



Universidad
de Cádiz

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos

Juan G. Lozano Suárez

Memoria presentada para optar al grado de Doctor



Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos

Juan Gabriel Lozano Suárez

Dirigida por los Doctores:

David González Robledo

Profesor Titular de Universidad
Área de Conocimiento: Ciencia de los
Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Francisco Miguel Morales Sánchez

Profesor Titular de Universidad
Área de Conocimiento: Ciencia de los
Materiales e Ingeniería Metalúrgica



Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

TRIBUNAL

- Presidente:** **Prof. Dr. Albert Cornet i Calveras**
Catedrático de Universidad del Área de Conocimiento de
Electrónica
Facultad de Física
Universidad de Barcelona
- Vocales:** **Prof. Dr. Mohamed Henini**
Professor of Applied Physics
School of Physics and Astronomy
University of Nottingham
- Prof. Dr. Giancarlo Salviati**
Director of Research
Consiglio Nazionale delle Ricerche-IMEM
- Dra. Ana M^a Sánchez Fuentes**
Investigadora
Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz
- Secretario** **Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio**
Catedrático de Universidad del Área de Conocimiento de
Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Cádiz

**UCA**Universidad
de Cádiz**Departamento de Ciencia
de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica y
Química Inorgánica****Campus Universitario Río San
Pedro**
Facultad de Ciencias
11510 Puerto Real, Cádiz, España.
Tel. 956 01 63 34 Fax. 956 01 62
88
www2.uca.es/dept/cmat_qinor/
email: cmimqi@uca.es

David González Robledo y Francisco Miguel Morales Sánchez, ambos Profesores Titulares de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cádiz, en calidad de Directores, AUTORIZAN la presentación a trámite de la Tesis Doctoral del Lcdo. D. Juan Gabriel Lozano Suárez, titulada "Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos".

Puerto Real, 28 de Septiembre de 2008

Fdo.: David González Robledo

Fdo.: Francisco Miguel Morales Sánchez

María del Pilar Villar Castro, Secretaria del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz,

CERTIFICA

Que en reunión del Consejo de Departamento celebrada el día 29 de Septiembre de 2008 se dio Visto Bueno a la presentación a trámite de la Tesis Doctoral presentada por D. Juan Gabriel Lozano Suárez.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Puerto Real a 29 de Septiembre de 2008.

Fdo: María del Pilar Villar Castro

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores, Dr. David González y Dr. Francisco M. Morales su constante apoyo y dedicación hacia mí día a día, su confianza, sus enseñanzas y su amistad; anteponiendo muchas veces mi bienestar e interés al suyo propio. Hemos formado un buen equipo y este trabajo es uno de sus frutos.

Muy especialmente quiero agradecer al Prof. Dr. Rafael García Roja su confianza en mí desde un primer momento, y el darme la oportunidad y el privilegio de realizar una tesis doctoral en el grupo que dirige. Gracias por sus consejos, su apoyo y por valorar constantemente mi trabajo, dándome siempre ánimos para seguir adelante.

Gracias a mis compañeros del Grupo de Investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales con los que he tenido el placer de coincidir durante esta etapa, tanto doctores (Sergio Molina, Daniel Araújo, Francisco Pacheco, Pilar Villar, Ana Sánchez, Marina Gutiérrez, Miriam Herrera, Teresa Ben, Antonio García, David Sales) como doctorandos (David M., Javi, Fabián, Dery, Ana B., M^a Paz y Carlo). Gracias por su compañerismo, acogida, ayuda desinteresada y por crear un buen clima de trabajo; y en muchos casos, darme su amistad.

A todos los compañeros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, por compartir tantas horas de trabajo haciendo grata la convivencia diaria.

A los técnicos de la División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología, por su paciencia y disponibilidad a la hora de resolver problemas asociados a los microscopios.

Al Dr. Pedro Galindo y a los miembros del Grupo Sistemas Inteligentes de Computación, por su colaboración para el tratamiento de imágenes de alta resolución y de tomografía electrónica.

Al Dr. Olivier Briot y el Groupe d'étude des semiconducteurs de la Universidad de Montpellier; y al Dr. Vadim Lebedev y sus compañeros del Zentrum fuer Mikro- und Nanotechnologien de la Universidad Técnica de Ilmenau, por el suministro de muestras y las provechosas discusiones científicas.

A los miembros del Interface Physics Group, en especial al Prof. Dr. Nigel Browning, de la Universidad de California-Davis; y a los miembros del

Semiconductor Physics Group, en especial al Prof. Dr. Mohamed Henini, de la Universidad de Nottingham, por su excelente acogida durante las estancias cortas que realicé en ambos centros.

A mis amigos, manchegos y gaditanos, por estar siempre ahí para ayudarme a desconectar, por vuestro cariño y por haber compartido con vosotros muchos de los mejores momentos de mi vida.

Y en último lugar, aunque seguro más importante, a mi familia; especialmente a mi hermano César y, cómo no, a mis padres, que entre tantas cosas que aquí no cabrían, siempre me dejaron elegir mi camino y apoyaron todas mis decisiones.

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el grupo **Ciencia e Ingeniería de los Materiales** de la Universidad de Cádiz, con registro TEP-120 en el catálogo de grupos del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI) de la Junta de Andalucía, y ha sido parcialmente financiada por:

- La Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, mediante la concesión de una beca predoctoral y posterior contrato de investigador en formación, asociados ambos al proyecto de excelencia *Reglas de Diseño para la Ingeniería de Nanomateriales Semiconductores Auto-Ensamblados*, con referencia TEP383.
- La Comisión Europea, mediante la Red de Excelencia del VI Programa Marco *Self-Assembled semiconductor Nanostructures for new Devices in photonics and Electronics* (SANDiE), con contrato nº NMP4-CT-2004-500101.
- El Ministerio de Educación y Ciencia, a través de los proyectos nacionales *Evaluación del impacto del sustrato sobre la calidad de capas de InN para dispositivos optoelectrónicos* (ref. MAT2004-01234) y *Desarrollo de nanoestructuras de In(Ga)N de alta calidad para aplicaciones en dispositivos opto y microelectrónicos* (ref. MAT2007-60643) del Plan Nacional de I+D+i.
- La Universidad de Cádiz, por su Plan Propio de Investigación.

Se expresa el agradecimiento a las instituciones mencionadas por la financiación ofrecida.

Este agradecimiento se hace extensivo a:

- La División de Microscopía Electrónica del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz, al *Interface Physics Group* de la Universidad de California-Davis (Estados Unidos) y al *Semiconductor Physics Group* de la Universidad de Nottingham (Reino Unido) por las facilidades tecnológicas prestadas.
- Al Group d'étude des semiconducteurs de la Universidad de Montpellier (Francia) a través del Dr. Olivier Briot y al Zentrum fuer Mikro- und Nanotechnologien de la Universidad Técnica de Ilmenau (Alemania) a través del Dr. Vadim, por el suministro de los materiales investigados y sus estudios preliminares.

Lista de acrónimos

Acrónimo	Descripción	Traducción
0D	Zero-dimensional	Cerodimensional
1D	One-dimensional	Unidimensional
2D	Two-dimensional	Bidimensional
3D	Three-dimensional	Tridimensional
2B	Two-Beam	Dos haces
BCC	Body-Centered Cubic	Cúbico centrado en el cuerpo
BCF	Burton-Cabrera-Frank (modelo)	
BF	Bright Field	Campo brillante
CCD	Charge-Coupled Device	Dispositivo de carga acoplada
CTEM	Conventional TEM	TEM convencional
CVD	Chemical Vapor Deposition	Deposición por vapores químicos
DB	Domain Boundary	Frontera de dominio
DF	Dark Field	Campo Oscuro
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
FCC	Face-Centered Cubic	Cúbico centrado en las caras
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada rápida de Fourier
FM	Frank-van der Merwe (modelo)	
GMD	Geometrical Misfit Dislocation	Dislocación de desajuste geométrica
GPA	Geometric Phase Algorithm	Algoritmo de fase geométrica
HAADF	High-Angle Annular Dark Field	Detección anular de electrones a alto ángulo en modo campo oscuro
HRTEM	High Resolution TEM	TEM de alta resolución
LT	Low Temperature	Baja temperatura
MB	Matthews-Blakeslee (modelo)	
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia por haces moleculares
MD	Misfit Dislocation	Dislocación de desajuste
ML	MonoLayer	Monocapa

MOVPE	MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy	Epitaxia por compuestos metalorgánicos en fase vapor
PB	People y Bean (modelo)	
PIMBE	Plasma-Induced MBE	MBE inducida por plasma
PIPS	Precision Ion Polishing System	Sistema de adelgazamiento iónico de precisión
PVTEM	Plan-View TEM	TEM en visión planar
QD	Quantum Dot	Punto cuántico
RGB	Red-Green-Blue	Rojo-verde-azul
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Difracción de electrones reflejados de alta energía
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Difracción de electrones de área seleccionada
SK	Stranski-Krastanow (modelo)	
SF	Stacking Fault	Fallo de apilamiento
SMD	Secondary Misfit Dislocation	Dislocación de desajuste secundaria
STD	Secondary Threading Dislocation	Dislocación de propagación secundaria
STEM	Scanning-Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión-barrido
TD	Threading Dislocation	Dislocación de propagación
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
UCA	Universidad de Cádiz	
VW	Volmer-Weber (modelo)	
XTEM	Cross-sectional Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión en sección transversal

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN..... 1

I.1. Materiales semiconductores y su aplicación en opto/microelectrónica. ...	5
I.1.1. Compuestos semiconductores nitruros de elementos del grupo III	10
I.2. El Nitruro de Indio (InN)	12
I.2.1. Propiedades, interés y evolución del InN.....	12
I.2.2. Características estructurales del InN.....	19
I.3. Nanoestructuras semiconductoras: Propiedades y aplicaciones.....	21
I.3.1. Estructuras cerodimensionales: Puntos cuánticos.....	24
I.4. Crecimiento epitaxial de semiconductores	26
I.4.1 Relajación plástica de heteroestructuras tensadas.....	27
I.4.2. Modelos de espesor crítico	29
Modelo de Matthews y Blakeslee	29
Modelo de People y Bean	30
Modelo de Fischer	30
I.5. Motivación, objetivos y estructura de la tesis.....	31
I.6. Hipótesis planteadas	32
REFERENCIAS	34

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....41

II.1. Introducción	45
II.2. Técnicas de crecimiento epitaxial	45
II.2.1. Epitaxia por compuestos organometálicos en fase vapor	45
II.2.2. Epitaxia por haces moleculares.....	47
Caracterización in situ durante el crecimiento: difracción de electrones reflejados de alta energía	49
II.3. Técnicas de caracterización basadas en haces de electrones.....	49
III.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	51
Microscopía electrónica de transmisión convencional	53
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	54
Difracción de electrones	54

II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro	55
Tomografía de electrones en modo STEM-HAADF.....	57
II.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	57
II.3.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	58
II.4. Preparación de muestras electrón-transparentes	60
II.4.1. Preparación de los listones	61
II.4.2. Desbaste mecánico	61
II.4.3. Adelgazamiento iónico.....	62
II.5. Procesado e interpretación de imágenes de microscopía electrónica	63
II.5.1. Filtrado de imágenes HRTEM.....	63
II.5.2. Análisis del campo de deformaciones de la red cristalina: el Algoritmo de fase geométrica.....	65
II.5.3. Análisis de patrones de moiré.....	66
II.6. Equipamiento experimental utilizado:	67
REFERENCIAS.....	70

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE InN SOBRE DISTINTOS PSEUDOSUSTRATOS.....73

III.1. Introducción	77
III.2. Estructura de las muestras estudiadas.....	78
III.3. Influencia de las condiciones de crecimiento	79
III.4. Influencia de las capas amortiguadoras	82
III.4.1. Tensión residual y calidad de las intercaras InN optimizado/pseudosustrato:.....	83
III.4.2. Defectos estructurales en las capas de InN hexagonal	84
III.4.3. Obtención de capas de InN cúbico y sus defectos estructurales	87
III.5. Modelo para el crecimiento de capas simples de InN hexagonal	95
III.5.1. Consideraciones energéticas sobre la heteroepitaxia de InN.....	96
III.5.2. Etapas en el crecimiento de capas heteroepitaxiales de InN hexagonal	98
Relajación plástica por introducción de dislocaciones de desajuste geométricas (Etapa A)	101

Relajación elástica durante el crecimiento de las islas (Etapa B).....	102
Relajación durante la coalescencia de islas (Etapa C)	105
III.5.3. Defectos estructurales durante el crecimiento de InN hexagonal.....	106
Dislocaciones de desajuste geométricas	106
Dislocaciones de propagación generadas por la coalescencia parcial de islas	107
Dislocaciones de desajuste secundarias.....	108
Densidad total de dislocaciones y su decaimiento con el espesor	111
III.6. Impacto de las dislocaciones de propagación en las propiedades eléctricas de las capas de InN hexagonal	115
III.7. Conclusiones.....	118
REFERENCIAS.....	120

CAPÍTULO IV: ESTUDIO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE InN SOBRE

GaN/ZAFIRO.....125

IV.1. Introducción	129
IV.2. Descripción de las muestras estudiadas	130
IV.3. Caracterización morfológica de puntos cuánticos de InN sin recubrir .	131
IV.3.1. Reconstrucción tridimensional mediante tomografía STEM	134
IV.4. Nucleación de puntos cuánticos de InN sobre GaN.....	138
IV.5. Determinación del grado de relajación plástica de puntos cuánticos de InN sin recubrir	145
IV.5.1. Determinación por estudio de franjas de moiré.....	145
IV.5.2. Determinación de la densidad de dislocaciones de desajuste mediante HRTEM	147
IV.6. Caracterización de la red de dislocaciones de desajuste en la intercara InN/GaN.....	148
IV.7. Efecto del crecimiento de una capa de recubrimiento de GaN.....	156
IV.7.1. Efecto sobre la morfología de los puntos cuánticos de InN.....	157
IV.7.2. Efecto sobre el estado de relajación de los puntos cuánticos de InN	159
IV.8. Oxidación y mapas de fases en puntos cuánticos de InN	164
IV.9. Conclusiones	176
REFERENCIAS	178

CAPÍTULO V: ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ CON ALTO

CONTENIDO EN INDIO.....183

V.1. Introducción	187
V.2. Estructura de las muestras estudiadas	188
V.3. Caracterización estructural	189
V.4. Determinación estadística de las constantes elásticas de InN y GaN	190
V.5. Cálculo de los coeficientes elásticos para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	196
V.6. Determinación de la composición de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a partir de medidas de deformación	202
V.7. Espesor crítico para capas de InGaN sobre GaN (0001).....	214
V.8. Conclusiones	223
REFERENCIAS	225

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.....233

VI.1. Estudio de capas simples de InN sobre distintos pseudosustratos	237
VI.2. Estudio de puntos cuánticos de InN sobre GaN/Zafiro.....	238
VI.3. Estudio de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con alto contenido en indio	240

Lista de publicaciones del autor.....243

CAPÍTULO I:

Introducción

I.1. Materiales semiconductores y su aplicación en opto/microelectrónica. ...	5
I.1.1. Compuestos semiconductores nitruros de elementos del grupo III ..	10
I.2. El nitruro de indio (InN)	12
I.2.1. Propiedades, interés y evolución del InN.....	12
I.2.2. Características estructurales del InN.....	19
I.3. Nanoestructuras semiconductoras: Propiedades y aplicaciones.....	21
I.3.1. Estructuras cerodimensionales: Puntos cuánticos.....	24
I.4. Crecimiento epitaxial de semiconductores	26
I.4.1 Relajación plástica de heteroestructuras tensadas.....	27
I.4.2. Modelos de espesor crítico	29
Modelo de Matthews y Blakeslee	29
Modelo de People y Bean	30
Modelo de Fischer	30
I.5. Motivación, objetivos y estructura de la tesis.....	31
I.6. Hipótesis planteadas	32
REFERENCIAS	34

I.1. Materiales semiconductores y su aplicación en opto/microelectrónica

Históricamente, los períodos más importantes de la Humanidad se han venido designando con el nombre de distintos tipos de materiales. Así, la Edad de Piedra abarca desde el Paleolítico inferior, hace 2,5 millones de años, hasta el Neolítico; la Edad de Bronce comienza unos 3000 años a.d.C., y desde aproximadamente el año 1500 a.d.C. hasta la romanización se sitúa la Edad de Hierro. Cuando a mediados de la década de los setenta del pasado siglo el número de publicaciones relativas a materiales semiconductores superaba en número a las referentes a aceros, algunos comenzaron a llamar el período presente como la “Edad de los Semiconductores”. Este potente desarrollo ha continuado hasta nuestros días; y los semiconductores han provocado una revolución en la humanidad comparable al menos a la que en su momento produjo la máquina de vapor, y que dio paso a la Revolución Industrial. En nuestras vidas, la electrónica basada en semiconductores tiene un claro impacto en todo lo que hacemos, muchas veces de forma rutinaria, tanto en el trabajo como en nuestros hogares.

La definición clásica de un semiconductor es la de aquel material que tiene una conductividad eléctrica que se sitúa entre la de los metales y la de los aislantes. Según la teoría de bandas, en un material metálico, la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran solapadas, de tal forma que los electrones pueden transitar de una a otra sin mayores dificultades, con una mínima activación energética. En un aislante, ambas bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida con una anchura tal que los electrones, salvo activación energética muy considerable, no pueden alcanzar la banda de conducción. Los semiconductores se encuentran en una situación intermedia: a bajas temperaturas, la banda de conducción se encuentra vacía de electrones, pero pequeñas activaciones térmicas pueden hacer que parte de los electrones pasen a formar parte de ella, superando una pequeña banda de energía prohibida, y dejando tras de sí un “hueco” debido al electron que falta en la banda de valencia. La concentración relativa de electrones y huecos dan lugar a la densidad intrínseca de portadores y la correspondiente conductividad eléctrica del semiconductor. La Figura 1.1 muestra las conductividades típicas para metales, semiconductores y

aislantes. Como se observa, una importante diferencia es que la conductividad eléctrica de un mismo semiconductor, al contrario de lo que sucede para metales y aislantes, puede variar en varios órdenes de magnitud; lo que supone una de las más importantes propiedades de este tipo de materiales: es posible variar la conductividad de un semiconductor mediante el dopado controlado del mismo con pequeñas cantidades de átomos no isovalentes ajenos a la red llamados impurezas. Este hecho les confiere unas propiedades electrónicas de sumo interés, al convertir en parámetros de diseño tanto la densidad de portadores como el tipo de conducción: n si está dominada por electrones, y p si está dominada por huecos.

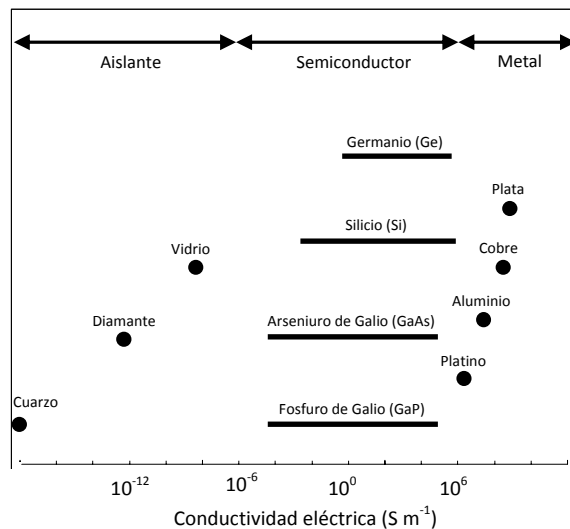


Figura 1.1: Valores típicos de conductividad eléctrica para algunos materiales metálicos, semiconductores y aislantes

En parte, la combinación en un mismo semiconductor de áreas dopadas tipo n con otras tipo p dio lugar a uno de los hitos que marcó el inicio de esta revolución tecnológica: el descubrimiento del efecto transistor por William B. Shockley, John Bardeen y Walter H. Brattain en 1947 [1,2]; y que posteriormente les valió el premio Nobel de física en 1956. Desde entonces, los avances en este campo de la ciencia han sido espectaculares, y aún hoy el viaje continúa.

Aunque el primer transistor fue fabricado empleando germanio, es su elemento hermano, el silicio, el que tradicionalmente ha dominado la electrónica de estado sólido. Además de ser un material abundante y por ello de relativo bajo coste, presenta un ancho de banda de energía prohibida

mayor que el Ge, con lo que a temperatura ambiente, la corriente inversa es varios órdenes de magnitud menor convirtiéndose así en un mejor rectificador. Posteriormente, en los laboratorios Bell en 1955, se dieron los primeros pasos en el campo de la fotolitografía, técnica que permite crear ventanas en la superficie del silicio donde se puede dopar selectivamente; y que se ha ido perfeccionando hasta lograr controlarse a escala submicrométrica, dando pie a la fabricación de circuitos integrados donde existe una gran densidad de dispositivos en regiones de pocas micras (microelectrónicos). De hecho, la densidad de transistores en circuitos integrados fabricados sobre obleas de Si ha crecido exponencialmente durante décadas, tal y como predijo Gordon Moore, cofundador de la empresa Intel – “...el número de elementos en un microchip y su velocidad se doblará cada dieciocho meses...”- y que se ha cumplido durante los últimos 40 años.

