_2} , respectivamente.

4.2.4 Morfología superficial de películas de GaN

La morfología superficial de ambas películas de GaN se muestra en las micrografías SEM de la Figura 4.8 a) y Figura 4.8 b), GaN_{S_1} y GaN_{S_2} , respectivamente. La amplificación para ambas micrografías es de x2500. Antes de pasar por el proceso de nitruración, las películas de GaAs S_1 y S_2 , presentaban una superficie plana y casi homogénea.

Para la muestra GaN_{S_1} , sufre un cambio en su morfología, pasando a una superficie granular. Posiblemente, durante el proceso de nitruración, las películas de GaAs más externas sufran un deterioro debido a las rupturas de los enlaces, dejando expuestas las primeras capas, las cuales presentan una morfología poco uniforme.

Este cambio en la morfología superficial no sucede en GaN_{S_2} . Quizás, debido a que S_2 fue depositada durante 13 min (S_1 durante 5 min), este tiempo adicional permitió un

reordenamiento de los átomos, dando mayor estabilidad a la estructura y el depósito de más capas de GaAs con mejor calidad cristalina que las anteriores. Esto quizá ayude a que durante la evaporación de As la superficie no quede tan irregular y por lo tanto la morfología no cambie.

4.2.5 Composición química de películas de GaN

El espectro EDS se realizó en diferentes regiones de la superficie de la película de GaN, tanto de GaN_{S1} y GaN_{S2}, ver Tabla 4.1. Los valores están dados en porcentaje atómico (at%). Se observó una relación casi estequiométrica entre Ga y N, (en promedio 51 at% y 49 at%, respectivamente). La diferencia entre GaN_{S1} y GaN_{S2} es mínima. Ga (50.56 at% – 50.95 at%) y N (49.44 at% – 49.05 at%).

Tabla 4.1 Porcentaje atómico (at%) de las películas GaN_{S1} y GaN_{S2}.

Muestra	at %	
	Ga	N
GaN _{S1}	50.56	49.44
GaN _{S2}	50.95	49.05

4.2.6 Propiedades estructurales de películas de GaN

i. XRD

Los patrones de difracción de GaN_{S1} y GaN_{S2} se presentan en la Fig. 4.9. Los difractogramas fueron obtenidos con una radiación CuK α y una longitud de onda de 1.54 Å. En ambas películas de GaN se observan seis picos correspondientes a GaN, dos de éstos están relacionados sólo con la fase hexagonal tipo Wurtzita (PDF 04-013-1733) ubicados en 32.48° (100) y 36.70° (101). Un pico localizado en 40.02° (200) corresponde a la fase cúbica tipo zinc-blenda del GaN (PDF 00-052-0871). Sin embargo, los tres picos restantes están relacionados con ambas fases. Se encuentran en 34.49 °, 57.82 ° and 69.12 °; con orientaciones (002), (110) y (200) para tipo Wurtzita; mientras que (111), (220) y (311) para la fase cúbica.