Sin embargo, existe un importante campo de aplicación de los semiconductores en el que el silicio no puede competir: la optoelectrónica. Una de las propiedades más importantes de algunos semiconductores, y que ha dado lugar a mayor número de aplicaciones, es su capacidad de emisión o detección óptica. La recombinación entre electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia da lugar a actividad fotónica. Los fotones involucrados tendrán una longitud de onda (o frecuencia) que dependerá de forma directa del ancho de banda de energía prohibida del semiconductor. En la Figura 1.2 se muestra la longitud de onda de emisión (o detección), en función del parámetro de red, para los semiconductores más usuales.

La ineficiencia del silicio a la hora de emitir luz se debe a la naturaleza indirecta de su ancho de banda de energía prohibida. Se hizo necesaria por tanto la búsqueda de nuevos materiales que cubrieran las carencias que presentaba el silicio; y se abrió así el espectro de investigación hacia los denominados *semiconductores compuestos*, con mayor eficiencia de emisión óptica. Éstos están formados principalmente por combinaciones de elementos de los grupos III y V o II y VI. Materiales como el GaAs, InP, InGaAs, ZnSe o GaN han dado pie a la fabricación de fotodetectores y diodos emisores de luz (LEDs), y aún más importante, la fabricación del dispositivo que se

puede considerar como el segundo gran hito dentro del avance en este campo: el láser de semiconductor.

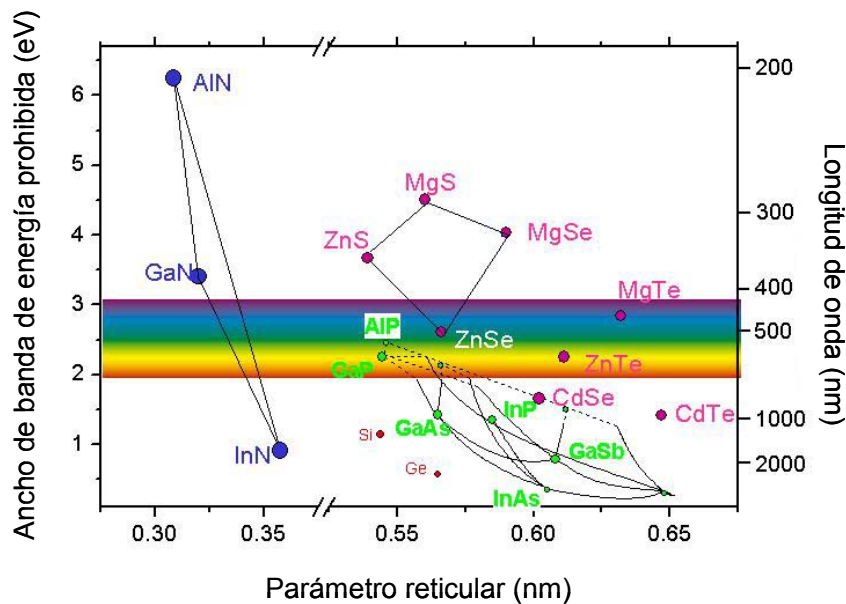


Figura 1.2: Valor del ancho de banda de energía prohibida, o equivalentemente longitud de onda, frente al parámetro reticular para los materiales semiconductores más típicos

Estos dispositivos consisten en la unión de dos semiconductores con distinto dopado (*unión p-n*). Al ser polarizados en forma directa, huecos y electrones de las zonas *p* y *n* respectivamente se inyectan al otro lado de la unión. Como se comentó anteriormente, cuando un electrón y hueco se encuentran en una misma región, se pueden recombinar dando lugar a emisión espontánea de luz. En determinadas condiciones, electrones y huecos pueden coexistir durante un breve período de tiempo (típicamente algunos nanosegundos) antes de recombinarse. Si uno de los fotones generados espontáneamente atraviesa dicha zona en ese instante, se producirá la emisión estimulada, y el fotón emitido durante la recombinación tendrá la misma frecuencia, dirección y fase que el fotón incidente. Por un lado, la naturaleza monocromática y coherente de la luz emitida, y por otro lado, la posibilidad de sintonizar la emisión variando materiales, composiciones o estados de tensión/deformación (lo que se conoce como

Ingeniería de bandas) ofrece una gran variedad de aplicaciones, y ha dado lugar a una nueva revolución tecnológica principalmente en el mundo de las telecomunicaciones y del almacenamiento de datos, copando más de la mitad del mercado total de láseres. Como ejemplo, en la Figura 1.3 se muestran las ventas mundiales en los dos últimos años de diodos láser, en millones de dólares, según el tipo de aplicación [3].

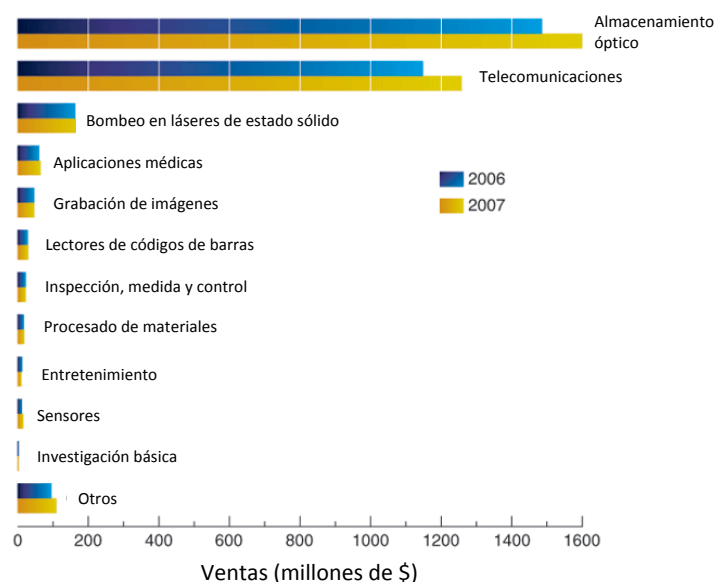


Figura 1.3: Ventas mundiales en 2006 y previsiones para 2007 de diodos láser según el tipo de aplicación, en millones de dólares americanos (\$). Fuente: “Review and forecast of the laser markets:Part II: Diode lasers (Laser Focus World, Febrero 2007)

Hoy día, la fibra óptica constituye el tejido neurálgico del sistema de telecomunicaciones global. Estos filamentos kilométricos de vidrio de sección pequeña son capaces de transportar la luz emitida por diodos láser, lo que se traduce en la transferencia de una gran densidad de información, a distancias muy largas, con baja atenuación y sin interferencias. La transmisión digital de TV, voz, datos, telefonía móvil e internet han derivado en una necesidad de transmisión de datos tal que únicamente la fibra óptica es capaz de proporcionar. El enorme ancho de banda de la fibra óptica hace posible enviar hasta 100 haces de luz, cada uno de ellos con una longitud de onda diferente, a una velocidad de 10 gigabits por segundo, lo que permite

obtener velocidades de transmisión totales de 10 terabits por segundo. Sin embargo, el principal problema que muestra la fibra óptica es la atenuación que presenta para determinadas longitudes de onda, lo cual limita tanto la velocidad de transmisión de la información como la máxima distancia alcanzable. En la Figura 1.4 se muestran las llamadas *ventanas de transmisión*, que corresponden a las longitudes de onda para las que se produce la menor pérdida de información y la mayor velocidad de transmisión en la fibra óptica.

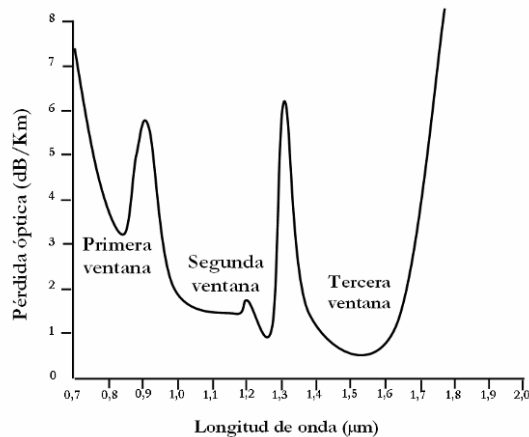


Figura 1.4: Pérdida de señal en dB/km frente a longitud de onda para la fibra óptica. Se indican las tres primeras ventanas de transmisión de la fibra óptica

Queda claro a la vista de la anterior gráfica la necesidad de fabricar dispositivos que emitan en el rango aproximado de longitudes de onda 1,3-1,7 μm , para garantizar así la mínima atenuación posible y la mayor velocidad de transmisión de la información. Existen varios materiales adaptables para lograr emisión en este rango de longitudes de onda, algunos de los cuales se estudian en la presente memoria de tesis doctoral, así como nuevas estructuras cuánticas sintonizables para lograr estos objetivos, y que se expondrán en el apartado I.3.

I.1.1. Compuestos semiconductores nitruros de elementos del grupo III

Dentro de los materiales semiconductores compuestos III-V, el subgrupo formado por los nitruros (III-N) ha sido foco de especial atención durante los últimos 40 años, y ha sido en la década de los 90 cuando se han obtenido los mayores logros. Los miembros de esta familia, InN, GaN, AlN y

sus compuestos ternarios poseen un ancho de banda de energía prohibida directo que cubre desde los aproximadamente 0,7 eV del InN hasta los 6,1 eV del AlN, pasando por los 3,4 eV del GaN. De esta forma, el InN combinado con AlN y GaN abarcaría la zona del espectro que parte desde el infrarrojo, pasa por todo el rango visible, y llegaría al UV lejano, el rango más amplio abaricable de entre todos los semiconductores compuestos. Esto convierte a los nitruros en materiales altamente atractivos para aplicaciones optoelectrónicas, como diodos emisores de luz o diodos láser con multitud de aplicaciones. Por ejemplo, la comercialización de LEDs verdes y azules, y la posibilidad de fabricar LEDs rojos allanaron el camino para la fabricación de LEDs que emitan en cualquier frecuencia del visible. Si además se combinan los tres colores fundamentales, incluyendo el rojo a partir de InGaN con alto contenido en In, se pueden desarrollar bombillas compactas y de larga duración y mucho menor consumo. Las aplicaciones pueden variar desde el campo de la agricultura, con fuentes de luz para fotosíntesis acelerada, hasta en medicina para diagnóstico y tratamiento.

Relativo a la microelectrónica, sus aplicaciones estarían dirigidas a la fabricación de dispositivos de alta potencia y alta frecuencia, como radares, misiles, satélites, o amplificadores compactos de bajo coste para estaciones de redes inalámbricas; como consecuencia de sus excelentes propiedades electrónicas, de transporte y gran resistencia a condiciones ambientales extremas [4]. Además, dado que la estructura estable en la que cristalizan los nitruros es hexagonal tipo wurzita, poseen fuertes propiedades polares. La modificación de la composición del material tiene como consecuencia variaciones drásticas en sus propiedades de polaridad, y por tanto en la densidad de portadores de la que se puede disponer en la intercara o superficie y útiles para el funcionamiento óptimo de los dispositivos [5].

De entre todas las combinaciones entre estos elementos, aquella que mayor interés genera de cara a futuras aplicaciones es la aleación ternaria InGaN, el cual puede abarcar un ancho de banda de energía prohibido directo que cubra todo el espectro visible, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Así, por ejemplo, variando en pequeñas cantidades la concentración de indio o galio, sería posible fabricar dispositivos resistentes y relativamente baratos que conviertan el espectro solar al completo en energía eléctrica,

convirtiéndose así en la celda solar más eficiente jamás creada. De hecho, se ha propuesto que dos capas de InGaN, una sintonizada a un ancho de banda de energía prohibida de 1,7 eV (alrededor del 52% de In), y la otra a 1,1 eV (80% de In) podrían lograr la máxima eficiencia de conversión teórica, el 50%, para una celda solar de doble unión. Más aún, multicapas apiladas de InGaN con pequeñas variaciones en sus energías prohibidas podrían alcanzar una eficiencia de conversión de más del 70% [6]. Pero la verdadera repercusión de este ternario ha sido en el terreno de la lectura y almacenamiento de datos. La densidad de almacenamiento óptico se cuadruplica con la disminución de la longitud de onda [4], y así, el InGaN como base para la fabricación de láseres semiconductores emitiendo en el azul y ultravioleta (bajas concentraciones de In), ofrece un aumento muy considerable en la densidad de almacenamiento de datos. Hoy día, el sistema Blu-Ray, que opera a 405 nm, permite almacenar 25 GB a una capa y 50 GB a doble capa en un solo disco (el DVD opera con una longitud de onda de 650 nm y permite almacenar 4,7 GB en los discos de capa simple).

Sin embargo, aunque muchas de estas aplicaciones ya han sido comercializadas y otras están emergiendo, existen todavía muchas contradicciones en la identificación de las propiedades físicas básicas de estos materiales; y en este sentido, se puede decir que aún no están “maduros”. Esto se debe en parte a las dificultades que existen para el crecimiento de estructuras con gran calidad cristalina, causada en parte por la carencia de sustratos adecuados. Este aspecto, particularizado para el caso del InN, se discutirá en la siguiente sección.

I.2. El nitruro de indio (InN)

I.2.1. Propiedades, interés y evolución del InN

Dentro del subgrupo de los nitruros (III-N), el nitruro de indio ha sido históricamente el menos estudiado y desarrollado. Las dificultades que presenta su crecimiento, unido a que el ancho de banda de energía prohibida que tenía erróneamente asignado en un principio [7] estaba suficientemente cubierto por otros materiales más desarrollados, hacía que se considerase un compuesto sin interés. Sin embargo, durante la última década, y como consecuencia de diversos factores que se considerarán a continuación, se ha

generado dentro de la comunidad científica un creciente interés por este semiconductor.

La razón principal para este nuevo auge del InN radica en el intenso debate acerca del verdadero valor de su ancho de banda de energía prohibida. Históricamente, el valor aceptado era de 1,89 eV, determinado a partir de las investigaciones de Tansley y Foley [7], quienes estudiaron los espectros de absorción del InN. Este valor fue posteriormente confirmado por otros grupos [8-10], si bien en ninguno de estos casos se consiguió emisión fotónica ya que la calidad obtenida no era lo suficientemente buena. A medida que las técnicas de crecimiento mejoraron, se hizo posible la obtención de capas delgadas de InN epitaxial; y así en el año 2002 varios grupos [11-15] consiguieron las primeras medidas de fotoluminiscencia en capas de alta calidad cristalina, y concluyeron que el ancho de banda de energía prohibida del InN debería reestablecerse en un valor entre 0,65-0,9 eV; notablemente menor que el supuesto hasta entonces. Las posibilidades ofrecidas por este nuevo valor de ancho de banda de energía prohibida provocó un aumento considerable de publicaciones relacionadas con este material, como muestra la Figura 1.5, donde se representa la evolución con el tiempo del número de entradas en la base de datos *ISI Web of Knowledge* que contienen las palabras “*Indium Nitride*”.

Muchas son las hipótesis que intentan explicar estas discrepancias entre valores. Se propuso que, al igual que sucede con el GaN o el AlN, la emisión de menor energía se deba a transiciones entre niveles internos dentro de la banda de energía prohibida. Igualmente, Shubina *et al.* [16] observaron que la luminiscencia en capas de InN aumentaba considerablemente en regiones cercanas a precipitados de indio metálico; y por tanto la emisión energética menor podría estar asociada a fenómenos de resonancia de Mie. Butcher *et al.* [17,18] mostraron que la estequiometría en las capas de InN puede estar a menudo lejos del valor 1:1, y así la gran variedad de resultados se podría explicar con la formación de compuestos In_xN_y de composición variable. Finalmente, la posibilidad más discutida en la literatura está relacionada con el papel que desempeña la contaminación por oxígeno en las capas de InN. El In_2O_3 posee un ancho de banda de energía prohibida indirecto cercano a los 3,75 eV [19]; y es sabido que las capas de

InN sufren una considerable oxidación en la superficie por exposición al aire. Así, la posible aleación InN-In₂O₃ exhibiría un pico de absorción a mayor energía que el InN puro [20]. De hecho, Yoshimoto *et al.* [21] observaron una clara relación entre la concentración de oxígeno y la posición del pico de absorción en capas policristalinas de InN. También Bhuiyan *et al.* [22] crecieron capas con contenido de oxígeno variable y nuevamente los picos de absorción parecían estar correlacionados con la composición. Sin embargo, Monemar *et al.* [23] indicaron que el contenido de oxígeno en estas capas no es suficiente para provocar un desplazamiento desde 0,65-0,9 hasta 1,89 eV; además de que el In₂O₃ parece tender a segregar dentro de la red de InN, y no a formar compuestos.

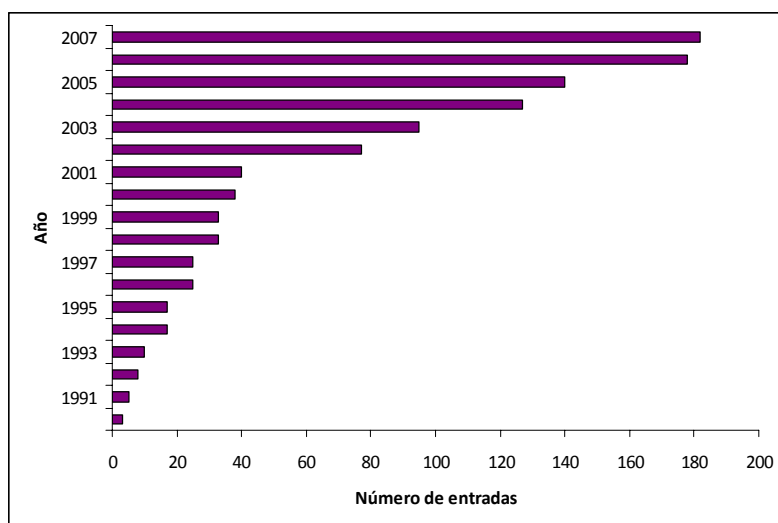


Figura 1.5: Evolución durante los últimos años del número de entradas que contienen el texto “Indium Nitride” en la base de datos ISI Web of Knowledge

El debate aún hoy continúa abierto, si bien el valor más aceptado se sitúa en torno a los 0,7 eV. Así, si asumimos este nuevo valor, el ancho de banda de energía prohibida del InN sería compatible con la longitud de onda asociada a la tercera ventana de transmisión en la fibra óptica. Por tanto, las estructuras de InN tendrían un importante potencial para la fabricación de diodos láser de alta velocidad y fotodiodos de aplicación en sistemas de comunicación óptica; además de las ya mencionadas ventajas de su combinación con GaN.

Igualmente, el InN posee teóricamente las mejores propiedades electrónicas entre los nitruros [24]. Se le ha predicho la masa efectiva de electrones más baja de entre los compuestos III-N [25], lo que da lugar a una alta movilidad de los portadores y una alta velocidad de saturación. La máxima movilidad calculada para los electrones en InN a 300 K es de aproximadamente $4400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, (mientras que para el GaN es de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); alcanzando a 77 K valores superiores a los $30000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, por los menos de $6000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ del GaN [26]. También se ha encontrado que el InN presenta un pico de velocidad de portadores en estado estacionario extremadamente alto a temperatura ambiente [27-29], con un valor de $4,2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$, y que la velocidad de saturación es mucho mayor que en GaAs o GaN. Así, las propiedades de transporte del InN son muy superiores a las del GaN y el GaAs para un amplio rango de temperaturas, desde los 150 hasta los 500 K [29]. Estas propiedades también son relativamente insensibles a las variaciones de temperatura y concentración de dopantes, al revés de lo que sucede en el GaAs [29]. Este hecho sugiere que el uso de InN puede tener importantes ventajas para la fabricación de dispositivos de alta frecuencia con un alto rendimiento. Así, se espera que los transistores de efecto campo (FETs) basados en InN posean una velocidad extremadamente alta, con una frecuencia de corte de aproximadamente 1 THz para tamaños de puerta de $0,1 \mu\text{m}$.

Una propiedad muy prometedora del InN de cara a posteriores aplicaciones es la acumulación intrínseca de carga que presenta en su superficie. Lu *et al.* [30], midiendo la densidad de carga a partir de curvas capacitancia-voltaje y en función del espesor, evidenciaron por primera vez una densidad de carga en superficie muy elevada, con un valor en torno a $10^{13} \text{ e}^-\text{cm}^{-2}$, superior al encontrado para InAs; y que fue confirmado posteriormente por espectroscopía de fotoemisión de rayos X y por espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución [31,32]. Los electrones acumulados, que permanecen en los primeros 4 nm desde la superficie contribuyen considerablemente a la conductividad lateral de las capas delgadas de InN [33]. Si esta carga superficial es sensible a las condiciones ambientales y se puede modular mediante tratamientos externos, entonces el InN tendría aplicaciones prometedoras para el desarrollo de sensores químicos o biológicos [34]. Además, el InN posee otras

ventajas para este tipo de aplicaciones: ha mostrado una gran resistencia a la radiación, y por tanto sería útil en unidades que operen en ambientes altamente irradiados [35]. Finalmente, el InN wurzita posee una superficie polar, y la existencia asociada de campos polares, aunque complica el entendimiento de las propiedades del material, también ofrece posibilidades adicionales para el diseño de nuevos dispositivos [34].

A la vista de todas estas posibilidades que brinda el material, y de su potencial repercusión social y económica, resulta comprensible el esfuerzo llevado a cabo durante los últimos años por la comunidad científica para lograr la optimización de las heteroestructuras basadas en InN. Sin embargo, aún existen importantes dificultades asociadas a su crecimiento con la suficiente calidad cristalina necesaria para su implementación en dispositivos optoelectrónicos funcionales. Por un lado, la elevada inestabilidad térmica del InN [36] hace que la temperatura requerida para su crecimiento sea baja (~ 500 °C). A esa temperatura, la tasa de descomposición del NH_3 , que generalmente se usa como fuente de N, es también muy baja. El uso de temperaturas mayores produciría una mayor descomposición del NH_3 , pero también conllevaría la disociación del InN ya crecido; mientras que el uso de temperaturas menores (400 °C) produciría la formación de núcleos de In metálico debido a la carencia de N reactivo. Así, el margen de temperatura para el crecimiento de InN es considerablemente estrecho [37]. Igualmente, dada la alta volatilidad del N_2 en la superficie del InN, y la tendencia del In residual en la superficie a reaccionar con el oxígeno ambiental, existe la posibilidad de que se formen óxidos que precipiten en las heteroestructuras de InN [38,39]. Y finalmente, los que se pueden considerar los factores más limitantes de todos: el alto desajuste reticular y la gran diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el InN y los sustratos más convencionales (ver Tablas I-1 y I-2). Esto genera la existencia de grandes tensiones que derivan en la formación de una alta densidad de defectos estructurales, con el consiguiente deterioro de sus propiedades optoelectrónicas.

El zafiro es el sustrato más comúnmente empleado para el crecimiento epitaxial de InN wurzita. Es un material transparente y estable a alta temperatura, presenta estructura trigonal, si bien la simetría en

determinados planos se asemeja a la hexagonal, y es posible obtener grandes superficies con buena calidad cristalina a un precio relativamente bajo. Además, es posible crecer InN sin grandes dificultades sobre zafiro por los métodos de crecimiento más convencionales, como MBE o MOVPE. Por contra, presenta el mayor desajuste reticular y diferencia de expansión térmica de entre los sustratos indicados. La forma más habitual de solventar parcialmente este problema es el pretratamiento de la superficie o la inserción de capas de amortiguamiento. La nitridación de la superficie del zafiro puede mejorar significativamente la calidad cristalina del InN como resultado de la formación de AlN [40-42], con la misma estructura que el InN, y que reduce el desajuste reticular a aproximadamente la mitad. Sin embargo, la técnica más habitual consiste en la introducción de una u otras capas intermedias, típicamente de AlN, GaN, AlGaIn o combinaciones entre éstas, y que son denominadas “capas amortiguadoras”, cuya función es disminuir el desajuste reticular existente entre sustrato y epicapa. Otro sustrato empleado en menor medida es el Si (111) [43-46], que presenta la ventaja de ser el semiconductor más desarrollado de forma masiva hasta la fecha, es barato y crecido en la dirección (111) posee simetría hexagonal. El uso de otros sustratos, como GaAs [47-51], InAs [52-54] o InP [55,56] apenas aparece reflejado en la bibliografía.

Tabla I-1 Desajuste reticular entre el InN y los sustratos más convencionales

Sustrato	Desajuste reticular	Sustrato	Desajuste reticular
Zafiro	-25%	3C-SiC(111)	-15%
Si (111)	+8%	InP (111)	+15%
GaAs (111)	+11,5%	GaN	-11%
InAs (111)	+17,5%	AlN	-14%

Tabla I-2 Diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el InN y los sustratos más convencionales

Sustrato	Diferencia de coeficiente de expansión térmica	Sustrato	Diferencia de coeficiente de expansión térmica
Zafiro	+55%	3C-SiC(111)	0%
Si (111)	-46%	InP (111)	+18%
GaAs (111)	+34%	GaN	+32%
InAs (111)	+16%	AlN	+8%

Históricamente, el primer intento de sintetizar InN fue realizado por Juza y Hahn en 1938 [57]. Lo obtuvieron a partir de $\text{InF}_6(\text{NH}_4)_3$ y describieron su estructura como de tipo wurzita. Posteriores síntesis fueron llevadas a cabo por Juza y Rabenua en 1956 [58], Renner en 1958 [59], Pastrnak y Souckova en 1963 [60] y Samsonov en 1969 [61]. En todos estos casos se obtenía InN a partir de la disociación de un compuesto complejo que contenía In y N, y el resultado era en forma de polvo o pequeños cristales. El primer resultado que presentaba ciertas propiedades eléctricas fue logrado por Hovel y Cuomo en 1972 [62]; quienes obtuvieron InN policristalino sobre sustratos de zafiro y Si, y midieron una movilidad Hall de $250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una concentración de portadores tipo n de $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

El comienzo del crecimiento epitaxial de InN monocristalino parte de Matsouka *et al.* [63] y Wakahara *et al.* [64] en 1989 mediante MOVPE. Consiguieron capas monocristalinas de InN sobre sustratos de zafiro usando trimetil indio (TMI) y NH_3 y N_2 activado por microondas, respectivamente. Durante la década de los 90 se estudió el crecimiento de InN mediante MOVPE y MBE sobre diferentes sustratos y capas intermedias con un rango de composición bastante amplio; y aunque la técnica MOVPE es la más utilizada para la fabricación de dispositivos comerciales basados en nitruros, las mejores calidades cristalinas se obtuvieron en muestras crecidas por MBE. Hasta la fecha, los mejores resultados publicados en cuanto a

propiedades eléctricas corresponden a Khan *et al.* [65] con una movilidad en torno a $1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y concentración de portadores de $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para capas de InN crecidas por MOVPE; y a Fehlberg *et al.* [66] con una movilidad de $3570 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y concentración de portadores de $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para capas crecidas por MBE.

1.2.2. Características estructurales del InN

El nitruro de indio hexagonal es un material semiconductor artificial, que pertenece al grupo espacial $P6_3mc$. Aunque existen algunos trabajos publicados en los que se ha conseguido cristalizar InN con estructura cúbica cinc-blenda [67-71], la estructura del InN más estable es hexagonal tipo wurzita (Figura 1.6); como sucede para el resto de los elementos del grupo de los nitruros.

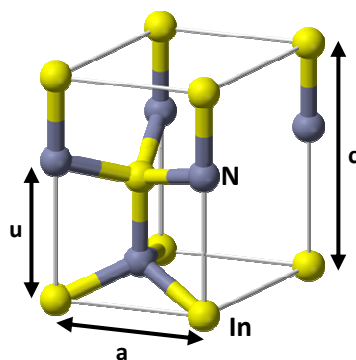


Figura 1.6: Estructura tipo wurzita del InN, donde se muestra la celda unidad con los parámetros que definen su estructura cristalina

La longitud de la arista del hexágono basal, a , la altura del prisma hexagonal, c , y el parámetro interno que mide la distancia de enlace anión-cación a lo largo del eje (0001), u , definen la estructura cristalina del InN [72]. Las constantes de red publicadas para InN mono- y policristalino varían en el rango $a = 3,501\text{-}3,536 \text{ Å}$ y $c = 5,690\text{-}5,705 \text{ Å}$. Los valores empleados para los cálculos realizados en gran parte de la presente tesis doctoral son los reportados por Zubrilov *et al.* [73] de $a = 3,533 \text{ Å}$ y $c = 5,693 \text{ Å}$. El valor del parámetro u para las capas de InN hexagonal es $0,377 \text{ Å}$ [72].

En una estructura wurzita ideal, el cociente c/a es igual a $(8/3)^{1/2}$, y el valor de $u = 0,375 \text{ Å}$ [74]. La posible razón para esa pequeña variación de las longitudes de enlace es la incorporación de contaminantes externos. La

dirección de crecimiento más habitual para el InN hexagonal es la perpendicular al plano basal. En ese plano se pueden distinguir tres posiciones atómicas distintas (*A*, *B* y *C*) y en la dirección perpendicular, la secuencia *ABABAB* de los pares In-N enlazados es la que define la celda hexagonal de InN wurzita, formada a su vez por dos redes hexagonales compactas interpenetradas. La cristalografía del InN wurzita es similar a la de los metales hexagonales, donde el plano de empaquetamiento compacto es el plano basal (0001) y las direcciones de máximo empaquetamiento son las $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Nótese que a lo largo de la presente tesis doctoral se empleará la nomenclatura de Miller-Bravais de 4 índices para referirse a direcciones y planos hexagonales. En la Tabla I-3 se muestra la conversión de 4 índices a 3 índices en el sistema de referencia ortogonal para los casos más usuales.

Tabla I-3: Equivalencia entre la notación de direcciones y planos en el sistema de 4 índices y en el sistema ortogonal de 3 índices

Direcciones []		Planos ()	
4-4	Ortogonal	4-4	Ortogonal
0001	001	0001	001
$11\bar{2}0$	330	$11\bar{2}0$	130
$\bar{1}2\bar{1}0$	$\frac{1}{2}[\bar{3}30]$	$\bar{1}2\bar{1}0$	$\bar{1}30$
$2\bar{1}\bar{1}0$	300	$2\bar{1}\bar{1}0$	200
$11\bar{2}3$	$\frac{1}{2}[336]$	$11\bar{2}3$	133
$10\bar{1}0$	$\frac{1}{2}[310]$	$10\bar{1}0$	110
$01\bar{1}0$	010	$01\bar{1}0$	020
$\bar{1}100$	$\frac{1}{2}[\bar{3}10]$	$\bar{1}100$	$\bar{1}10$
$10\bar{1}1$	$\frac{1}{2}[312]$	$10\bar{1}1$	111

I.3. Nanoestructuras semiconductoras: Propiedades y aplicaciones

El creciente interés por reducir la escala de integración de los circuitos electrónicos basados en estructuras semiconductoras ha provocado que la nanociencia y nanotecnología hayan sufrido un gran desarrollo durante los últimos años. A pesar de que existe cierta controversia con respecto a cuál es la definición más correcta de estas disciplinas, se entiende por “nanotecnología” a las técnicas de diseño, fabricación y aplicaciones de nanoestructuras y nanomateriales; mientras que el estudio de las relaciones fundamentales entre propiedades y fenómenos físicos y la dimensión de los materiales a escala nanométrica es lo que define a la “nanociencia”.

Es cierto que estructuras más pequeñas permiten una mayor funcionalidad para un espacio dado, pero la nanotecnología no es simplemente un continuo proceso de miniaturización. Los materiales a escala micrométrica continúan manteniendo fundamentalmente las mismas propiedades físicas o químicas que en estado masivo (macrométrico). Sin embargo, en la escala nanométrica las diferencias pueden ser sustancialmente grandes. Los materiales en este rango de tamaño exhiben propiedades específicas, ya que supone la transición de átomos o moléculas a sólido masivo. Por ejemplo, los cristales de tamaño nanométrico pueden tener puntos de fusión con una diferencia de hasta 1000 °C y distintas constantes reticulares, ya que el número de átomos en la superficie en estos casos es una proporción significativa del total, y la energía superficial desempeña un papel importante en la estabilidad térmica. Algunas estructuras cristalinas sólo estables a elevadas temperaturas continúan siéndolo a temperaturas mucho más bajas cuando se reduce su tamaño a unos pocos nanómetros, y en otros casos las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas se pueden perder. Y también como ejemplo, el oro masivo no exhibe propiedades catalíticas, pero los nanocristales de oro resultan ser excelentes catalizadores a bajas temperaturas [75].

En el caso de las nanoestructuras cuánticas semiconductoras, los efectos cuánticos comienzan a ser notables cuando se reduce el tamaño de

alguna de sus dimensiones a un valor del orden de la longitud de onda de De Broglie, que viene dada por la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^* \Delta E}} \quad (\text{Ec. 1-1})$$

donde h es la constante de Plank y ΔE es una medida del doblamiento de la banda de conducción en la heteroestructura. Dado que se trata de una estructura semiconductor, la masa efectiva de los portadores (m^*) es mucho menor que la del electrón libre, y por tanto los efectos cuánticos pueden ser ya pronunciados para espesores de unas decenas o centenas de veces la constante reticular. La forma más sencilla de conseguir confinamiento de portadores es considerar un pozo cuántico formado por la unión de dos semiconductores con anchos de banda de energía prohibida directos y diferentes, como se indica en la Figura 1.7. Al tener semiconductores con bandas prohibidas diferentes, se obtienen las barreras de potencial V_e y V_h para electrones y huecos respectivamente; y si la anchura L del pozo es suficientemente pequeña, es posible obtener confinamiento cuántico. La resolución de la ecuación de Schrödinger unidimensional para un potencial de este tipo permite obtener los estados estacionarios para los portadores. Si el pozo de potencial se extiende a más de una dimensión, la resolución de dicha ecuación es más compleja.

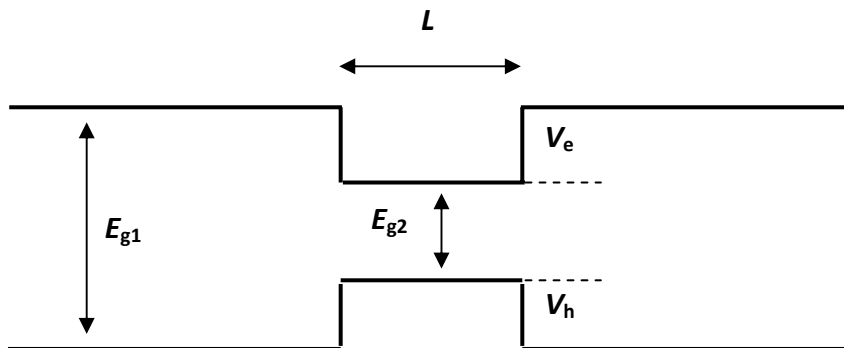


Figura 1.7: Esquema de la estructura de bandas de energía para electrones y huecos en una unión semiconductor doble; donde E_{g1} y E_{g2} representan el ancho de banda de energía prohibida de cada uno de los dos semiconductores, V_e y V_h son la barrera de potencial para electrones y huecos respectivamente, y L es la anchura del pozo

Así, las estructuras cuánticas se clasifican según el número de dimensiones que proporcionan confinamiento, o equivalentemente, cuántas dimensiones permiten el comportamiento de portador libre. Si la estructura proporciona confinamiento cuántico en una dimensión, se tiene una estructura bidimensional (2D) llamada *pozo cuántico*. En el caso de obtener confinamiento en dos dimensiones, hablaremos de una estructura unidimensional (1D) llamada *hilo cuántico*, y si el confinamiento se produce en las tres dimensiones del espacio, se obtendrá una estructura cerodimensional (0D) llamada *punto cuántico*.

En física cuántica, es común analizar la estructura electrónica en términos de densidad de estados de electrones, que representa el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía (E). Para un semiconductor masivo, la densidad de estados es proporcional a $E^{1/2}$; para un pozo cuántico tiene la forma de una función escalón, para el hilo cuántico presenta una singularidad y para el caso del punto cuántico se reduce a una función delta de Dirac. La representación gráfica de la densidad de estados para estos cuatro tipos de estructuras se representa en la Figura 1.8.

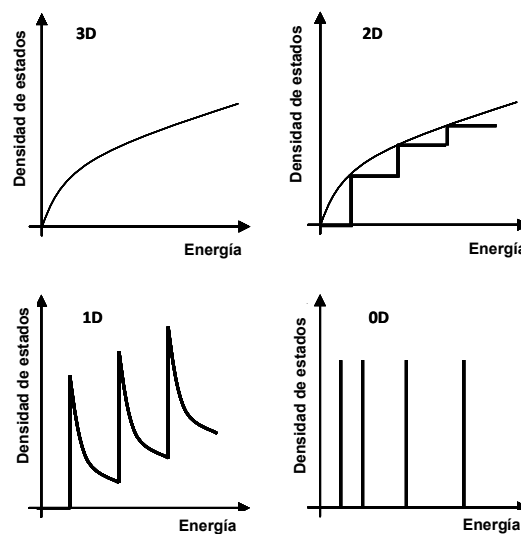


Figura 1.8 : Densidad de estados electrónicos para los distintos tipos de estructuras: semiconductor masivo (3D), pozo cuántico (2D), hilo cuántico (1D) y punto cuántico (0D)

Los niveles de energía dependerán de los materiales semiconductores seleccionados, de las barreras de potencial y de la geometría de la estructura. Dado que los puntos cuánticos son las nanoestructuras estudiadas en la presente memoria de tesis doctoral, en el siguiente apartado se realizará una descripción más detallada de estos sistemas.

1.3.1. Estructuras cerodimensionales: Puntos cuánticos

Como se ha visto, el confinamiento cuántico de los portadores dentro de las estructuras llamadas puntos cuánticos (*quantum dots*, QDs) produce un desdoblamiento de los niveles de energía, pasándose de una densidad de estados de energía continuo a obtener unos niveles discretos (de ahí que también se les conozca como *átomos artificiales*). Una consecuencia muy importante desde el punto de vista tecnológico es que la anchura de línea de las transiciones ópticas asociadas será muy pequeña, es decir, la radiación emitida o detectada será extraordinariamente monocromática. Además, para el confinamiento tridimensional, esta radiación es independiente del rango de temperaturas en el que opere el dispositivo [76]. Una segunda consecuencia de gran interés es que la radiación emitida dependerá directamente del tamaño y forma de la nanoestructura, ya que el espaciado entre estados posibles aumenta a medida que disminuye el tamaño del QD. Por tanto, será posible obtener una radiación de gran monocromaticidad y además sintonizable simplemente variando el tamaño y forma de las nanoestructuras. Adicionalmente, la eficiencia y ganancia espectral de los dispositivos láser basados en puntos cuánticos es mucho mayor que la obtenida cuando se usa el material masivo [77,78], y la corriente umbral, sensiblemente menor [79,80].

Las novedosas propiedades de estas nanoestructuras permiten diseñar nuevos sistemas y establecer nuevos conceptos de aplicación en diferentes necesidades sociales. Aunque la comercialización de dispositivos basados en puntos cuánticos aún es incipiente, se espera que en 2009 el mercado global de aplicaciones basadas en puntos cuánticos supere los 500 millones de dólares [81]. De entre todas las aplicaciones, aquella que aventaja a las demás en cuanto a comercialización es la referente a la biomedicina. En este caso, los puntos cuánticos se emplean como marcadores al ser funcionalizados de forma que se adhieran preferentemente a moléculas

biológicas. Al ser irradiados, reemiten luz a una determinada longitud de onda, de tal forma que pueden sustituir a los marcadores radioactivos más clásicos, y aumentar considerablemente el límite de detección.

Las aplicaciones en el terreno de la opto/microelectrónica, aún incipientes o en pleno desarrollo son igualmente atractivas. Las células solares basadas en puntos cuánticos de PbSe son capaces de generar siete excitones a partir de un fotón de luz solar, con lo que podrían aumentar su eficiencia hasta valores del 42% [82]. En un láser ideal con puntos cuánticos como medio activo, la emisión monocromática podría ser diseñada para ajustarse a los modos de la cavidad; y presentaría una dispersión de energía casi nula, y menor potencia de consumo [83]. Además, estos láseres se podrían fabricar sin necesidad de implementar más chips en el dispositivo, simplemente mediante una sintonización fina de la densidad de estados energéticos [84]. Igualmente, los puntos cuánticos podrían operar como emisores monofotónicos, es decir, capaces de emitir fotones uno a uno según la demanda. La fuerza impulsora del desarrollo de estos emisores monofotónicos es su aplicación en el mundo de la computación cuántica y la criptografía [85,86]. Para usar los fotones emitidos como bits cuánticos (*qubits*) sería necesario que la fuente los emitiera con una energía y polarización predefinida, algo sólo alcanzable con estas nanoestructuras. Incluso los puntos cuánticos en sí mismos podrían funcionar como dispositivos de almacenamiento clásicos o también como *qubits* (almacenamiento según el estado cuántico). Una posibilidad para fabricar una memoria de *qubits* sería usar una molécula de doble punto cuántico donde el valor del *qubit* depende del estado de un excitón en el sistema.

Sin embargo, el camino hacia el desarrollo de puntos cuánticos útiles para dispositivos ha sido tortuoso. El primer logro en la síntesis de estas estructuras fue llevado a cabo por Rocksby en 1932 [87] con nanoinclusiones de CdSe en vidrio, y que han sido comercializadas durante décadas como filtros de colores. Los efectos de confinamiento cuántico en estas inclusiones se demostraron por primera vez experimentalmente por Ekimov y Onushenko en 1984 [88]. Desde entonces, la carrera por conseguir nanoestructuras con un tamaño suficientemente pequeño y de buena calidad cristalina ha sido constante. Son numerosas las técnicas empleadas, entre las que destaca la

fotolitografía, la litografía de haces de electrones y el bombardeo iónico para crear patrones en la superficie sobre los que nucleen las nanoestructuras. Sin embargo, el mecanismo denominado auto-ordenación, en el que mediante el control de las condiciones de crecimiento se consigue que de forma espontánea nucleen epitaxialmente heteroestructuras autoensambladas con una alta homogeneidad y en un solo paso, se está mostrando como suficientemente eficaz.