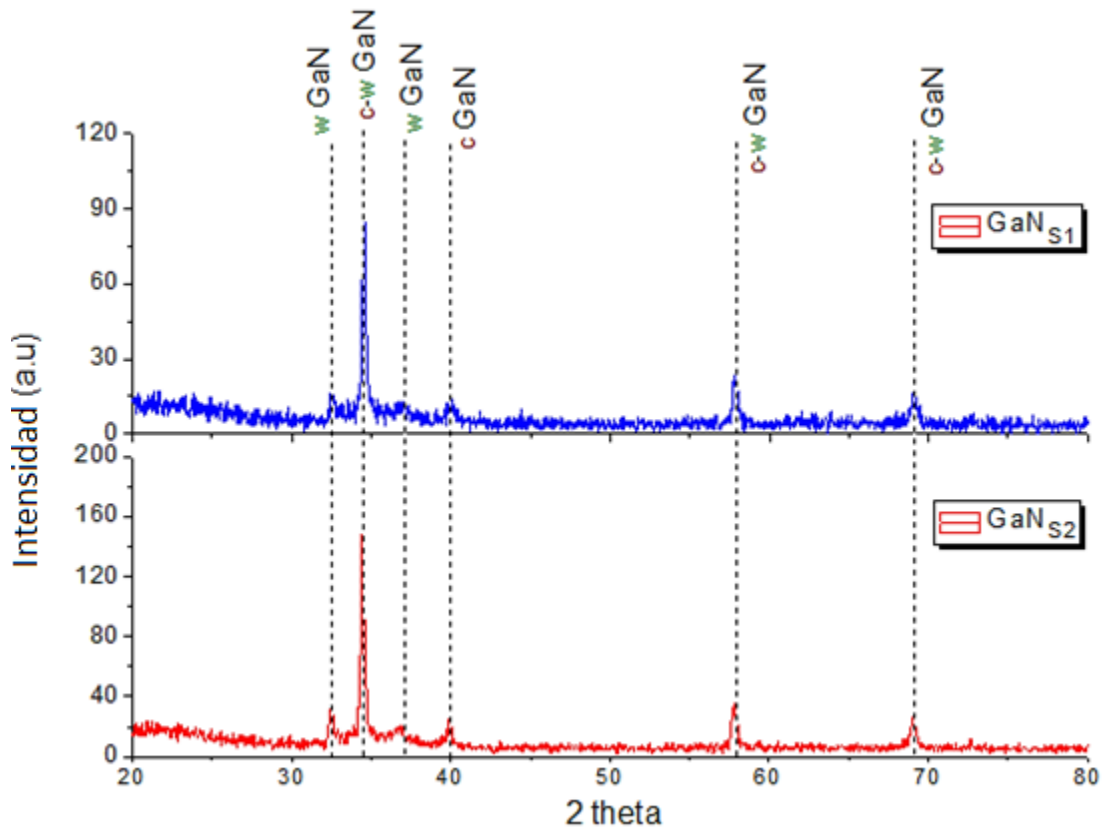


Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos-X de GaN_{S1} y GaN_{S2}. Los picos marcados como c-GaN corresponden a la fase cúbica de GaN. w-GaN a la fase hexagonal tipo Wurtzita. Los picos marcados con c-w GaN, corresponden a ambas fases.

En el difractograma de GaN_{S2} se observan picos de difracción más intensos y mejor definidos que en GaN_{S1}. El pico más intenso resulta ser el que se encuentra en 34.49°. Dada la mezcla de fases, se recurrió al coeficiente de orientación (*CO*) para conocer la orientación preferencial y darnos una idea sobre qué fase dominaba. Los *CO* fueron determinados para todos los picos y para ambas películas, GaN_{S1} and GaN_{S2}.

El $CO_{(hkl)}$ [77], [78], fue determinado como la razón entre la intensidad $I_{(hkl)}$ del pico (hkl) correspondiente al establecido en el PDF (Powder Diffraction File) del material e $I_{M(hkl)}$; que es la intensidad del pico de difracción (hkl) obtenido de la muestra. n es el número de picos en el patrón de difracción obtenido, ver ecuación (4.2).

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{M(hkl)}}{1/n \sum_i^n (I_{(hkl)}/I_{M(hkl)})} \quad (4.2)$$

De acuerdo con este método, un valor de CO mayor a 1 indica una orientación preferencial en esa orientación. Se calculó el valor de CO para ambas fases, ver Tabla 4.2. Para los picos de difracción ubicados en 32.48° y 36.70°, se determinó el CO solo para la fase hexagonal, ya que son picos que corresponden sólo a esa fase. De igual forma para el pico en 40.01° el valor de CO sólo se obtuvo para la fase cúbica. Para los picos ubicados en 34.49°, 57.82° y 69.12° se calcularon los valores de CO para ambas fases.

Tabla 4.2 Coeficiente de orientación

<i>2 theta</i>	<i>Wurtzita</i>	<i>GaN_{S1}</i> <i>Wurtzita</i>	<i>GaN_{S2}</i> <i>Wurtzita</i>	<i>Cubica</i>	<i>GaN_{S1}</i> <i>Cúbica</i>	<i>GaN_{S2}</i> <i>Cúbica</i>
32.48°	CO ₍₁₀₀₎	1.150	0.880	-----	-----	-----
34.49°	CO₍₀₀₂₎	0.164	0.141	CO₍₁₁₁₎	0.882	0.764
36.70°	CO ₍₁₀₁₎	2.832	3.133	-----	-----	-----
40.01°	-----	-----	-----	CO ₍₂₀₀₎	1.141	1.051
57.82°	CO₍₁₁₀₎	0.418	0.440	CO₍₂₂₀₎	1.047	1.173
69.12°	CO₍₂₂₀₎	0.435	0.402	CO₍₃₁₁₎	0.998	1.009