I.4. Crecimiento epitaxial de semiconductores

De entre los modelos clásicos de crecimiento epitaxial, podemos destacar tres que se encuentran típicamente en la bibliografía: los propuestos por Frank-Van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanow (SK), que se muestran esquemáticamente en la Figura 1.9a, 1.9b y 1.9c respectivamente. El primero de ellos [89] es un modelo de crecimiento bidimensional donde la estructura crece monocapa a monocapa, mientras que con el modelo VW [90] se obtienen islas tridimensionales de forma directa. La aparición de uno u otro viene determinada por un balance energético entre la energía superficial, la energía elástica y la energía de la intercara. Si la energía superficial del sustrato no supera al conjunto de la energía elástica debida a la formación de la capa crecida y la energía asociada a la intercara, tendremos un crecimiento tridimensional VW. En caso contrario, tendrá lugar un crecimiento bidimensional FM. Un caso intermedio es el propuesto por Stranski-Krastanow [91], donde tras la deposición de unas pocas monocapas epitaxiales (“capa de mojado”), comienza el crecimiento tridimensional de islas. El modelo general que explica este tipo de crecimiento se basa en un balance entre las energías superficiales de capa y sustrato, la energía de formación de la intercara, la tensión de la capa y la energía de deformación del sustrato [92]. Así, el crecimiento SK ocurrirá en sistemas donde la formación de capas bidimensionales es favorable durante la deposición de las primeras monocapas. La energía de deformación de la capa aumenta conforme lo hace su espesor, hasta que alcanzado un valor crítico tiene lugar la formación espontánea de islas para relajar la deformación elástica acumulada.

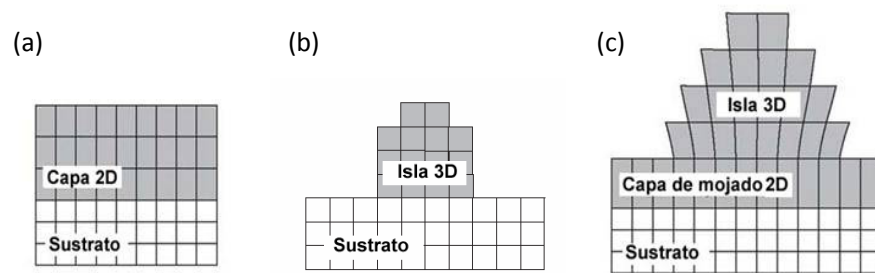


Figura 1.9: Esquema de modo de crecimiento (a) FM, (b) VW y (c) SK

1.4.1 Relajación plástica de heteroestructuras tensadas

La obtención de este tipo de heteroestructuras supone el crecimiento epitaxial de un material monocristalino sobre otro de distinto parámetro reticular. Para los casos en que existe un desajuste reticular medio o bajo, el crecimiento de la epicapa se produce inicialmente de un modo pseudomórfico, es decir, manteniendo el mismo parámetro reticular del sustrato, y por tanto la capa va acumulando energía elástica a medida que aumenta su espesor. Una vez alcanzado el llamado “espesor crítico de capa” (*critical layer thickness, CLT*), el sistema evoluciona hacia una configuración de menor energía mediante la formación de defectos, como es el caso de las dislocaciones (defecto cristalino lineal que lleva asociado una hilera de átomos no enlazados) en la intercara epicapa/sustrato y que son capaces de relajar la tensión acumulada. Las dislocaciones que se encuentran en dicha intercara, y se propagan por tanto paralelas al plano de crecimiento se denominan “dislocaciones de desajuste” (*misfit dislocations, MDs*), a diferencia de las que se propagan a través de la estructura fuera de la intercara, que se conocen como dislocaciones de propagación (*threading dislocations, TDs*).

En este tipo de sistemas, con bajo desajuste reticular, el modelo clásico de Matthews-Blakeslee [93] es el que se utiliza con mayor frecuencia para la determinación de su CLT: la epicapa crece pseudomórficamente con respecto al sustrato hasta que se alcanza un espesor crítico, h_c . A este espesor comienza la generación de MDs como consecuencia del doblado de TDs

provenientes del sustrato, y por tanto comienza la relajación plástica. Sin embargo, cuando existe un alto desajuste reticular con el sustrato, este modelo ya no es aplicable, ya que ahora el espesor crítico es menor que el de una monocapa [94]. Se define entonces otro tipo de dislocaciones, llamadas “dislocaciones de desajuste geométricas” [95], generadas por un mecanismo diferente al clásico de Van der Merwe-Matthews [96] y que acomodan la mayor parte de la deformación asociada al desajuste reticular.

Las dislocaciones existentes en un material pueden moverse por los llamados “sistemas de deslizamiento”, que están constituidos por una dirección de deslizamiento de la dislocación y por un plano de deslizamiento. Este plano de deslizamiento queda a su vez determinado por su línea de dislocación y su vector de Burgers $\mathbf{b}$, el cual no es más que una medida de la magnitud y el sentido de la distorsión reticular asociada a una dislocación. En función de la disposición relativa entre el vector de Burgers y la línea de dislocación, las dislocaciones se clasifican en “dislocaciones de arista”, en las cuales el vector de Burgers y la línea de dislocación son perpendiculares; “dislocaciones de hélice”, en que son paralelos; y “dislocaciones mixtas”, que son aquéllas que tienen una componente de hélice y otra de arista. Los vectores de Burgers de las dislocaciones perfectas en el In(Ga)N con estructura wurzita son: $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ para las de arista (a), $\langle 0001 \rangle$ para las de hélice (c) y $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ para las mixtas ($a+c$).

Aunque se profundizará en este aspecto a lo largo del capítulo III, los principales defectos cristalinos observados en este sistema son las dislocaciones, tanto de desajuste como de propagación. El sistema de deslizamiento favorable para las dislocaciones en una estructura hexagonal de empaquetamiento ideal es $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$ por ser el de mayor densidad atómica [97]. No obstante, para los sistemas aquí estudiados crecidos en el plano (0001), la tensión resultante crítica en los planos basal y prismático sería nulo durante el crecimiento, lo que implicaría que el deslizamiento de las dislocaciones se realizarán en sistemas que contemplen un plano piramidal (Figura 1.10) [98].

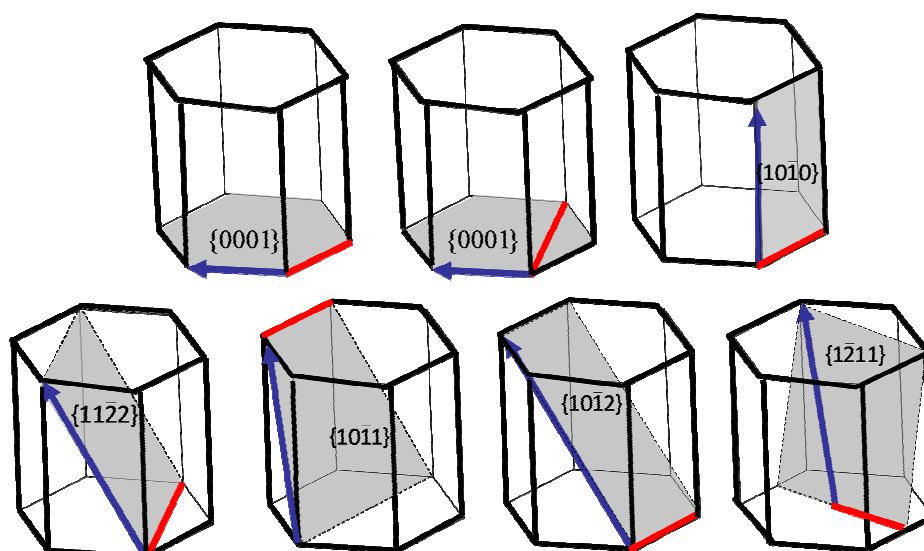


Figura 1.10: Sistemas de deslizamiento para las dislocaciones en el InN tipo wurzita, donde la línea roja indica la dirección de la MD y el vector azul se corresponde con el vector de Burgers

1.4.2. Modelos de espesor crítico

El concepto de espesor crítico fue introducido a finales de los años cuarenta por Frank y Van der Merwe [89], quienes postularon que cualquier capa desajustada cuya energía elástica no supere la energía de formación de las dislocaciones de desajuste, permanece totalmente tensada con sus planos cristalinos en coherencia con los planos del sustrato. Sin embargo, a partir de un cierto espesor (espesor crítico), se favorece energéticamente la formación de MDs que dan lugar a estructuras semicoherentes. Desde entonces, muchos investigadores han estudiado y propuesto diferentes modelos para la predicción del espesor crítico de capas simples utilizando diferentes aproximaciones. La mayoría de ellos pueden englobarse en dos grupos: modelos de equilibrio mecánico y modelos de equilibrio energético. A continuación se revisan los modelos empleados que se han considerado para la obtención de espesores críticos de capa en esta memoria de tesis doctoral.

Modelo de Matthews y Blakeslee

Se trata de un modelo de equilibrio basado en un balance de fuerzas [93]. Para elaborar su teoría, realizaron una formulación exhaustiva del

espesor crítico basada en el equilibrio mecánico, donde la estructura cristalina de la intercara fue reconstruida a partir de las fuerzas que intervienen en las líneas de dislocación. El resultado es el balance entre las fuerzas puestas en juego: en primer lugar, la fuerza elástica ejercida por la epicapa tensada, que transforma una dislocación que proviene del sustrato en una dislocación de desajuste; y en segundo lugar, una fuerza opuesta a la anterior, debida a la tensión de línea de la dislocación, que tiende a mantener a la dislocación como una dislocación de propagación.

Modelo de People y Bean

Se trata de un modelo de equilibrio basado en un balance energético [99]. People y Bean hacen un planteamiento distinto al de Matthews y Blakeslee asumiendo que la generación de dislocaciones de desajuste se puede determinar mediante un balance de energía. Las densidades de energía de varios tipos de dislocaciones fueron calculadas por Nabarro [100], llegando a la conclusión de que la dislocación de hélice es la que tiene menor densidad de energía, en un factor 1,4 con respecto a la de arista. Así, se generarán dislocaciones de desajuste en la intercara cuando la densidad superficial de energía de tensión biaxial sea inferior a la densidad de energía asociada con la formación de una dislocación de hélice a una distancia de la superficie igual al espesor de la capa.

Modelo de Fischer

Fischer *et al.* [101] realizan una aproximación basándose en la teoría del equilibrio para la relajación de la deformación de las estructuras semiconductoras metaestables, que incluye la interacción elástica entre dislocaciones de desajuste rectas. El método desarrollado se basa en la utilización de una fuerza imaginaria para la aplicación de las condiciones límites de superficie. Asumen que las deformaciones y tensiones en una heteroestructura finita, sometida a fuerzas de desajuste reticular, pueden describirse como una superposición de tensiones y deformaciones causadas por fuentes internas reales y fuentes imaginarias aplicadas sobre la superficie externa del cuerpo.

I.5. Motivación, objetivos y estructura de la tesis

A la vista de todo lo expuesto anteriormente, resulta claro el interés de cara a futuras aplicaciones tanto del compuesto binario InN como del ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con alto contenido en indio. Sin embargo, los problemas asociados a su crecimiento hacen que hoy día la tecnología basada en estos materiales esté poco desarrollada. Así, se puede decir que la motivación primera y general de esta tesis doctoral sea la necesidad de generar conocimiento acerca de propiedades intrínsecas, principalmente en lo referente a sus propiedades estructurales, de unos materiales que hasta la fecha, y comparado con otros elementos de la familia de los nitruros, permanecen poco explorados. Para lograr una mejora de las características tanto físicas como tecnológicas de los dispositivos optoelectrónicos, es necesario el establecimiento de relaciones entre la nanoestructura del material y el comportamiento macroscópico de los mismos. Además, el perfeccionamiento de la calidad cristalina de estos materiales trascendería de forma positiva en sus potenciales características eléctricas y ópticas.

A lo largo del desarrollo de los distintos capítulos se hace especial énfasis en los aspectos relacionados con el estado de tensión/deformación de las heteroestructuras estudiadas. Esto es así porque su determinación se considera de especial relevancia debido fundamentalmente a tres factores: por un lado, la tensión como forma de energía interna tiene una profunda influencia en su crecimiento y morfología; en segundo lugar, los procesos de relajación de la tensión pueden desembocar en la formación de defectos, con efectos perniciosos en la futura funcionalidad de los dispositivos; y por último, la deformación afecta a la distancia entre los átomos del material semiconductor, esto es, su parámetro reticular. Éste a su vez tiene una influencia directa en otros parámetros tales como el ancho de banda de energía prohibida, densidad y movilidad de portadores, probabilidad de transiciones electrónicas o campos eléctricos internos entre otros.

Así, en el primer capítulo de resultados se realiza una completa caracterización estructural de capas simples de InN, evaluando su calidad, estructura cristalina, estado de tensión y caracterizando sus defectos estructurales en función de parámetros tales como la temperatura de crecimiento o pseudosustratos empleados. Éste acaba en la propuesta de un

modelo de crecimiento que explique los mecanismos que dan lugar a estos procesos de relajación.

En un segundo capítulo de resultados se caracterizarán heteroestructuras de mayor complejidad consistentes en puntos cuánticos de InN sobre sustratos de GaN/zafiro. El objetivo es conocer, además del estado de tensión, su morfología, nucleación, envejecimiento y efecto sobre estos aspectos de la inclusión de una capa de recubrimiento necesaria para su funcionalidad.

Finalmente, en un tercer capítulo de resultados se variará la composición química de las heteroestructuras mediante la elección de GaN para formar capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ siempre con contenidos medios y altos en indio. Se realizará una primera evaluación de la calidad cristalina, y se contribuirá a conocer las propiedades elásticas de este material para entender su estado de relajación e indirectamente su composición química y espesor crítico de capa con precisión.

Con todo ello, se pretende obtener un mejor conocimiento de las propiedades estructurales de estos materiales, al objeto de establecer reglas de diseño que redunden en la mejora de sus propiedades opto/microelectrónicas, de sus procesos de fabricación y de su implicación en el sector tecnológico actual.

I.6. Hipótesis planteadas

- Es posible crecer estructuras de calidad de capas simples y puntos cuánticos de In(Ga)N mediante diversas técnicas de crecimiento (epitaxia de haces moleculares y epitaxia en fase vapor de compuestos metalorgánicos) y para determinadas condiciones de crecimiento (temperatura, presión, flujo de gases...) sobre sustratos de zafiro, y el empleo opcional de capas amortiguadoras.

- La elección del sustrato influye de forma directa en las propiedades estructurales y morfológicas de las capas y puntos cuánticos de In(Ga)N.

- Las condiciones de crecimiento afectan de forma directa a la calidad cristalina de las capas de In(Ga)N, así como a la calidad cristalina y morfología de los puntos cuánticos de InN.

- Las propiedades estructurales a nivel nanométrico influyen directamente en las propiedades de transporte electrónico de las capas de In(Ga)N y en la eficiencia de emisión de los puntos cuánticos de InN.

- Es posible establecer reglas de diseño al objeto de obtener las mejores relaciones posibles entre nano-estructura del material y sus propiedades electro-ópticas a nivel macroscópico.

- Las técnicas utilizadas, basadas en análisis mediante haces de electrones e interpretación de imágenes obtenidas mediante las mencionadas técnicas, son válidas para dar respuesta a los objetivos planteados.

REFERENCIAS

- [1] J. Bardeen, W.H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948)
- [2] W. S. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949)
- [3] Review and forecast of the laser markets: Part II: Diode lasers, Laser Focus World, Febrero 2007
- [4] A. Teke, H. Morkoç, "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Parte D, Springer, Berlin, Alemania, 2007
- [5] R. Quay, "Gallium Nitride Electronics", Springer, Berlin, Alemania, 2008
- [6] P. Press, "An unexpected discovery could yield a full spectrum solar cell" Berkeley Lab Research News, California (CA), Estados Unidos, 2002
- [7] T. L. Tansley, C. P. Foley, J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986)
- [8] Q. Guo, A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2453 (1994)
- [9] T. Yodo, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada, Phys. Status Solidi B **228**, 21 (2001)
- [10] N. Puychevriev, M. Menoret, Thin Solid Films **36**, 141 (1976).
- [11] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, E. E. Haller, Phys. Status Solidi B **230**, R4 (2002)
- [12] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002)
- [13] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, Appl. Phys. Lett. **81**, 1246 (2002)
- [14] M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki, Phys. Status Solidi B **234**, 750 (2002)
- [15] Y. Saito, H. Harima, E. Kurimoto, T. Yamaguchi, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi, Phys. Status Solidi B **234**, 796 (2002)

-
- [16] T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Mjerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, P. S. Kopev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, B. Monemar, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117407 (2004)
- [17] K. S. A. Butcher, T. L. Tansley, *Superlattices Microstruct.* **38**, 1 (2005)
- [18] K. S. A. Butcher, M. Winterbet-Fouquet, P. P. T. Chen, K. E. Prince, H. Timmers, S. K. Shrestha, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, R. Wuhurer, M. R. Phillips, B. Monemar, *Phys. Status Solidi C* **2**, 2263 (2005)
- [19] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, 123 (1986)
- [20] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aberhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E. E. Haller, *Phys. Status Solidi B* **234**, 787 (2002)
- [21] M. Yoshimoto, H. Yamamoto, W. Huang, H. Harima, J. Saraie, A. Chayahara, Y. Horino, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3480 (2003)
- [22] A. G. Bhuiyan, K. Sugita, K. Kasashima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, V. Y. Davydov, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4788 (2003)
- [23] B. Monemar, P. P. Paskov, A. Kasic, *Superlattices Microstruct.* **38**, 38 (2005)
- [24] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003)
- [25] S. N. Mohammad, H. Morkoç, *Prog. Quantum Electron.* **20**, 361 (1996)
- [26] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994)
- [27] S. K. O'Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83**, 826 (1998)
- [28] E. Bellotti, B. K. Doshi, K. F. Brennan, J. D. Albrecht, P. P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **85**, 916 (1999)
- [29] B. E. Foutz, S. K. O'Leary, M. S. Shur, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **85**, 7727 (1999)
- [30] J. Lu, W. J. Schaff, L. Eastman, C. E. Stutz, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1736 (2003)
-

- [31] I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, Phys. Rev. Lett. **92**, 036804 (2004)
- [32] K. A. Rickert, A. B. Ellis, F. J. Himpsel, H. Lu, W. J. Schaff, J. M. Redwing, F. Dwikusuma, T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. **82**, 3254 (2003)
- [33] I. Mahboob, T. D. Veal, L. F. J. Piper, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **69**, 201307 (2004)
- [34] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Appl. Phys. **96**, 3577 (2004)
- [35] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Wu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, J. Appl. Phys. **94**, 6477 (2003)
- [36] J. B. McChesney, P. M. Bridenbaugh, P. B. O'Connor, Mater. Res. Bull. **5**, 783 (1970)
- [37] A. Koukitu, N. Takahashi, H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1136 (1997)
- [38] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Phys. Rev. B **61**, R7846 (2000)
- [39] X. Xu, P. Specht, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber, C. Kisielowski, Appl. Phys. Lett. **87**, 092102 (2005)
- [40] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **137**, 415 (1994)
- [41] Y. C. Pan, W. H. Lee, C. K. Shu, H. C. Lin, C. I. Chiang, H. Chang, D. S. Lin, M. C. Lee, W. K. Chen, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 645 (1999)
- [42] T. Tsuchiya, H. Yamano, O. Miki, A. Wakahara, A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1884 (1999)
- [43] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **35**, 53 (1994)
- [44] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **137**, 415 (1994)
- [45] T. Yodo, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada, Phys. Status Solidi B **228**, 21 (2001)
- [46] T. Yodo, H. Yona, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada, Appl. Phys. Lett. **80**, 968 (2002)

-
- [47] Y. Sato, S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1641 (1989)
- [48] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, P. W. Wisk, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 179 (1993)
- [49] Q. Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **66**, 715 (1995)
- [50] A. Yamamoto, T. Shin-ya, T. Sugiura, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **189/190**, 461 (1998)
- [51] A. Yamamoto, Y. Yamauchi, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **174**, 641 (1997)
- [52] A. Yamamoto, T. Shin-ya, T. Sugiura, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **189/190**, 476 (1998)
- [53] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schottker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka, J. Cryst. Growth **201/202**, 396 (1999)
- [54] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, Appl. Phys. Lett. **74**, 362 (1999)
- [55] A. G. Bhuiyan, A. Yamamoto, A. Hashimoto, A. Ishigami, IPAP conference series **1**, 343 (2000)
- [56] J. S. Pan, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, H. S. Tan, K. L. Tan, J. Phys. D **29**, 2997 (1996)
- [57] R. Juza, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **239**, 282 (1938)
- [58] R. Juza, A. Rabenau, Z. Anorg. Allg. Chem. **285**, 212 (1956)
- [59] T. Renner, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 28 (1958)
- [60] J. Pastrnak, L. Souckova, Phys. Status Solidi **3**, K71 (1963)
- [61] G. V. Samsonov, "Nitridy", Nawkoda Dumka, Kiev, Rusia, 1969
- [62] H. J. Hovel, J. J. Cuomo, Appl. Phys. Lett. **20**, 71 (1972)
- [63] T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki, A. Katsui, Inst. Phys. Conf. Ser. **106**, 141 (1989)
- [64] A. Wakahara, A. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **54**, 709 (1989)
-

- [65] N. Khan, A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. **92**, 172101 (2008)
- [66] T. B. Fehlbeg, G. A. Umana-Membreno, C. S. Gallinat, G. Koblmüller, S. Bernardis, B. D. Nener, G. Parish, J. S. Speck. Phys. Status Solidi C **7**, 2423 (2007)
- [67] D. Chandrasekhar, D. J. Smith, S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoc, J. Cryst. Growth **152**, 135 (1995)
- [68] A. Yamamoto, Y. Yamauchi, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **174**, 641 (1997)
- [69] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka, J. Cryst. Growth **201/202**, 396 (1999)
- [70] P. A. Anderson, C. E. Kendrick, T. E. Lee, W. Diehl, R. J. Reeves, V. J. Kennedy, A. Markwitz, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **798**, Y12.3 (2003)
- [71] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, H. Lu, W. J. Schaff, G. Teichert, Appl. Phys. Lett. **83**, 3468 (2003)
- [72] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys **31**, 2653 (1998)
- [73] A. Zubrilov, "Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe", John Wiley & Sons Inc., New York (NY), Estados Unidos, 2001
- [74] J. I. Pankove, T. D. Moustakas, "Gallium Nitride (GaN)" Academic Press, San Diego (CA), Estados Unidos, 1998
- [75] G. Cao, "Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications", Imperial College Press, Londres, Reino Unido, 2000
- [76] S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. León, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz, P. M. Petroff, J. E. Bowers, Surf. Sci. **362**, 778 (1996)
- [77] M. Asada, Y. Miyamoto, Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 9 (1986)
- [78] R. Dingle, C.H. Henry, US Patent **3**, 207 (1976)

- [79] N. N. Ledenstov, V. A. Schukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustyinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, S. V. Zaitsev, N. Gordeev, Zh. I. Alferov, A. I. Borovkov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich, *Phys. Rev. B* **54**, 8746 (1996)
- [80] X. D. Huang, A. Strintz, C. P. Hains, G. T. Liu, J. Cheng, K. J. Malloy, *Electron. Lett.* **35**, 41 (2000)
- [81] Informe anual del Business Communications Company, "Quantum Dots: Technical Status and Market Prospects", Código NAN027A, Wellesley (MA), Estados Unidos, 2007
- [82] David Talbot, "TR10: Nanocharging solar", MIT Technology Review, Cambridge (MA), Estados Unidos, 2007
- [83] A. Lahkhtakia, "Handook of Nanotechnology, Nanometer structures: Theory, modeling and simulation", SPIE Publications, Nueva York (NY), Estados Unidos, 2004
- [84] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledenstov, "Quantum dots heterostructures", John Willey & Sons, West Sussex, Reino Unido, 1999
- [85] C. Macchiavello, G. Palma, A. Zellinger, C. Macchi, "Quantum computation and quantum information theory", World Scientific, Londres, Reino Unido, 2000
- [86] A. K. Ekert, D. Bouwmeester, A. Ekert, A. Zeillinger, D. Bouwmeester, *The physics of quantum information*, Springer, Berlin, Alemania, 2000
- [87] H. P. Rocksby, *J. Soc. Glass Technol.* **16**, 171 (1932)
- [88] A. I. Ekimov, A. A. Onushenko, *JETP Lett.* **40**, 1137 (1984)
- [89] F. C. Frank, J. H. V. D. Merwe, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **198**, 205 (1949)
- [90] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1926)
- [91] I. N. Stranski, L. Krastanow, *Sitz. Ver. Akad. Math.-naturwiss. Kl. Abst. Lib.* **146**, 797 (1938)

- [92] A. Rossenauer, "Transmission electron microscopy of semiconductor nanostructures: an analysis of composition and strain state", Springer tracts in modern physics, Berlín, Alemania, 2003
- [93] J. W. Matthews, A. E. Blakelee, J. Cryst. Growth **32**, 265 (1976)
- [94] V. Lebedev, W. Richter, "Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology", Research Signpost, Kerala, India, 2002
- [95] V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys. **100**, 094902 (2006)
- [96] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. W. Yang, M. A. Khan, J. Mater. Res. **11**, 580 (1996)
- [97] D. Hall, D. J. Bacon, "Introduction to dislocations", Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, 1984
- [98] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **83**, 5187 (2003)
- [99] R. People, J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985), erratum Appl. Phys. Lett. **49**, 229 (1986)
- [100] F. R. N. Nabarro, "Theory of crystal dislocations", Dover Publications Inc., Nueva York (NY), Estados Unidos, 1997
- [101] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, Phys. Rev. Lett. **73**, 2712 (1994)

CAPÍTULO II:

Metodología experimental

II.1. Introducción	45
II.2. Técnicas de crecimiento epitaxial	45
II.2.1. Epitaxia por compuestos organometálicos en fase vapor	45
II.2.2. Epitaxia por haces moleculares.....	47
Caracterización in situ durante el crecimiento: Difracción de electrones reflejados de alta energía.....	49
II.3. Técnicas de caracterización basadas en haces de electrones.....	49
III.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	51
Microscopía electrónica de transmisión convencional.....	53
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	54
Difracción de electrones.....	54
II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro	55
Tomografía de electrones en modo STEM-HAADF	57
II.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	57
II.3.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones	58
II.4. Preparación de muestras electrón-transparentes	60
II.4.1. Preparación de los listones	61
II.4.2. Desbaste mecánico	61
II.4.3. Adelgazamiento iónico.....	62
II.5. Procesado e interpretación de imágenes de microscopía electrónica	63
II.5.1. Filtrado de imágenes HRTEM	63
II.5.2. Análisis del campo de deformaciones de la red cristalina: el algoritmo de fase geométrica	65
II.5.3. Análisis de patrones de moiré.....	66
II.6. Equipamiento experimental utilizado	67
REFERENCIAS	70

II.1. Introducción

A lo largo de este capítulo se expondrán resumidamente las técnicas experimentales utilizadas para realizar las medidas y obtener los resultados que se discutirán en los siguientes capítulos.

En primer lugar se detallan las técnicas de crecimiento epitaxial empleadas en otros centros de investigación para el crecimiento de las muestras investigadas. A continuación, se describen las técnicas de microscopía electrónica empleadas para la caracterización estructural y de composición de las mencionadas muestras, así como las herramientas para la interpretación de imágenes obtenidas, y el proceso de preparación de muestras electrón-transparentes. Finalmente, se muestra el equipamiento experimental utilizado para la obtención de las medidas mostradas en los siguientes capítulos de esta tesis doctoral.

II.2. Técnicas de crecimiento epitaxial

II.2.1. Epitaxia por compuestos organometálicos en fase vapor

Se conoce como Epitaxia en Fase Vapor de Compuestos Organometálicos (*MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy*, MOVPE) a una técnica de crecimiento epitaxial de materiales, en la que se utilizan precursores organometálicos como fuente elemental de los compuestos que se quieren depositar. En términos más generales, la técnica MOVPE pertenece a la rama de Deposición Química por Vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), que no siempre implica crecimiento epitaxial. Comenzó a desarrollarse a finales de los años sesenta por Manasevit y Simpson [1], y hoy día se considera la técnica de deposición más versátil, consiguiéndose crecer todo tipo de compuestos III-V y II-VI. Su uso, ya consolidado, sigue creciendo paulatinamente para la producción industrial y comercial de semiconductores con aplicaciones en dispositivos.

En esta técnica, el gas portador, generalmente H_2 , N_2 , He o Ar, que contiene las especies reactivas se hace circular sobre el sustrato, el cual se encuentra en la cámara de crecimiento en unas condiciones de temperatura y presión constantes. Bajo estas condiciones determinadas se produce la

pirólisis de los compuestos organometálicos, dando lugar entonces a una serie de procesos físicos y químicos sobre la superficie que dan lugar a la deposición de una capa delgada o nanoestructura. La presión empleada normalmente varía entre 10-100 mbar, mientras que la temperatura se encuentra en el rango de los 500 °C hasta los 1000 °C. Esquemáticamente, el proceso se puede dividir en siete pasos [2], los cuales se ilustran en la Figura 2.1.

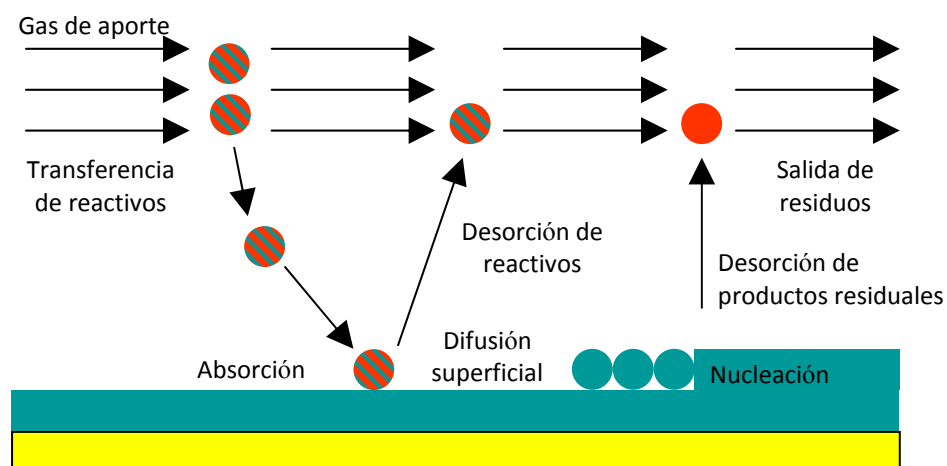


Figura 2.1: Esquema de las etapas del proceso de crecimiento por MOVPE

- Obtención de un flujo de vapor rico en precursores, el cual se consigue manteniendo el gas portador en el interior de cilindros de acero inoxidable (burbujeadores) que contienen los precursores, en estado sólido o líquido, a temperatura y presión estables. El gas portador se satura con vapores organometálicos para aportar una cantidad controlada de portadores dentro de la cámara de crecimiento. Este gas saturado con precursores se transporta a la región de crecimiento.
- Transferencia de los reactivos a la superficie del sustrato.
- Ruptura de los enlaces de las moléculas organometálicas, y absorción de radicales en la superficie del sustrato.
- Procesos físico-químicos superficiales (reacciones, difusión y nucleación).
- Desorción de productos.

- Transferencia de productos al flujo principal de gas.
- Transporte de los productos fuera de la región de crecimiento.

Estos pasos se pueden agrupar en dos procesos principales que conducen al crecimiento de la heteroestructura: por un lado, los procesos relacionados con el transporte de materia, donde se suministran los reactivos y se retiran los productos de desecho; y por otro lado, los que representan reacciones químicas y procesos físicos involucrados en la superficie del sustrato. La velocidad a la que suceden éstas está determinada por la cinética de las reacciones.

II.2.2. Epitaxia por haces moleculares

La tecnología MOVPE compite con una técnica alternativa de crecimiento epitaxial bien asentada, conocida como Epitaxia por Haces Moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) [3,4]. En MBE se emplea un haz de moléculas generado por evaporación de los elementos deseados, que se encuentran en forma sólida en el interior de los crisoles llamados celdas de efusión o de Knudsen. Estas celdas se someten a calentamiento por efecto Joule, y la cantidad de cada elemento se controla mediante un obturador presente en cada celda de efusión. Los haces formados conteniendo cada elemento se hace incidir sobre un sustrato caliente mantenido en condiciones de ultra alto vacío, que es donde ocurre la deposición. Un esquema simplificado de una cámara de crecimiento por MBE se muestra en la Figura 2.2 [5].

En el caso de que uno de los elementos a depositar sea nitrógeno (como sucede con los III-N), y dado que su molécula precursora más común es gas diatómico inerte a las temperaturas comunes de crecimiento, se hace necesario activar la molécula de N_2 para generar radicales de nitrógeno altamente reactivos. Esta activación puede provocarse bien mediante haces de iones o mediante un plasma. En este último caso, se habla entonces de epitaxia por haces moleculares inducida por plasma (*Plasma Induced Molecular Beam Epitaxy*, PIMBE).

La existencia de ultra alto vacío en la cámara garantiza el crecimiento de muestras con alta pureza y hace posible el uso de técnicas de análisis *in situ*. La ventaja de tener un control rápido sobre las fuentes, ya que el

obturador se puede abrir o cerrar en términos de décimas de segundo, permite a su vez un gran control sobre la composición (o también el dopaje de la muestra) y la obtención de intercaras abruptas. Además, el MBE permite el empleo de una temperatura de crecimiento menor que en el caso de MOVPE, normalmente en torno a los 450-550 °C o incluso más bajas, dado que la mezcla de precursores es más efectiva y necesita de una energía de activación térmica menor. De hecho, la técnica MBE ha sido responsable de la revolución en la fabricación de dispositivos físicos debido a las posibilidades tan versátiles que presenta en la obtención de nanoestructuras, estructuras multicapa y superredes [6].

Sin embargo, el exigente mantenimiento del sistema de ultra alto vacío es una de las grandes desventajas de esta. Además, comparado con MOVPE, la deposición sólo es controlada en áreas limitadas, lo que a su vez limita su uso e implementación a escala industrial.

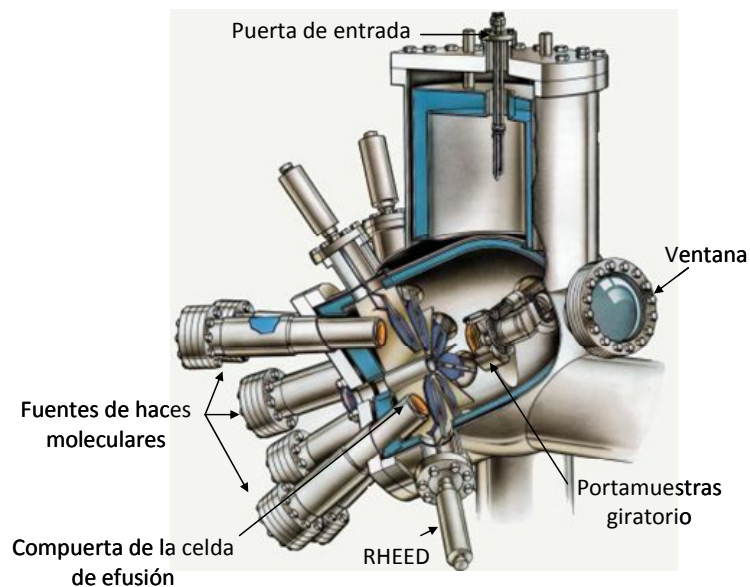


Figura 2.2: Esquema de una cámara de crecimiento MBE

Caracterización *in situ* durante el crecimiento: difracción de electrones reflejados de alta energía

La técnica de monitorización *in situ* conocida como difracción de electrones reflejados de alta energía (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED) es una herramienta básica para determinar el modo de crecimiento. Consiste en hacer incidir un haz de electrones altamente energético (2-100 kV) sobre la muestra con un ángulo rasante [7]. Los haces dispersados, que al incidir con ángulo tan bajo solamente penetran unas pocas monocapas, interfieren constructiva o destructivamente, y son recogidos en una pantalla fluorescente, proporcionando información acerca de la topografía y cristalografía de la superficie de la muestra. El diagrama resultante consiste en una serie de bandas distanciadas entre sí una cantidad que se relaciona con el parámetro reticular en superficie del cristal [8]. Si la superficie de la muestra es plana, las bandas serán abruptas, mientras que si existe cierta rugosidad, el diagrama será más difuso, ofreciéndose así información de las distintas reconstrucciones superficiales [9], y también de la velocidad de deposición de los distintos materiales [10].

II.3. Técnicas de caracterización basadas en haces de electrones

El reducido tamaño y espesor de las estructuras crecidas requiere para su inspección y análisis de potentes técnicas en lo que a resolución se refiere. En las técnicas de análisis en las que se emplea como base radiación electromagnética, su resolución viene dada por la longitud de onda de ésta. Por ejemplo, en microscopía óptica, donde se emplea luz visible, la resolución teórica se sitúa en unos centenares de nanómetros, algo por debajo de una micra; y cuando se emplean rayos X como base para la caracterización estructural y de composición de las muestras, la resolución teórica alcanza unas decenas de nanómetros. La dualidad onda-corpúsculo del electrón se puede aprovechar para alcanzar resoluciones menores, y es lo que constituye la base de la microscopía electrónica. Según la relación establecida por De Broglie, la longitud de onda asociada a un electrón acelerado por una diferencia de potencial V viene dada por la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{1,226 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{V}} \text{ [Å]} \quad (\text{Ec. 2-1})$$

donde h es la constante de Planck y p representa el momento lineal del electrón.

Por ejemplo, para un electrón al que se le acelera mediante una diferencia de potencial de 100 kV, tendremos $\lambda=0,038 \text{ Å}$; mucho menor que el diámetro del átomo. Aunque esta resolución es inalcanzable ya que no existen lentes electromagnéticas perfectas, sí queda claro que, dentro de las diversas técnicas de análisis, aquellas que se basan en la interacción de un haz de electrones altamente energético con el material de estudio son las que mejor permiten conocer las propiedades a escala micro- y nanométrica de los sistemas estudiados.

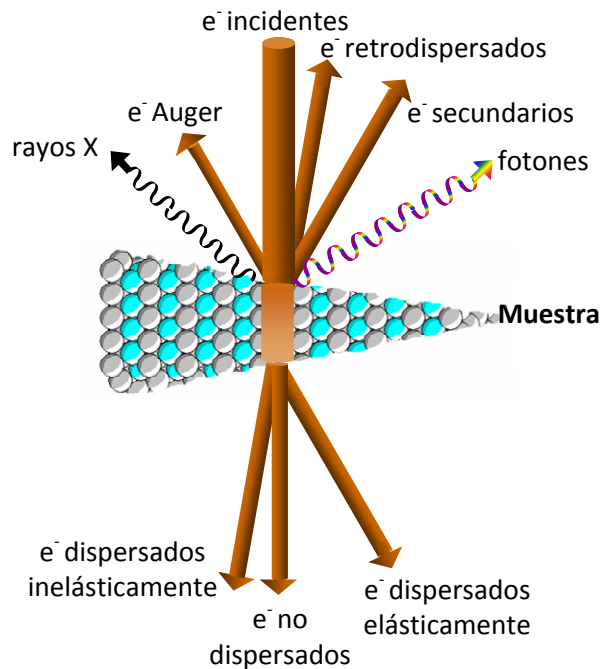


Figura 2.3: Señales resultantes de la interacción haz de electrones-muestra

Durante este proceso de interacción surgen numerosos efectos entre el haz incidente y la muestra que dan lugar a una serie de señales; varias de las cuales se recogen en la Figura 2.3, y que se engloban dentro de lo que se

conoce como interacción electrón-materia. El análisis de estas señales individualmente o de forma combinada, da lugar a diversas técnicas de caracterización que proporcionan distinta información, a menudo complementaria, sobre las propiedades intrínsecas de las estructuras estudiadas. A continuación se detallan aquéllas empleadas durante el presente trabajo.

III.3.1. Microscopía electrónica de transmisión

En un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM), el haz de electrones es generado por un filamento, generalmente de wolframio (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6), bien por emisión termoiónica o bien por emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG). En el primero de los casos (ver Figura 2.4a) la emisión se genera como consecuencia del calentamiento del filamento al aumentar la corriente que circula por él hasta que a un determinado valor tiene lugar la emisión termoiónica. Para lograr un haz controlable se aplica una pequeña diferencia de tensión al cilindro Wehnelt, de tal forma que se logra que los electrones emitidos converjan. En un microscopio FEG, el haz es generado por un filamento en forma de punta (ver Figura 2.4b), la cual tiene un diámetro típico de unas centenas de nanómetros. Al primer ánodo se le aplica una fuerte diferencia de potencial, de tal forma que el intenso campo eléctrico generado es capaz de extraer electrones de la punta. Otro voltaje aplicado al segundo ánodo (típicamente 80-200 kV) es el encargado de acelerar los electrones a través de la columna.