Los CO para la fase hexagonal señalan una orientación preferencial en la orientación (101) para el pico de difracción localizado en 36.70°, con valores de 2.832 y 3.133, para GaN_{S1} y GaN_{S2}, respectivamente. Aunque para GaN_{S1} el CO en 32.48° también es mayor que 1 (CO = 1.150), sobresale el valor de CO del pico en 36.70°. Para la fase cúbica se observa un valor de CO mayor a 1, muy similar para los picos en 40.01° (200), 57.82° (220) y 69.12° (311) en ambas películas de GaN. Para GaN_{S1}, la orientación preferencial es la dirección (200) en 40.01°. Para GaN_{S2} el pico en 57.82° (220) el valor del CO es mayor con 1.173. En los picos de difracción que pertenecen a ambas fases, se observó un valor del CO mayor en los tres picos para la fase cúbica en ambas películas de GaN. Para el pico en 69.12° y 57.82° domina

completamente la fase cubica, con valores de CO en su mayoría mayores a 1. Mientras que para el pico más intenso ubicado en 34.49° , ningún valor de CO supera el valor de 1 (0.15 para la fase hexagonal en promedio de ambas muestras y, es de 0.82 para la fase cúbica en promedio de ambas muestras). El valor de CO de la fase cúbica es más cercano a la unidad. Por lo tanto, con estos resultados se determinó que aunque ambas fases coexisten, la fase cúbica domina sobre la fase hexagonal.

ii. micro-Raman

La Figura 4.10 muestra los espectros Raman que fueron obtenidos a temperatura ambiente bajo condiciones no resonantes. Las mediciones fueron hechas con un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon, modelo LabRam-HR con un láser de Ar^+ a 473 nm . La luz fue enfocada a un diámetro de 6 mm y una amplificación de $\times 50$. La potencia usada para estas mediciones fue de 0.5 mW . En ambos espectros, dominan dos picos ubicados en 570 cm^{-1} y 721 cm^{-1} para la película de GaN_{S1} y 572 cm^{-1} y 731 cm^{-1} para GaN_{S2} , valores cercanos a los reportados en la literatura para GaN que corresponden al modo óptico transversal (TO) y al modo óptico longitudinal (LO). Los modos vibracionales de ambas películas de GaN presentan un desplazamiento en comparación con los modos del GaN en bulto (564 cm^{-1} y 720 cm^{-1}) para TO y LO [79], [80], respectivamente.

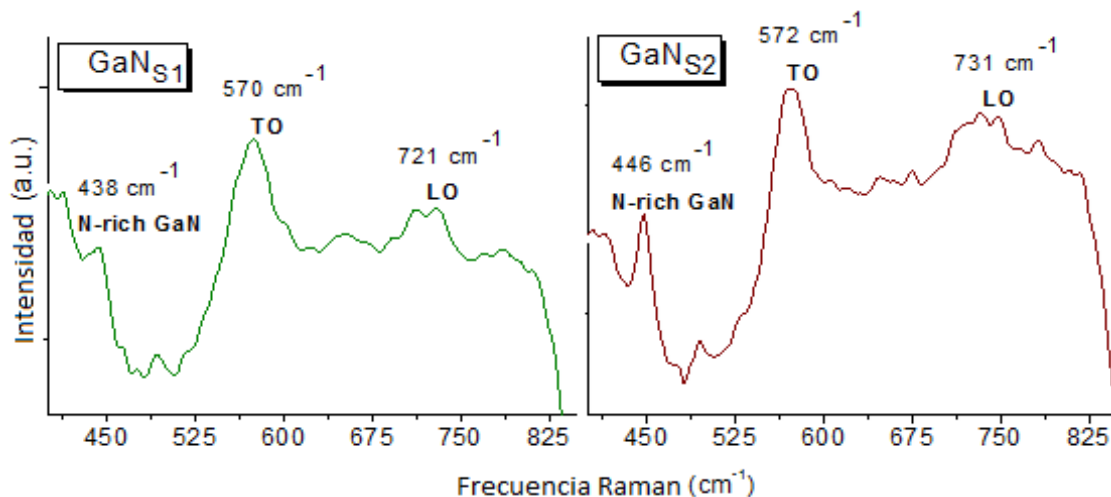


Figura 4.10 Espectros Raman de las películas de GaN.

Esto debido a la presencia de defectos o desorden en la estructura, causada durante la sustitución de átomos de As por átomos de N. Además, provocan que los picos presenten un ensanchamiento considerable. Un pico interesante se observa en 438 cm^{-1} para GaN_{S1} y 446 cm^{-1} para GaN_{S2} , el cual puede estar relacionado con un modo vibracional que se ha reportado a 418 cm^{-1} [81], [82]. Este modo se ha observado principalmente en GaN tipo Wurtzita [80] y en películas de GaN desordenadas crecidas epitaxialmente [83], [84] y, es atribuida a enlaces de Ga-N ricos en N y a defectos fuertes en las películas de GaN.

Conclusiones

Se depositaron películas de GaAs en dos diferentes atmosferas gaseosas (N_2 y H_2), mediante la técnica CSVT, utilizando como sistema de calentamiento un filamento de tungsteno.

La atmosfera gaseosa no sólo modifica la morfología, sino también el tamaño de cristal y la estequiometría de las películas de GaAs.

Se utilizaron las películas de GaAs obtenidas en una atmósfera de H_2 como fuentes de Ga en el proceso de nitruración; debido a que presentan una morfología más uniforme y homogénea; además, de un mayor grado de cristalinidad.

Se obtuvieron películas de GaN por medio del proceso de nitruración, que consistió en exponer las películas de GaAs a un ambiente de amoníaco y una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Conforme se incrementó el tiempo de nitruración, dejaron de presentarse los picos de difracción correspondientes al GaAs. Con un tiempo de 30 min, se presentaron picos de difracción más definidos y que sólo corresponden al GaN.

El proceso de nitruración puede llevarse a cabo a diferentes tiempos, pero con un tiempo de 30 min se nitrura por completo una película de GaAs de aproximadamente $2.5\ \mu$ de espesor.

Se observó una morfología superficial más uniforme, al utilizar una película de GaAs de mayor espesor en el proceso de nitruración.

Los resultados de éste trabajo, muestran la posibilidad de obtener varias películas de GaN a partir de una única oblea de GaAs; lo que permite una reducción de costos y que potencialmente podría tener un gran impacto en la fabricación de dispositivos.

Referencias

- [1] S. Strite, H. Morkoc, "GaN, AlN, and InN: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 10, no. 4, p. 1237, Jul. 1992.
- [2] P. Gibart, "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth," *Reports Prog. Phys.*, vol. 67, no. 5, p. 667, Apr. 2004.
- [3] A. Di Carlo, "Tuning optical properties of GaN-based nanostructures by charge screening," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 183, no. 1, pp. 81–85, Jan. 2001.
- [4] Y. Arakawa, "Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 8, no. 4, pp. 823–832, Jul. 2002.
- [5] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1363–1398, Aug. 1994.
- [6] J. Posthill and R. F. Davis, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy," *Artic. J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film.*, 1989.
- [7] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka, and S. Minagawa, "Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 7, pp. 3487–3491, Apr. 1996.
- [8] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, and A. Hashimoto, "Nitridation effects of substrate surface on the metalorganic chemical vapor deposition growth of InN on Si and α -Al₂O₃ substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 137, no. 3–4, pp. 415–420, Apr. 1994.
- [9] H. Kawakami, K. Sakurai, K. Tsubouchi, and N. Mikoshiba, "Epitaxial Growth of AlN Film with an Initial-Nitriding Layer on α -Al₂O₃ Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. Part 2, No. 2, pp. L161–L163, Feb. 1988.
- [10] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, "Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. Part 2, No. 12, pp. L945–L948, Dec. 1986.