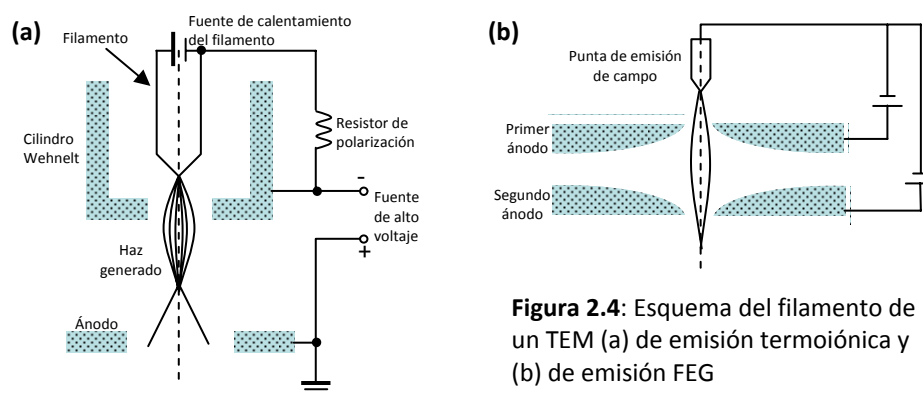


Figura 2.4: Esquema del filamento de un TEM (a) de emisión termoiónica y (b) de emisión FEG

La principal ventaja que presenta este tipo de emisión es que, dado que la punta es de muy reducidas dimensiones, la coherencia espacial del haz es muy grande, además de que la dispersión de energía de los electrones generados es mínima; o en otras palabras, el haz es muy monocromático. Igualmente, la densidad de corriente es enorme, por lo que un microscopio FEG es ideal para aplicaciones que requieran una fuente brillante y coherente (como se verá más tarde microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y microscopía electrónica de transmisión-barrido). Por contra, su precio es mucho más elevado, su mantenimiento es más costoso, y requiere de un ultra-alto vacío en la columna para evitar la oxidación de la punta [11].

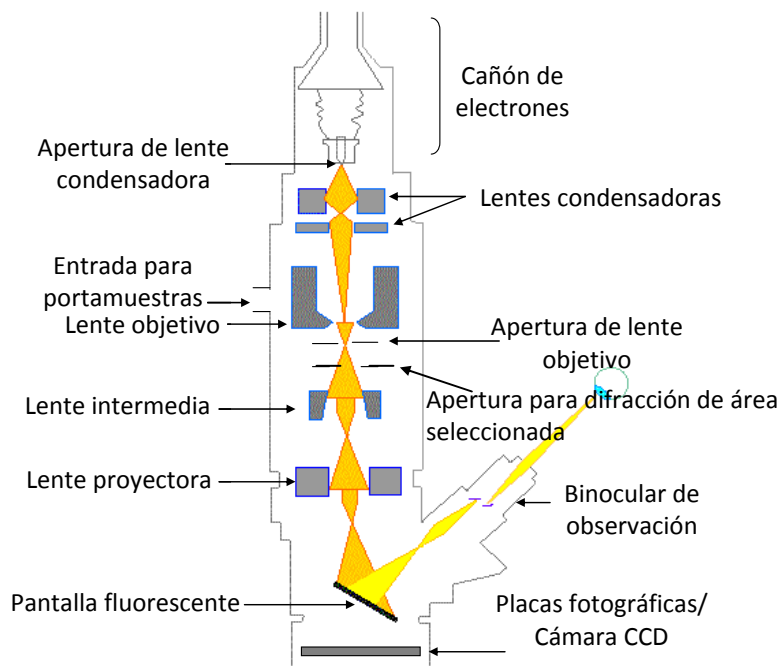


Figura 2.5: Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión

En uno u otro modo, el haz generado pasa por un conjunto de lentes condensadoras (bobinas electromagnéticas), cuya función es reducir al máximo el tamaño de la sonda, y posteriormente incide sobre la muestra (un esquema general de un microscopio electrónico de transmisión se muestra en la Figura 2.5). Ésta es atravesada por los electrones, para lo cual debe tener un espesor típicamente no mayor de $1\ \mu\text{m}$ (condición que se conoce

como de “electrón-transparencia”); y una imagen proyectada o un diagrama de difracción de su estructura interna es formada por la lente objetivo con uno o varios de los haces resultantes de la interacción (ver nuevamente Figura 2.3). En modo imagen, mediante la utilización de la apertura de objetivo se seleccionan los haces de interés, dando lugar a diferentes modos de formación de imagen. Otra configuración distinta es la resultante de ajustar el sistema de lentes de tal forma que el plano focal anterior de la lente objetivo sirva de objeto para las lentes intermedias. En ese caso, en la pantalla se proyecta el diagrama de difracción de la muestra. Estos diferentes modos de trabajo se exponen a continuación.

Microscopía electrónica de transmisión convencional

En inglés, "*Conventional Transmission Electron Microscopy*, CTEM". En este caso, una vez obtenido el diagrama de difracción en la pantalla, se selecciona únicamente uno de los haces difractados para formar la imagen. Cuando se trabaja seleccionando solamente el haz transmitido, se habla de trabajo en condición de campo brillante (*bright field*, BF), mientras que si se evita el haz transmitido y se selecciona uno de los difractados, se habla de condición de campo oscuro (*dark field*, DF); como se puede ver en la Figura 2.6a y 2.6b respectivamente.

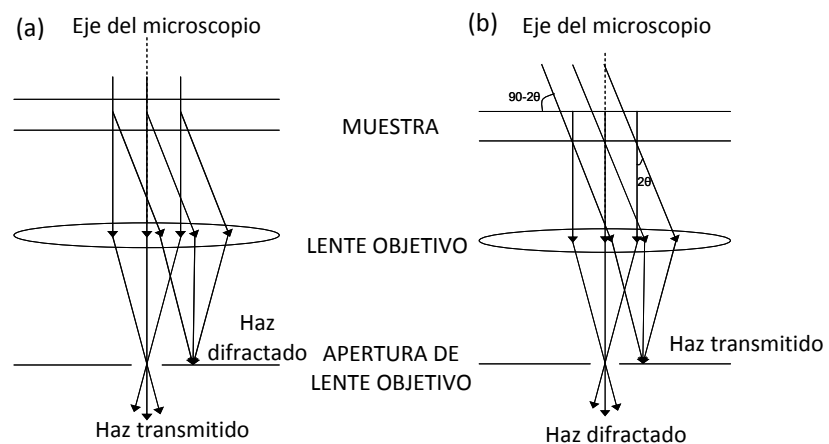


Figura 2.6: Esquema de rayos para el modo de trabajo (a) BF y (b) DF

En el caso de muestras cristalinas, la difracción de Bragg (o de electrones coherentes dispersados elásticamente) se puede controlar

mediante la orientación de la muestra. Esta difracción se puede utilizar para crear un contraste en la imagen de TEM, dando lugar a un modo de trabajo llamado “contraste de difracción” (*Diffraction Contrast*, DC). Para obtener un contraste nítido en imágenes DF y BF, en muchas ocasiones es necesario girar la muestra hasta obtener la “condición de dos haces” (*2-Beams*, 2B), en la que sólo uno de los haces difractados es intenso (el otro haz intenso es el transmitido). Esta técnica ha sido la empleada en el contexto de este trabajo para visualizar e identificar defectos cristalinos, fundamentalmente dislocaciones de propagación.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

En inglés, “*High Resolution Transmission Electron Microscopy* HRTEM”. En este caso trabajamos con la técnica denominada “contraste de fase”. Consiste en seleccionar con la apertura de objetivo varios haces, de tal forma que la interferencia de sus fases se traducen en contrastes por variaciones de intensidad en la imagen. Es una herramienta muy potente, ya que permite visualizar los potenciales proyectados asociados a columnas atómicas individuales, obteniéndose así información estructural a nivel atómico. Sin embargo, es una técnica muy sensible a multitud de parámetros: la imagen puede variar con pequeños cambios de espesor, orientación, foco o como consecuencia de distintos tipos de astigmatismo introducidos por las lentes electromagnéticas. Por ello, la interpretación de las imágenes HRTEM pocas veces es directa.

Difracción de electrones

Como se comentó anteriormente, si se focaliza el haz de electrones en el plano focal anterior de la lente objetivo, lo que se obtendrá en la pantalla será un diagrama de difracción. El esquema de rayos para esta configuración y la de formación de imagen se muestra en la Figura 2.7. Estos diagramas consisten en la proyección de una serie de haces difractados emergentes del cristal, con una distribución y distancias al haz transmitido característico de la estructura cristalina del material estudiado y la orientación empleada. Además, si colocamos una apertura de selección de área en el plano imagen de la lente objetivo, obtendremos un diagrama de

difracción de área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED), el cual proporciona información sobre una determinada porción de la muestra.

Es una técnica muy versátil, ya que el análisis e interpretación de los diagramas permite obtener gran cantidad de información sobre el cristal estudiado, entre otras la determinación de constantes reticulares, la identificación de fases y estructuras cristalinas, la determinación de la simetría cristalina o relaciones de orientación (direcciones de crecimiento o coherencia de intercaras), o la identificación de defectos estructurales.

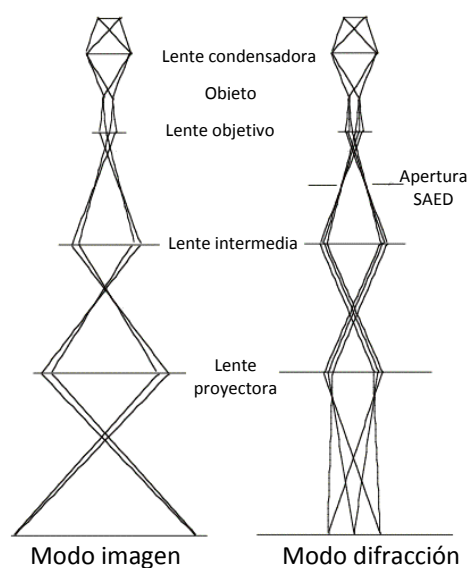


Figura 2.7: Esquema de rayos para el modo de formación de imágenes (izquierda) y de difracción de electrones (derecha)

II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro

Al igual que sucede con TEM, la microscopía electrónica de transmisión-barrido (*Scanning-Transmission Electron Microscopy*, STEM) se basa en la dispersión elástica de los electrones transmitidos tras interactuar con la muestra. Sin embargo, el mecanismo de formación de imágenes difiere notablemente. Ahora, sobre la muestra no incide un frente de ondas plano, sino convergente; y la imagen se va formando punto a punto a medida que la sonda electrónica barre la superficie de la muestra. La señal que se genera a

la salida de la muestra es recogida por una serie de detectores. Uno de los más característicos consiste en un detector con geometría anular que recoge los electrones dispersados a alto ángulo. El esquema general se muestra en la Figura 2.8. Se habla entonces de detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro (*High Angle Annular Dark Field*, HAADF).

La formación de imágenes en CTEM se basa en su mayor parte en procesos de dispersión elástica de Bragg, de lo que se obtiene una distribución de intensidades coherente y por tanto fuertemente dependiente de diversos parámetros como espesor de la muestra, desenfoque o aberración de las lentes del microscopio [12]. Sin embargo, en STEM es posible obtener diferentes tipos de formación de imágenes dependiendo de la geometría del detector empleado. A medida que aumenta el diámetro interno del detector anular se elimina la mayor parte de la difracción coherente y, además, bajo esas condiciones, se demuestra que el contraste en la imagen formada tiene una dependencia aproximadamente de tipo cuadrático con el número atómico ($\sim Z^2$) [13,14]. Así, gracias a las imágenes STEM-HAADF es posible obtener información estructural directa de los materiales investigados [15,16] y además una información cualitativa de la distribución de la composición en la muestra.

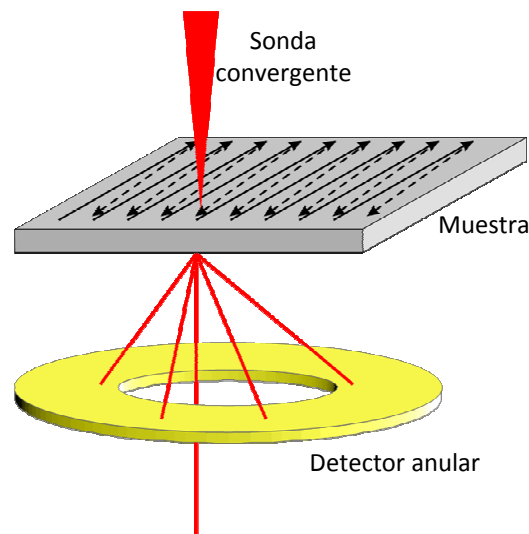


Figura 2.8: Esquema simplificado del modo de trabajo de la técnica HAADF-STEM

Tomografía de electrones en modo STEM-HAADF

Como cualquier otra forma de tomografía, la tomografía STEM-HAADF es esencialmente una técnica utilizada para obtener reconstrucciones tridimensionales de un objeto a partir de una serie de proyecciones bidimensionales. El procedimiento se puede resumir en tres etapas [17]: adquisición de imágenes, alineamiento y reconstrucción. La adquisición de las series se lleva a cabo girando secuencialmente la muestra en torno a uno o dos ejes y grabando las imágenes proyectadas a intervalos de ángulo pequeños y constantes. Para lograr la mayor resolución, es esencial que el intervalo de giro sea lo más grande posible y así el número de imágenes obtenidas se maximice. En la etapa de alineamiento se corrigen las pequeñas desviaciones tanto espaciales como rotacionales de todas las imágenes obtenidas con respecto a un eje común, lo cual se logra calculando la correlación cruzada entre las distintas imágenes de modo secuencial y haciendo seguimiento de marcadores fiduciales colocados en elementos distintivos de las imágenes. Este paso es la clave para obtener una reconstrucción verosímil, ya que pequeños desalineamientos pueden reducir drásticamente la fidelidad del elemento reconstruido.

Esta reconstrucción tomográfica se basa en la asunción de que las imágenes adquiridas son proyecciones verdaderas de la estructura. Por tanto, la intensidad de cada imagen debe guardar una relación monótona con alguna función dependiente del espesor o la densidad de la estructura. En el caso de muestras cristalinas, la técnica BF-TEM está dominada por contrastes de fase, como es el caso de los contrastes de Fresnel en el borde de las muestras, o de contraste de amplitud dinámicos como las franjas de espesor. La ventaja de emplear el modo HAADF-STEM es que se trata teóricamente de una configuración insensible a dichos contrastes; ya que la intensidad observada en este tipo de imágenes es linealmente dependiente del espesor de la muestra y, como se mencionó anteriormente, proporcional al cuadrado del número atómico Z .

II.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

Cuando el haz de electrones, bien sea generado en modo TEM o STEM, interacciona inelásticamente con un átomo de la muestra puede existir

una transferencia de energía tal que provoque que un electrón del átomo promocione desde un orbital interno a la banda de conducción. Otro electrón de un orbital más externo pasaría a reemplazarlo, y la diferencia de energía existente entre los dos estados se emite en forma de fotón de rayos X [18,19]. Estos fotones pueden ser recogidos por un detector dedicado a la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDX), que generalmente consisten en una unión p-i-n de Si dopado con Li o Ge y enfriados con N₂ líquido para evitar señales asociadas a ruido térmico. Cuando un fotón incide en la parte activa del detector genera un número de pares electrón-hueco que dependerá de la energía de dicho fotón incidente. Este pulso de carga, según su valor, será acumulado por un analizador multicanal en un determinado canal de energía, y posteriormente traducido a espectros de EDX. El proceso de medida de estos fotones es muy rápido (en torno a 10000 cuentas por segundo), por lo que pueden llegar a identificarse aisladamente las señales de forma continua.

A partir de estos espectros es posible hacer medidas cuantitativas de composición en las muestras estudiadas mediante la técnica de Cliff-Lorimer. En ella, para un compuesto tipo A_xB_y, se compara la intensidad integrada de dos picos (I_A y I_B) y se relaciona con el cociente de concentraciones (C_A y C_B) mediante la expresión [20]:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (\text{Ec. 2-2})$$

donde k_{AB} es una constante que tiene en cuenta los llamados factores de corrección ZAP: número atómico del elemento (Z), coeficiente de absorción (A) y fluorescencia (P). Es una técnica relativamente sencilla, rápida, directa y de fácil interpretación, pero por el contrario su resolución espacial es más limitada y no es efectiva para detectar elementos de bajo número atómico.

II.3.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS), es una potente técnica inicialmente desarrollada por Hilier y Baker [21] a mediados de la década de los cuarenta del siglo pasado. Se basa en considerar la dispersión inelástica de los electrones tras su interacción con la muestra, ya que los electrones salientes

han perdido una cierta cantidad de energía que es medida directamente en un espectrómetro EELS [22]. El esquema general de este tipo de espectrómetros se muestra en la Figura 2.9.

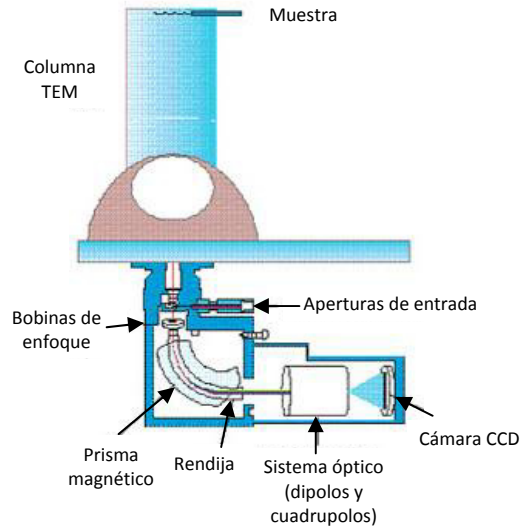


Figura 2.9: Esquema de un espectrómetro EELS

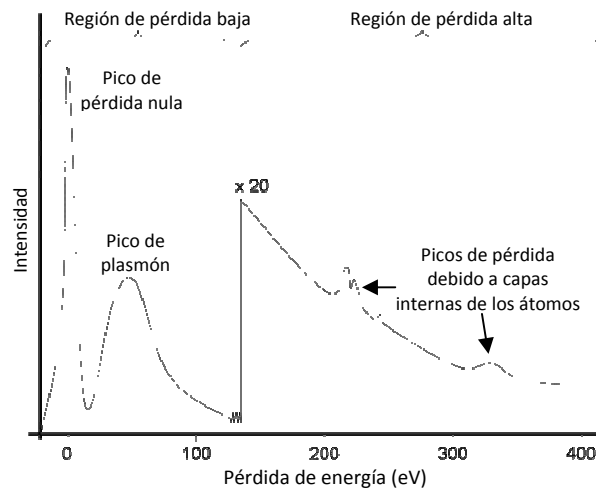


Figura 2.10: Apariencia de un espectro EELS típico, donde se distinguen las tres zonas habituales

Los electrones que han atravesado la muestra, tanto transmitidos como dispersados inelásticamente entran en el espectrómetro a través de una apertura que limita su número, y son deflectados por un prisma

magnético a mayor o menor ángulo según su energía cinética. Los haces dispersados son focalizados mediante una serie de dipolos y cuadrupolos, y finalmente recogidos por una cámara CCD. Lo que se obtiene en pantalla es un espectro de pérdida de energía, donde se relaciona la intensidad de los distintos picos con la variación de energía respecto a una de referencia. El aspecto típico de un espectro EELS se muestra en la Figura 2.10.

En un espectro típico EELS se distinguen tres zonas características: (i) Un pico de pérdida nula de energía (*zero loss peak*, ZLP) correspondiente a los electrones no dispersados o dispersados elásticamente. Se puede utilizar para obtener información acerca del espesor de la muestra. (ii) Una zona de pérdidas bajas de energía (5-100 eV). Destaca el pico de plasmón, consecuencia de la oscilación colectiva de los electrones de la banda de valencia al paso de los electrones del haz; y las pérdidas ocasionadas por transiciones individuales entre estados ocupados de la banda de valencia y desocupados de la banda de conducción. Esta zona del espectro proporciona información principalmente acerca de las propiedades ópticas (ancho de banda de energía prohibida), función dieléctrica o densidad conjunta de estados del material. (iii) Una zona de pérdidas altas de energía (>100 eV), consecuencia de transiciones electrónicas internas dentro del material. Proporciona información acerca de la estructura electrónica, el tipo de enlace químico, el estado de oxidación y principalmente, y para lo que se ha utilizado esta técnica en la presente tesis doctoral, para identificar y cuantificar elementos químicos en las estructuras estudiadas. Aunque la lectura no es directa y requiere de un posterior procesamiento de los espectros, comparado con EDX presenta una mayor resolución espacial y la capacidad de detectar elementos de bajo número atómico.

II.4. Preparación de muestras electrón-transparentes

Para poder aplicar cualquiera de las técnicas de caracterización antes mencionadas, es necesario que la muestra a estudiar tenga un espesor lo suficientemente delgado como para que pueda ser atravesado por el haz de electrones. Típicamente, éste debe estar por debajo de 1 μm , por lo que para conseguir dichos espesores, es necesario un laborioso proceso de preparación. Los pasos principales del proceso de preparación de muestras

en sección transversal, que es la más común y compleja, particularizado para el caso de nitruros crecidos sobre zafiro, se resumen a continuación.

II.4.1. Preparación de los listones

El primer paso consiste en cortar dos fragmentos rectangulares de muestra (listones) perpendiculares entre sí, mediante el método de clivado. Adicionalmente, se cortará un número mayor de listones de tamaño similar, típicamente cuatro, de silicio que actuará como soporte. Las caras activas de muestra se pegarán una contra la otra, con pegamento específico para este tipo de preparaciones; y a ambos lados se colocarán los listones de soporte de silicio, de tal forma que se obtiene una estructura tipo sandwich. Esta estructura se coloca en una mordaza para conseguir un mayor empaquetamiento y se calienta para conseguir el curado del pegamento. El aspecto de los listones y de la estructura final se muestra en la Figura 2.11. Para el caso particular de muestras de mayor dureza, como el zafiro, es conveniente introducir entre las dos caras activas de muestra un listón adicional delgado ($\sim 100\ \mu\text{m}$) de silicio que facilitará procesos posteriores.

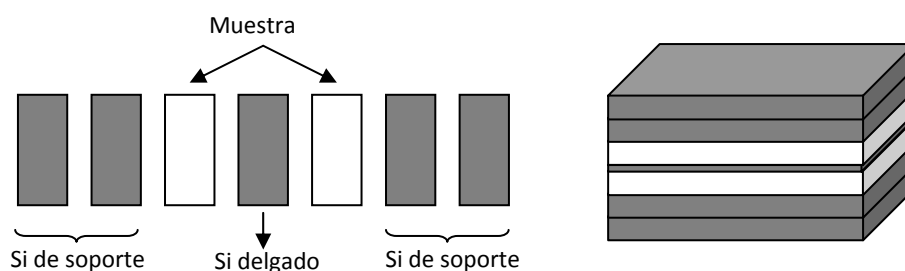


Figura 2.11: Esquema de las estructura de listones antes y después del pegado

II.4.2. Desbaste mecánico

Una vez obtenida la estructura de listones apilados, el siguiente paso es el lijado y pulido de ambas caras. El lijado se lleva a cabo mediante lijas de partículas soportadas de SiC de tamaño variable, de mayor a menor, hasta un espesor de la muestra de $500\ \mu\text{m}$. En ese momento se pule una de las caras hasta obtener una apariencia especular, y se corta una sección circular de la estructura de $3\ \text{mm}$ de diámetro mediante una cortadora ultrasónica. La cara sin pulir se continúa lijando hasta un espesor algo inferior a $100\ \mu\text{m}$.

Finalmente, se realiza un adelgazamiento cóncavo por una o las dos caras, hasta que en el centro el espesor final sea no mayor de $15\ \mu\text{m}$. Se realiza entonces el pulido de esta segunda cara y se coloca una rejilla de cobre del mismo diámetro que la muestra para dar mayor soporte. El resultado final se muestra en la Figura 2.12.

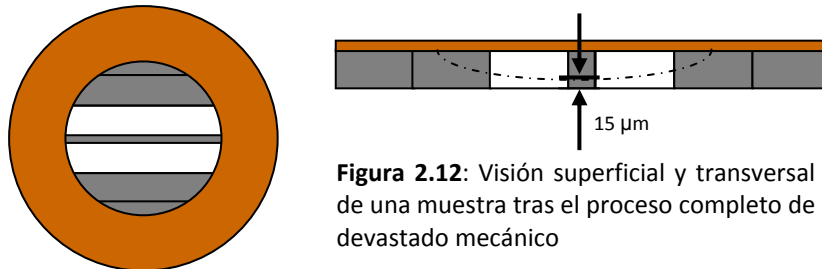


Figura 2.12: Visión superficial y transversal de una muestra tras el proceso completo de devastado mecánico

II.4.3. Adelgazamiento iónico

Como último paso, tras el adelgazamiento mecánico, la muestra con la rejilla se introduce en un adelgazador iónico (en este caso un PIPS de la marca Gatan), en el que se ataca la zona más delgada del área cóncava de forma localizada con dos haces casi rasantes de iones de Ar^+ , perpendiculares a las dos caras activas de la estructura. Estos iones producen una erosión de la muestra hasta que finalmente se abre un orificio en la zona central. En los bordes de este orificio es donde se encuentran las zonas electrón-transparentes ya que en el mejor de los casos tendrá un espesor menor de una decena de nanómetros.

Para el caso particular de las muestras de nitruros crecidas sobre sustratos de zafiro, y dado que éste es transparente, la balsa delgada central de silicio será la que indique más fácilmente el fin del proceso, ya que el color que presenta al paso de la luz transmitida varía a medida que disminuye su espesor. El voltaje empleado en el adelgazador para estas muestras es de 4,5 kV hasta que se abre el orificio central, reduciéndose después a 3,5 kV durante cinco minutos y menor intensidad para eliminar la posible amorfización de la superficie y obtener mayor zona transparente al haz de electrones. Los ángulos de incidencia de los haces de iones utilizados son $4,5^\circ$ en la superficie con rejilla y $3,5^\circ$ en la superficie sin rejilla.

II.5. Procesado e interpretación de imágenes de microscopía electrónica

Una vez obtenidas las imágenes de microscopía electrónica de transmisión empleando alguna de las técnicas anteriores, resulta imprescindible su interpretación para obtener información de aquellas propiedades que interesen. De forma directa, en muchos casos no es posible obtener esa información a nivel cuantitativo, por lo que hay que valerse de otros métodos de tratamiento para ello. A continuación se exponen tres herramientas utilizadas para este fin en la presente tesis doctoral.

II.5.1. Filtrado de imágenes HRTEM

La aplicación de filtros a las imágenes HRTEM previamente recogidas tiene como objeto aumentar la relación señal/ruido en las mismas; y en algunos casos particulares, son muy útiles para resaltar desviaciones de la periodicidad en imágenes periódicas (como es el caso de defectos, intercaras o fronteras de grano en imágenes HRTEM de estructuras cristalinas). Normalmente se aplican en el dominio de la frecuencia, es decir, sobre la transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT) de las imágenes originales. Cabe destacar los filtros de paso-bajo, paso-alto, pasa-banda, Wiener y Bragg. Estos dos últimos se comentan a continuación con mayor detalle ya que son los empleados para el análisis de imágenes HRTEM en esta tesis doctoral.

- Filtro Wiener:

Este filtro [23] de tipo lineal se aplica a una imagen de forma adaptativa, ajustándose por sí mismo a la varianza local de la imagen. Divide la FFT de la imagen en vecindades de tamaño $m \times n$, y para cada una de ellas estima la media y la desviación estándar. Así, estima el ruido en la FFT y, para cada frecuencia espacial, su amplitud, con lo que posteriormente consigue reducirlo.

- Filtro de Bragg:

Este filtro aplica una máscara en el espacio recíproco a las posiciones de los picos de Bragg de las zonas periódicas de la imagen, de tal forma que elimina la información de toda la imagen a excepción del área que queda

encerrada en el interior de dicha máscara [24]. Viene seguido por la aplicación de una FFT inversa para obtener la imagen filtrada. Es muy importante elegir el tamaño adecuado de máscara, ya que un tamaño reducido en exceso de las mismas puede introducir posteriormente artefactos o pérdida de información en la imagen filtrada [25].

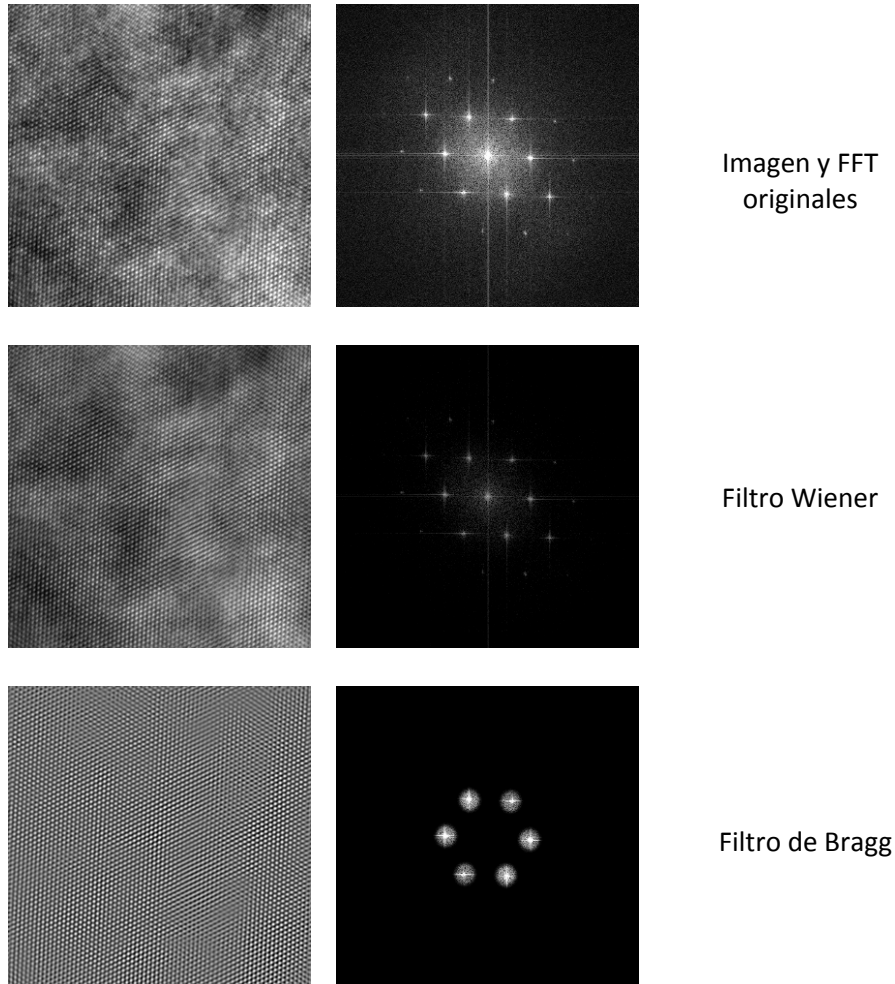


Figura 2.13: Efecto de los filtros de Wiener y Bragg sobre una imagen original HRTEM y su correspondiente transformada rápida de Fourier

El efecto de ambos tipos de filtros se muestra en la Figura 2.13. Como se puede observar, el resultado de aplicar el filtro de Wiener es más fiel a la apariencia de la imagen original, pero suavizándola y otorgándole un mayor

contraste al reducir uniformemente el ruido, mientras que la imagen a la que se le ha aplicado el filtro de Bragg es una superposición de las tres familias de franjas correspondientes a la FFT inversa de los pares de picos seleccionados, eliminando el resto de frecuencias, con lo que resulta más sencillo identificar posibles desviaciones de la periodicidad, aunque elimina el resto de información de la imagen.

II.5.2. Análisis del campo de deformaciones de la red cristalina: el algoritmo de fase geométrica

El algoritmo de fase geométrica (*Geometric Phase Algorithm*, GPA) fue desarrollado por M. Hÿtch *et al.* [26,27] con el fin de poder estimar el campo de tensión-deformación presente en distintas estructuras a partir de imágenes HRTEM. Se basa en el análisis de las dos componentes de la fase de la onda que representan la intensidad en una imagen, y se fundamenta en el uso de imágenes de fase a partir de dos reflexiones principales no colineales de la transformada de Fourier de una imagen HRTEM.

La intensidad (I) de una imagen de microscopía se puede representar mediante:

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} I_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{Ec. 2-3})$$

que no es más que la intensidad de la imagen en la posición $\mathbf{r}$, donde $\mathbf{g}$ son las periodicidades correspondientes a las reflexiones de Bragg o el vector del espacio recíproco donde:

$$I_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) e^{i P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})} \quad (\text{Ec. 2-4})$$

son los coeficientes de la serie de Fourier, obtenidos por la transformación inversa. Esta transformación tendrá dos componentes, las cuales describen la amplitud ($A_{\mathbf{g}}$) y la fase ($P_{\mathbf{g}}$) de la serie de franjas correspondiente a un vector $\mathbf{g}$. La amplitud está relacionada con el contraste de las franjas y la fase, con su posición. La fase está directamente relacionada con el campo de desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ mediante la expresión:

$$P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 2-5})$$

Midiendo a partir de dos imágenes de fases, se obtendría:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{-1}{2\pi} [P_{g_1}(\mathbf{r})\mathbf{a}_1 + P_{g_2}(\mathbf{r})\mathbf{a}_2] \quad (\text{Ec. 2-6})$$

donde $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ son los vectores de la base para una red del espacio real y correspondientes a los vectores de la red recíproca $\mathbf{g}_1$ y $\mathbf{g}_2$. A partir de lo anterior, el tensor 2x2 de desviación, E , respecto a una red de referencia (notada con subíndice j) se obtiene a partir del gradiente del campo de desplazamientos de la imagen de fases:

$$\frac{\partial \mathbf{u}_i(\mathbf{r})}{\partial j} = E_{i,j}(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 2-7})$$

Los pasos a seguir en la práctica partiendo de una imagen HRTEM son:

- Transformada de Fourier de una zona, generalmente cuadrada.
- Selección de una reflexión en la FFT.
- Obtención de la imagen correspondiente a la fase.
- Seleccionar una región de referencia no tensada y referenciar esa imagen respecto a dicha región dentro de la imagen principal (normalmente el sustrato).
- Obtención de la segunda imagen de fase asociada a otra reflexión no colineal y referenciar ésta última.
- Obtención del tensor del campo de desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ y con ello, el tensor del campo de deformación $\varepsilon(\mathbf{r})$.

Para el procesamiento de imágenes y cálculos del campo de deformación mostrados en este trabajo se ha utilizado la herramienta GPA implementada en el software “Straintool”, desarrollado por el Dr. Pedro Galindo del Grupo Sistemas Inteligentes de Computación de la Universidad de Cádiz.

II.5.3. Análisis de patrones de moiré

Un patrón de franjas de moiré es un patrón de interferencia, en modo imagen, que se produce debido al solapamiento de dos familias de líneas paralelas que poseen un espaciado similar (moiré de tipo traslacional, Figura 2.14a); o que aun siendo igual forman un cierto ángulo (moiré de tipo rotacional, Figura 2.14b).

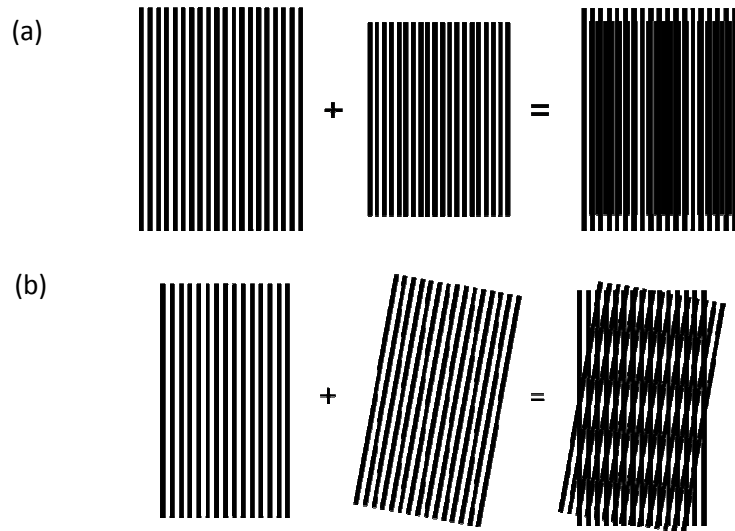


Figura 2.14: Patrón de franjas de moiré de tipo (a) traslacional y (b) rotacional

La expresión general que da cuenta de la distancia entre franjas de moiré tiene la forma:

$$D_m = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \sin^2 \theta}} \quad (\text{Ec. 2-8})$$

donde d_1 y d_2 son los espaciados entre líneas en los dos conjuntos, y θ el ángulo que forman. En TEM, las líneas se corresponderían con planos atómicos de uno o más materiales cristalinos, y la interferencia es producida por fenómenos de doble difracción, en los que cada rayo difractado por el material de arriba actúa como rayo incidente para el material de abajo. Su principal aplicación es en medidas de deformación y detección de defectos.

II.6. Equipamiento experimental utilizado

Las medidas que se mostrarán en posteriores capítulos se han obtenido mediante la utilización de los siguientes microscopios electrónicos de transmisión:



JEOL 1200EX: Dispone de filamento termoiónico de wolframio y opera a 120 kV. Está dedicado a contraste de difracción. El goniómetro con el que cuenta es de doble giro en el rango $\pm 60^\circ$ y entrada lateral.



JEOL JEM 2011: Dispone de filamento termoiónico de LaB_6 y opera a 200 kV. Se ha utilizado para medidas de alta resolución y contraste de difracción. El goniómetro es de doble giro en el rango $\pm 45^\circ$ y entrada lateral. Cuenta con una unidad de EDX. El límite de resolución estructural es de 2,3 Å.



JEOL JEM 2010F: Dispone de filamento de emisión de campo y opera a 200 kV. Cuenta una unidad de Transmisión-Barrido (STEM), y detectores para medidas de HAADF, EELS y EDX. El goniómetro es de doble inclinación en el rango $\pm 24^\circ$ y entrada lateral. Tiene un límite de resolución estructural de 1,9 Å.



JEOL JEM 2500-SE: Dispone de filamento de emisión de campo y opera a 200 kV. Permite hacer medidas EDX, EELS, y HAADF. Cuenta además con portamuestras para realizar experimentos de tomografía de electrones en modo STEM y análisis *in situ*. Su resolución espacial es de 2,0 Å.

Los tres primeros forman parte de la División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. El cuarto se encuentra en el Department of Chemical Engineering and Materials Science de la Universidad de California-Davis (Estados Unidos).

REFERENCIAS

- [1] H. M. Manasevit, W. I. Simpson, Appl. Phys. Lett. **12**, 156 (1968)
- [2] I. Mora Seró, “Crecimiento de los compuestos II-VI mediante MOCVD : Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y Hg_{1-x}Cd_xTe”, Tesis doctoral, Universidad de Valencia (2004)
- [3] A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **41**, 2780 (1970)
- [4] A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8**, S31 (1971)
- [5] www.hlphys.jku.at
- [6] C. T. Foxon, J. Cryst. Growth **251**, 1 (2003)
- [7] R. F. Farrow, “Molecular beam epitaxy: applications to key materials”, William Andrew Publishing, Nueva Jersey (NJ), Estados Unidos, 1995
- [8] W. Braun, “Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth”, Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 1999
- [9] M. G. Lagally, D. E. Savage, H. G. Tringides, “Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces”, Plenum Press, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1988
- [10] P. Vogt, A. M. Frisch, T. Hannappel, S. Visbeck, F. Willing, C. Jung, R. Follath, W. Braun, W. Richter, N. Esser, Appl. Surf. Sci. **166**, 190 (2000)
- [11] D. B. Williams, C. Barry-Carter, “Transmission electron Microscopy: basics”, Plenum Press, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1996
- [12] O. L. Krivanek, N. Delby, A. J. Spence, R. A. Camps, L. M. Brown, Inst. Phys. Conf. Ser. **153**, 35 (1997)
- [13] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, Ultramicroscopy **78**, 111 (1999)
- [14] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, Phys. Rev. Lett. **64**, 938 (1990)
- [15] I. Arslan, A. Bleloch, E. A. Stach, N. D. Browning, Phys. Rev. Lett. **94**, 025504 (2005)
- [16] N. D. Browning, I. Arslan, Y. Ito, E. M. James, R. F. Klie, P. Moeck, T. Topuria, Y. Xin, J. Electron. Microsc. **50**, 205 (2001)

-
- [17] M. Weyland, P. A. Midgley, *Materials Today* **7**, 32(2004)
- [18] J. Goldstein, J. Costley, G. Lorimer, S. Reed, "Quantitative X-Ray analysis in the electron microscope", IITRI, Chicago (IL), Estados Unidos, 1997
- [19] L. Reimer, "Transmission Electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis", Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1984
- [20] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc. Oxford* **103**, 203 (1975)
- [21] J. Hilier, R. F. Baker, *J. Appl. Phys.* **15**, 663 (1944)
- [22] R. F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", Plenum Press, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1996
- [23] N. Wiener, "Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary Time Series", H. Cloth, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1949
- [24] A. F. De Jong, W. Coene, D. Van Dyck, *Ultramicroscopy* **27**, 53 (1989)
- [25] T. Tanji, H. Hashimoto, H. Tomioka, *Ultramicroscopy* **10**, 281 (1982)
- [26] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998)
- [27] M. J. Hÿtch, T. Plamann, *Ultramicroscopy* **87**, 199 (2001)

CAPÍTULO III:

Estudio de capas simples de InN sobre distintos pseudosustratos

III.1. Introducción	77
III.2. Estructura de las muestras estudiadas.....	78
III.3. Influencia de las condiciones de crecimiento del InN hexagonal	79
III.4. Influencia de las capas amortiguadoras en el InN hexagonal	82
III.4.1. Tensión residual y calidad de las intercargas InN hexagonal optimizado/pseudosustrato	83
III.4.2. Defectos estructurales en las capas de InN hexagonal	84
III.4.3. Obtención de capas de InN cúbico y sus defectos estructurales	87
III.5. Modelo para el crecimiento de capas simples de InN hexagonal	95
III.5.1. Consideraciones energéticas sobre la heteroepitaxia de InN	96
III.5.2. Etapas en el crecimiento de capas heteroepitaxiales de InN hexagonal	98
Relajación plástica por introducción de dislocaciones de desajuste geométricas (Etapa A)	101
Relajación elástica durante el crecimiento de las islas (Etapa B)	102
Relajación durante la coalescencia de islas (Etapa C)	105
III.5.3. Defectos estructurales durante el crecimiento de InN hexagonal.	106
Dislocaciones de desajuste geométricas	106
Dislocaciones de propagación generadas por la coalescencia parcial de islas	107
Dislocaciones de desajuste secundarias.....	108
Densidad total de dislocaciones y su decaimiento con el espesor	111
III.6. Impacto de las dislocaciones de propagación en las propiedades eléctricas de las capas de InN hexagonal	115
III.7. Conclusiones.....	118
REFERENCIAS	120

III.1. Introducción

Las excelentes propiedades microelectrónicas predichas para el InN han motivado durante la última década un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica con el fin de mejorar su calidad cristalina. Actualmente no existe una metodología unánimemente establecida para la fabricación de obleas monocristalinas de InN; y como en muchos otros materiales semiconductores, el crecimiento heteroepitaxial de capas sobre sustratos comerciales es la técnica que ofrece mayores garantías de éxito. Un problema fundamental de la heteroepitaxia de InN está asociado con el alto desajuste reticular y diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el InN y los sustratos comercialmente disponibles, que generan altos grados de tensión o deformación en la epicapa y, en consecuencia, la nucleación de defectos estructurales que contribuyen de forma negativa en sus propiedades electrónicas. Así, para poder explotar las ventajas del InN, se debe identificar y evitar en la medida de lo posible la formación de estos defectos. Las medidas más habitualmente utilizadas para intentar mejorar la calidad cristalina del InN se pueden resumir en:

- La nitruración de los sustratos previamente a la deposición de las capas.
- El crecimiento de capas intermedias entre el sustrato y la epicapa de InN (capas amortiguadoras) para reducir el desajuste reticular con el sustrato.
- El control de las relaciones de precursores de los elementos III y V.
- La selección de la temperatura óptima de crecimiento.