- [11] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino, "Substrate Nitridation Effects on GaN Grown on GaAs Substrates by Molecular Beam Epitaxy Using RF-Radical Nitrogen Source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. Part 1, No. 1B, pp. 688–693, Jan. 1994.
- [12] L. Stock and W. Richter, "Vertical versus horizontal reactor: An optical study of the gas phase in a MOCVD reactor," *J. Cryst. Growth*, vol. 77, no. 1–3, pp. 144–150, 1986.
- [13] F. S. Ramírez-González *et al.*, "Fabrication of GaN_(1-x)As_x, Zinc-Blende, or Wurtzite GaN Depending on GaAs Nitridation Temperature in a CVD System," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 53, no. 8, p. 1800042, Aug. 2018.
- [14] F. S. Ramírez-González *et al.*, "Self-Induced Nucleation Growth of GaN Columns by Chemical Vapor Deposition," *Phys. status solidi*, vol. 215, no. 7, p. 1700791, Apr. 2018.
- [15] N. Anderson, D.A.; Apsley, "The Hall effect in III-V semiconductor assessment. Semiconductor Science and Technology," 1989.
- [16] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 12 A, pp. L2112–L2114, 1989.
- [17] T. . Angerer, H.; Brunner, D.; Freudenberg, F.; Ambacher, O.; Stutzmann, M.; Höppler, R.; Metzger and H. J. Bom, E.; Dollinger, G.; Bergmaier, A.; Karsch, S.; and Kómer, "Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial Al_xGa_{1-x}N films," *Am. Inst. Phys.*, vol. 71, pp. 1504 – 1507, 1997.
- [18] M. C. Johnson, W. C.; Parson, J. B.; Crew, "Nitrogen compounds of gallium," *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 10, pp. 2651–2654, 1931.
- [19] R. J. H. Hahn, "Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 239, no. 3, pp. 282–287, 1938.
- [20] H. K. H. G. Grimmeiss, "Über die Kantenemission und andere Emissionen des GaN,"

Z. Naturforschg, no. 14a, pp. 264–271, 1959.

- [21] J. J. T. H. P. Maruska, “The preparation and properties of vapordeposited single-crystalline GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, no. 10, 1969.
- [22] and J. B. J. Pankove, E. Miller, D. Richman, “Electroluminescence in GaN,” *J. Lumin.*, vol. 4, no. 1, pp. 63–66, 1971.
- [23] T. M. S. Nakamura, M. Senoh, “Highly P-typed Mg-doped GaN films grown with GaN buffer layers,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 10A, p. L1708, 1991.
- [24] J. H. Liu, L. Edgar, “Substrates for gallium nitride epitaxy,” 2002.
- [25] H. Qin, X. Luan, C. Feng, D. Yang, and G. Zhang, “materials Mechanical, Thermodynamic and Electronic Properties of Wurtzite and Zinc-Blende GaN Crystals.”
- [26] S. Porowski, “HIGH PRESSURE CRYSTALLIZATION OF III-V NITRIDES,” 1995.
- [27] T. Lei, K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas, “Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 7, pp. 4430–4437, 1993.
- [28] A. V. Davydov and T. J. Anderson, “III-V Nitride Materials and Processes III,” in *THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE Ga-N SYSTEM*, 1998, pp. 38–49.
- [29] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, and R. Schmid-Fetzer, “Thermodynamics and phase stability in the Ga-N system,” *J. Cryst. Growth*, vol. 256, no. 1–2, pp. 33–51, Aug. 2003.
- [30] M. P. A. Rinta-Mykky, P. Laukkanen, S. Lehtonen, S. Laaksonen, J. Dekker, A. Tukiainen, P. Uusimaa, “Plasma-assisted MBE growth of GaN on HVPE-GaN substrates,” *Phys. Status Solidi*, vol. 76, no. 1, pp. 465–468, 1999.
- [31] S. D. C. Abernathy, J. MacKenzie, “Growth of Group III nitrides by metalorganic molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 178, no. 1–2, pp. 74–86, 1997.
- [32] J. L. P. Nunez, “Spin phenomena in semiconductor quantum dots,” University of

Sheffield, 2012.

- [33] T. S. S. J. Hee Park, "Chemical Vapor Deposition," in *ASM International*, 2001.
- [34] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 57–170, 01-Jan-2003.
- [35] H. M. Manasevit, "The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 13–14, pp. 306–314, 1972.
- [36] S. A. O. and Z. H. Fong Kwong Yam, Li Li Low, "Gallium Nitride: An Overview of Structural Defects," Malaysia.
- [37] S. A. Kukushkin, A. V Osipov, V. N. Bessolov, B. K. Medvedev, V. K. Nevolin, and K. A. Tcarik, "SUBSTRATES FOR EPITAXY OF GALLIUM NITRIDE: NEW MATERIALS AND TECHNIQUES," 2008.
- [38] F. Jiang, J. Zhang, Q. Sun, and Z. Quan, "GaN LEDs on Si Substrate," Springer, Cham, 2019, pp. 133–170.
- [39] M. Fadhali, *Advanced Photonic Sciences*. Croacia, 2012.
- [40] G. E. Gottlieb and J. F. Corboy, "Epitaxial growth of GaAs using water vapor," *RCA Rev.*, vol. 24, no. 3, pp. 585–595, 1963.
- [41] G. Massé, J. M. Lacroix, and M. F. Lawrence, "Deep-level transient spectroscopy study of *n*-type GaAs epitaxial layers grown by close-spaced vapor transport," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 3, pp. 1126–1129, Feb. 1989.
- [42] A. Sagna, K. Djessas, C. Sene, K. Medjnoun, and S. E. Grillo, "Close spaced vapor transport deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films: Effect of iodine pressure," 2016.
- [43] J.-H. Park and T. S. Sudarshan, *Chemical vapor deposition*. ASM International, 2001.
- [44] A. J. Ritenour, J. W. Boucher, R. DeLancey, A. L. Greenaway, S. Aloni, and S. W. Boettcher, "Doping and electronic properties of GaAs grown by close-spaced vapor transport from powder sources for scalable III–V photovoltaics," *Energy Environ. Sci.*,

vol. 8, no. 1, pp. 278–285, Dec. 2015.

- [45] F. Silva-Andrade *et al.*, “Growth and Characterization of GaAs p-n Junctions Obtained by the CSVT Technique using Atomic Hydrogen,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 15, no. 17n19, pp. 752–755, Aug. 2001.
- [46] M. Hammadi, J. C. Bourgoïn, and H. Samic, “Mechanism of GaAs transport by water reaction application to the growth of thick epitaxial layers,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 10, no. 5/6, pp. 399–402, 1999.
- [47] S. J. Moss and A. Ledwith, *The Chemistry of the semiconductor industry*. Blackie, 1987.
- [48] G. C. Sun, M. Zazoui, N. Talbi, K. Khirouni, and J. C. Bourgoïn, “Mobility-lifetime product in epitaxial GaAs X-ray detectors,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 573, no. 1–2, pp. 228–231, Apr. 2007.
- [49] R. Kobayashi, K. Fujii, and F. Hasegawa, “Etching of GaAs by Atomic Hydrogen Generated by a Tungsten Filament,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. Part 2, No. 8B, pp. L1447–L1449, Aug. 1991.
- [50] M. Jung, K. Yong Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, and J. Wan Park, “Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 3–7, pp. 1235–1240, Mar. 2001.
- [51] ASM, “An Introduction to Nitriding,” in *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, ASM, Ed. USA, 2003, p. 13.
- [52] 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,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 175–176, pp. 436–441, May 2001.
- [53] J. S. Blakemore, “Semiconducting and other major properties of gallium arsenide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. R123–R181, Oct. 1982.
- [54] P. Weymer, “Nitriding involves enriching the surface of ferrous parts with nitrogen

via gas, salt bath, and plasma nitriding methods, resulting in a part having increased surface hardness, wear and corrosion resistance, and fatigue strength,” 2009.

- [55] C. N. Hinshelwood and R. E. Burk, “CLIII. - The thermal decomposition of ammonia upon various surfaces,” *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 127, no. 0, pp. 1105–1117, Jan. 1925.
- [56] A. H. White and W. Melville, “The decomposition of ammonia at high temperatures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 27, no. 4, pp. 373–386, Apr. 1905.
- [57] W. S. Jung, O. H. Han, and S. A. Chae, “Solid-state gallium NMR characterization of cubic gallium nitride prepared by the reaction of gallium arsenide with ammonia,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 2–3, pp. 199–202, Dec. 2006.
- [58] M. Drygas, M. M. Bucko, and J. F. Janik, “Nitridation of Bulk Monocrystalline and Powdered Microcrystalline Gallium Arsenide Towards Cubic Gallium Nitride Nanopowders,” *Curr. Nanosci.*, vol. 9, no. 2, pp. 173–182, Apr. 2013.
- [59] P. Hill, J. Lu, L. Haworth, D. I. Westwood, and J. E. Macdonald, “An XPS study of the effect of nitrogen exposure time and temperature on the GaAs(001) surface using atomic nitrogen,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 126–130, Jan. 1998.
- [60] A. Coyopol Solís, “Obtención y estudio de las propiedades ópticas y estructurales de películas de SiO_x obtenidas por la técnica HWCVD,” Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013.
- [61] R. W. (Robert W. Parry, H. Bassow, P. Merrill, and I. Prentice-Hall, *Chemistry, experimental foundations*. Prentice-Hall, 1987.
- [62] L. Wang, K. Han, and M. Tao, “Effect of Substrate Etching on Electrical Properties of Electrochemically Deposited CuO,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. D91, Feb. 2007.
- [63] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1971.
- [64] J. A. López *et al.*, “Morphological, compositional, structural, and optical properties of

- Si-nc embedded in SiO_x films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 604, Oct. 2012.
- [65] S. Kayali, G. Ponchak, and R. Shaw, "GaAs MMIC Reliability Assurance Guideline for Space Applications Preface," *JPL Publ.*, vol. 96–25, 1996.
- [66] C. Das, J. Begum, T. Begum, and S. Choudhury, "Effect of thickness on the optical properties of GaAs thin films," *J. Bangladesh Acad. Sci.*, vol. 37, no. 1, Jul. 2013.
- [67] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas, and J. F. Geisz, "Nitrogen-induced levels in GaAs_{1-x}N_x studied with resonant Raman scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 13687–13690, May 2000.
- [68] S.-H. Wei and A. Zunger, "Giant and Composition-Dependent Optical Bowing Coefficient in GaAsN Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 4, pp. 664–667, Jan. 1996.
- [69] S. Bohr, R. Haubner, and B. Lux, "Influence of nitrogen additions on hot-filament chemical vapor deposition of diamond," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 8, pp. 1075–1077, Feb. 1996.
- [70] C. T. Foxon, J. A. Harvey, and B. A. Joyce, "The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, no. 10, pp. 1693–1701, Oct. 1973.
- [71] M. Vashista and S. Paul, "Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 33, pp. 4194–4204, Nov. 2012.
- [72] F. H. Pollak, *Semiconductor Characterization by Raman Spectroscopy. Test and Measurements World*. Tecnicl Publishing, 1985.
- [73] 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," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 122–124, Jan. 1984.
- [74] F. Iikawa *et al.*, "Raman Scattering from InGaAs/GaAs strained-layer superlattices," *Solid State Commun.*, vol. 68, no. 2, pp. 211–214, Oct. 1988.

- [75] S. C. Jain, M. Willander, and H. Maes, "Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors," *Semicond. Sci. Technol*, vol. 11, pp. 641–671, 1996.
- [76] J. S. Lannin, J. M. Calleja, and M. Cardona, "Second-order Raman scattering in the group- V b semimetals: Bi, Sb, and As," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 2, pp. 585–593, Jul. 1975.
- [77] X. Ye, J. P. Celis, M. De Bonte, and J. R. Roos, "Ductility and Crystallographic Structure of Zinc Foils Electrodeposited from Acid Zinc Sulfate Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 10, pp. 2698–2708, 1994.
- [78] L. Znaidi *et al.*, "AZO thin films by sol-gel process for integrated optics," *Coatings*, vol. 3, no. 3, pp. 126–139, Sep. 2013.
- [79] S. N. Mohammad, A. A. Salvador, and H. Morkoç, "Emerging Gallium Nitride Based Devices," *Proc. IEEE*, vol. 83, no. 10, pp. 1306–1355, 1995.
- [80] J. Q. Ning, S. J. Xu, D. P. Yu, Y. Y. Shan, and S. T. Lee, "418 cm⁻¹ Raman scattering from gallium nitride nanowires: Is it a vibration mode of N-rich Ga-N bond configuration?," 2007.
- [81] J. F. Janik and R. L. Wells, "Gallium imide, {Ga(NH)_{3/2}}_n, a new polymeric precursor for gallium nitride powders," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 12, pp. 2708–2711, Dec. 1996.
- [82] H. D. Li *et al.*, "Raman spectroscopy of nanocrystalline GaN synthesized by arc plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 7, pp. 4562–4567, Apr. 2002.
- [83] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, "Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 55, no. 11, pp. 7000–7004, 1997.
- [84] V. Y. Davydov *et al.*, "Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 19, pp. 12899–12907, 1998.