El objeto del presente capítulo es llevar a cabo una contribución a esta línea de investigación, realizando un estudio mediante TEM y técnicas afines, principalmente de la importancia de los puntos segundo y cuarto. Así, se analiza la influencia de la disposición de capas amortiguadoras (concretamente GaN, AlN, AlN/GaN y In_2O_3) sobre sustratos comerciales de zafiro en la calidad de capas cristalinas de InN crecidas a distintas temperaturas.

III.2. Estructura de las muestras estudiadas

Las muestras estudiadas en el apartado III.3 y los subapartados III.4.1 y III.4.2 de este capítulo se fabricaron en el *Center for Micro- and Nanotechnology* de la Universidad Técnica de Ilmenau (Alemania) mediante PIMBE. La presión de base utilizada durante los crecimientos fue de aproximadamente 10^{-10} mbar. Para evaporar In, Al y Ga se utilizaron celdas de efusión Knudsen de tipo estándar. El plasma de N proviene de una fuente de radio frecuencias (Oxford Applied Research MDR21) que permite suministrar radicales activos de nitrógeno a partir de N_2 gaseoso de muy alta pureza. La temperatura de cada sustrato se calibró con pirómetros de infrarrojo y cada proceso de crecimiento se monitorizó con diagramas digitalizados *in situ* de la difracción de electrones de alta energía (RHEED) incidiendo continuamente en ángulo rasante con un haz de electrones en la superficie de depósito cristalino. Estas muestras consisten en heteroestructuras compuestas por sustratos de zafiro/nitruros sobre las que se crece InN con estructura hexagonal. La superficie del sustrato fue siempre Al_2O_3 (0001). La configuración detallada de los sustratos fabricados se esquematiza en la Figura 3.1. Todas las capas amortiguadoras, AlN, GaN y AlN/GaN, se han crecido por el modo de crecimiento bidimensional de Frank-van der Merwe a temperaturas del sustrato de 900 y 710 °C para AlN y GaN, respectivamente. La relación de flujos de los precursores III/N permaneció constante durante todo el proceso con el fin de mantener unas condiciones en el crecimiento del AlN y GaN con una adecuada riqueza del metal. Sobre estos pseudosustratos (zafiro/GaN, zafiro/AlN y zafiro/AlN/GaN) se crecieron finalmente las epicapas de InN hexagonal a temperaturas entre 350 y 500 °C, en condiciones estequiométricas (1:1) de flujos In:N para prevenir la acumulación superficial de indio metálico. Los espesores de las capas de InN variaron desde 0,35 hasta 2,2 μm .

Para el caso de las muestras que se describirán en el subapartado III.4.3, las capas de InN se crecieron mediante MBE inducido por plasma sobre obleas de zafiro previamente recubiertas *ex situ* por óxido de indio. Para ello, se depositó sobre un sustrato de zafiro (0001) una capa amortiguadora de 520 nm de espesor de In_2O_3 en un reactor horizontal de MOVPE [1], empleando un flujo de 10 $\mu mol/min$ de trimetilindio (TMI) más 1020

$\mu\text{mol}/\text{min}$ de H_2O para propiciar el crecimiento selectivo del politipo cúbico bcc del óxido, sin aparición de dominios romboédricos. Sobre estos pseudosustratos se depositaron las capas de InN en condiciones similares a las expuestas para las muestras descritas anteriormente.

En lo sucesivo, cada pseudosustrato (conjunto zafiro/capa amortiguadora) se designará como M1, M2, M3 y M4 para GaN, AlN, AlN/GaN y In_2O_3 respectivamente.

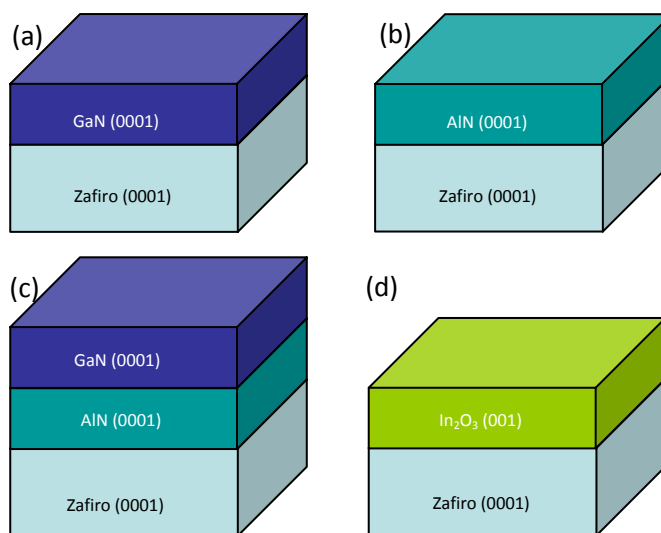


Figura 3.1: Estructura de los pseudosustratos para la deposición de InN (a) M1, (b) M2, (c) M3 y (d) M4

III.3. Influencia de las condiciones de crecimiento del InN hexagonal

El espesor y la calidad de las capas de InN hexagonal variaron en función de las condiciones de crecimiento empleadas y de los pseudosustratos empleados. En la Figura 3.2 se recogen imágenes XTEM convencional de capas de InN crecidas sobre los pseudosustratos M1, M2 y M3, así como el tiempo y la temperatura del sustrato (T_{subs}) empleados, la velocidad de crecimiento y el espesor final de capa obtenido.

Se comprueba que la temperatura de crecimiento representa un papel importante en la calidad estructural y la velocidad de crecimiento de las

capas de InN hexagonal. En el caso de las muestras crecidas a menor temperatura (370 °C), Figuras 3.2b y 3.2c, la velocidad de crecimiento es mayor ($v \sim 4-6$ nm/min), y las capas de InN resultaron ser más homogéneas, continuas y con intercaras más abruptas. Sin embargo, empleando temperaturas mayores (500 °C), Figura 3.2a, se obtienen velocidades de crecimiento menores, y las capas resultaron más heterogéneas, sin lograr la coalescencia total en las zonas próximas a la intercara con el pseudosustrato.

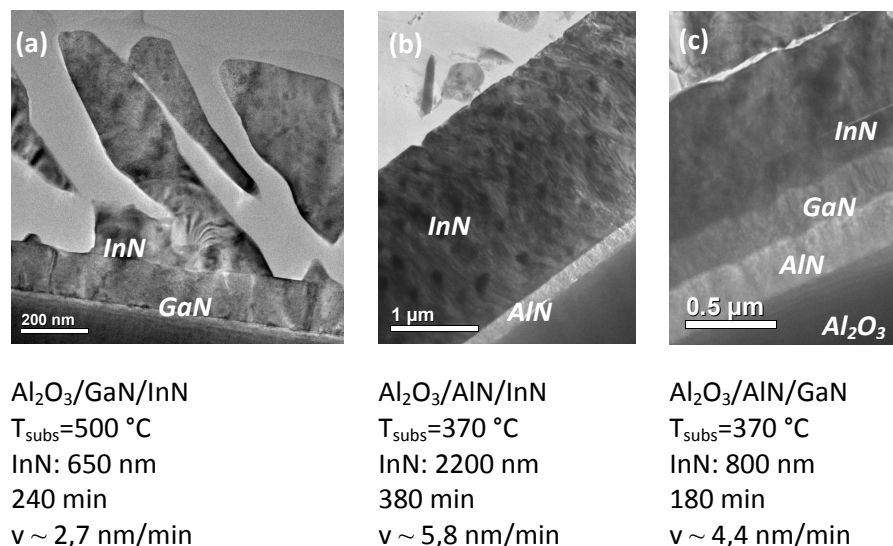


Figura 3.2: Imágenes de las estructuras formadas bajo distintas condiciones de crecimiento empleando los pseudosustratos (a) M1, (b) M2 y (c) M3

Un aspecto característico de las muestras crecidas a mayor temperatura es el crecimiento oblicuo de los distintos dominios con respecto a la dirección perpendicular a la superficie. Aún así, la secuencia de apilamiento atómico dentro de cada dominio corresponde a la de un crecimiento prácticamente heteroepitaxial sobre el pseudosustrato. En la Figura 3.3 se muestra una secuencia de micrografías tomadas a distintos aumentos de la capa de InN crecida sobre M1 y a las condiciones de crecimiento resumidas en la Figura 3.2a. Las flechas negras se dibujan paralelas a las facetas de los dominios mientras que las blancas son perpendiculares a los planos (0001) del InN, a su vez prácticamente paralelos a la intercara InN/GaN y muestran la dirección del apilamiento atómico en la dirección de crecimiento de los distintos dominios. La máxima inclinación

medida entre planos equivalentes en dominios distintos con respecto a la superficie de crecimiento fue $\pm 5^\circ$.

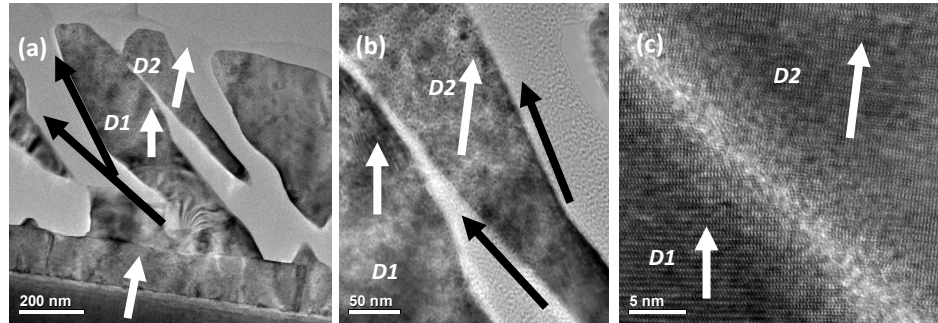


Figura 3.3: Micrografías a distinto aumento de dos dominios (D1 y D2) de la muestra crecida sobre M1

Mediante medidas de difracción de área seleccionada se comprobó que en todos los casos existe un crecimiento heteroepitaxial de las capas amortiguadoras y las epicapas de InN con respecto al sustrato de zafiro. En la Figura 3.4 se muestra como ejemplo un diagrama SAED de las capas de InN crecidas sobre los pseudosustratos M2 y M3. El alineamiento de las distintas reflexiones asociadas a los planos de las estructuras cristalinas de cada capa refleja la ausencia de rotación entre ellas. Las relaciones cristalográficas determinadas a partir de los diagramas de difracción son:

M1: $\langle 01\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{GaN} / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{InN} ; \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{GaN} / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{InN}$

M2: $\langle 01\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{AlN} / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{InN} ; \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{AlN} / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{InN}$

M3: $\langle 01\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{AlN} / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{GaN} / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{InN} ; \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{AlN} / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{GaN} / \langle 01\bar{1}0 \rangle \text{InN}$

Aunque incluso en las capas de calidad más pobre se mantienen estas relaciones epitaxiales de buena orientación a nivel atómico, no se puede hablar de capas monocristalinas, pues los dominios son discernibles a nivel nano y micrométrico. Se observa también que el carácter monocristalino aumenta a medida que lo hace la coalescencia de las capas, en cuyo caso el ángulo de inclinación entre dominios y el ángulo de giro con respecto a la dirección perpendicular a la superficie tiende a anularse.

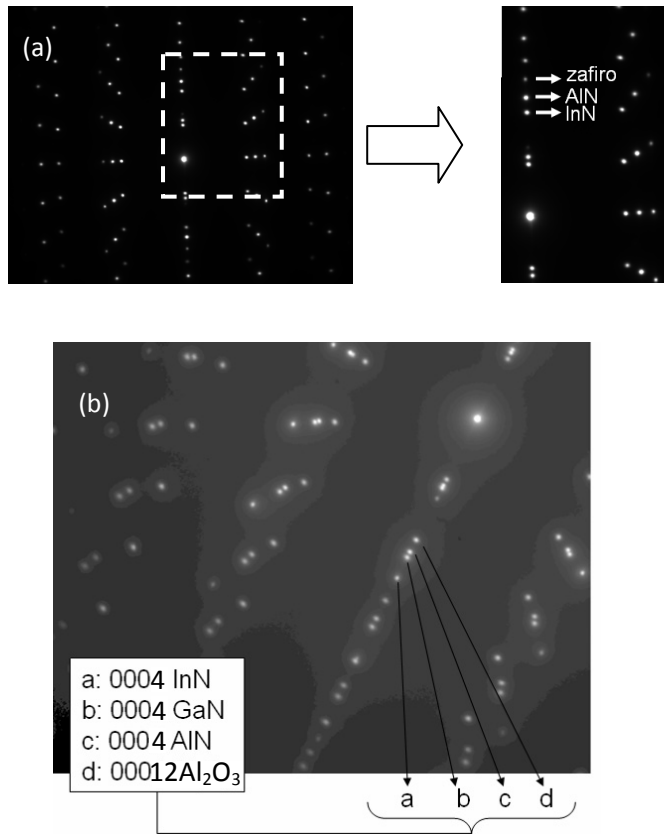


Figura 3.4: Diagramas SAED de las muestras de capas de InN crecidas sobre los pseudosustratos (a) M2 y (b) M3 tomados a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$ de los nitruros y $[01\bar{1}0]$ del zafiro

III.4. Influencia de las capas amortiguadoras en el InN hexagonal

En el anterior apartado se realizó un estudio general del efecto de las condiciones de crecimiento sobre la calidad de las epicapas de InN. En éste se muestra una caracterización más completa del estado de tensión/deformación de las intercaras InN/pseudosustrato, así como de los principales defectos cristalinos encontrados para los casos en que se obtuvieron las capas de InN de mejor calidad cristalina, es decir, sobre M2 y M3.

III.4.1. Tensión residual y calidad de las intercaras InN hexagonal optimizado/pseudosustrato

Es previsible que el alto desajuste reticular entre las redes cristalinas del InN y del sustrato se relaje plásticamente en su mayor parte a través de la aparición de una red de MDs, las cuales se propagan por el plano de la intercara. Éstas fueron localizadas y caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en sección transversal (HR-XTEM), así como la relación asociada de espaciados entre los planos atómicos perpendiculares a la intercara InN/capa amortiguadora. De esta relación es posible extraer la deformación residual a la que está sometida la epicapa de InN debido a las tensiones que las MDs no llegan a relajar.

Las imágenes de HR-XTEM de las intercaras InN/AlN, es decir, usando el pseudosustrato M2 (Figura 3.5a) o InN/GaN, pseudosustrato M3 (Figura 3.5b), muestran una disposición regular de MDs, identificables como la posición donde terminan los semiplanos extras que no tienen continuación en el material con mayor parámetro reticular. Tras analizar varias de estas imágenes, se observó que estas dislocaciones en cada tipo de intercara muestran un espaciado similar entre ellas. Las dislocaciones de desajuste tienen sus líneas paralelas a las direcciones $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ y su vector de Burgers en el plano basal (0001) es $\mathbf{b} = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ o $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$. Mediante la aplicación de filtros de Bragg a distintas áreas de la intercara (zona inferior derecha de cada imagen) se estimó la deformación residual de las capas de InN, ϵ_r , utilizando las ecuaciones:

$$\epsilon_{r(\text{InN/AlN})} = \frac{n \cdot d_{\text{AlN}} - m \cdot d_{\text{InN}}}{n \cdot d_{\text{AlN}}} \quad (\text{Ec. 3-1}); \quad \epsilon_{r(\text{InN/GaN})} = \frac{n \cdot d_{\text{GaN}} - m \cdot d_{\text{InN}}}{n \cdot d_{\text{GaN}}} \quad (\text{Ec. 3-2})$$

donde $d_{\text{AlN}} = 0,2695$ nm, $d_{\text{GaN}} = 0,2765$ nm, y $d_{\text{InN}} = 0,3065$ nm son las distancias entre los planos $\{01\bar{1}0\}$ de las estructuras relajadas de los distintos nitruros; y m y n son respectivamente los números de planos medidos en la epicapa de InN y la capa amortiguadora de AlN o GaN, tomando como origen y final una coincidencia espacial entre ellos. La relación $m:n$, en el caso de la intercara AlN/InN resultó ser $\sim 57:64$ (7 MDs o semiplanos extras por cada 64 planos de AlN respecto a los planos de InN). En este caso la deformación residual calculada con la ecuación (3-1) es de $\epsilon_{r(\text{InN/AlN})} \sim 0,0129$ (1,29%), lo que implica

que mediante las MDs dispuestas en la intercara es posible relajar la mayor parte del desajuste reticular total (un 12,4 del inicial 13,7%, es decir, el ~91%). La intercara GaN/InN muestra la relación empírica entre planos de ~57:63 y a partir de la ecuación (3-2) se deduce un valor de $\epsilon_{r(\text{InN/GaN})} \sim 0,003$, lo que implica una relajación del ~97%. De estos resultados se puede concluir que las epicapas están prácticamente relajadas y no hay gran diferencia entre ambos tipos de pseudosustratos en cuanto a la deformación residual que inducen en el InN hexagonal.

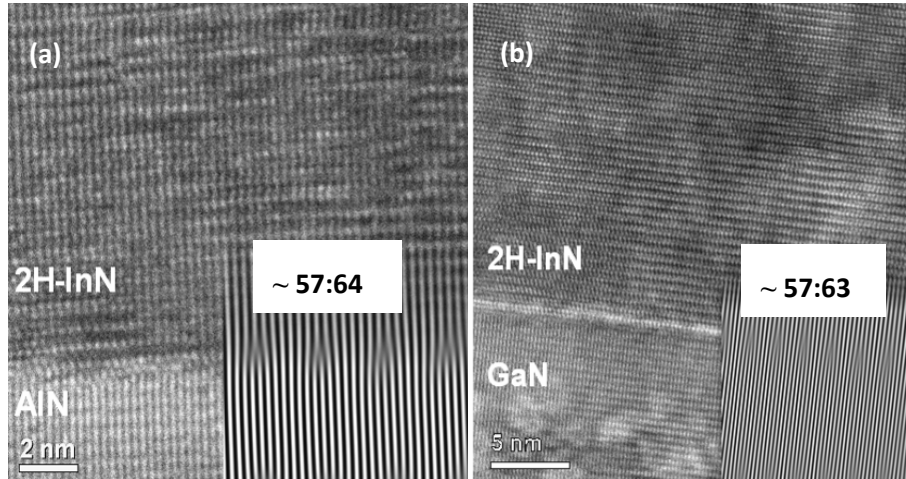


Figura 3.5: Imágenes HR-XTEM de las intercara (a) AlN/InN (pseudosustrato M2) y (b) GaN/InN (pseudosustrato M3). En las inserciones se muestran áreas donde se ha aplicado un filtro de Bragg para una mejor visualización de los planos perpendiculares a la intercara

III.4.2. Defectos estructurales en las capas de InN hexagonal

Un primer tipo de defectos presentes en las capas de InN hexagonal, independientemente del pseudosustrato utilizado para su crecimiento, son las fronteras entre dominios (*Domain Boundaries*, DBs); los cuales se forman tras la coalescencia de distintos dominios entre los que existen pequeños grados de desorientación. Un ejemplo se muestra en la micrografía HR-XTEM de la Figura 3.6, que corresponde a la zona de coalescencia de dos dominios en una capa de InN crecida sobre M2, ligeramente desorientados uno con respecto al otro. Este bajo ángulo de desorientación entre los planos (0001)

genera en la zona de contacto (para una visualización más clara se ha aplicado a una zona de dicha intercara un filtro de Bragg) una falta de coherencia entre ellos que se extiende a lo largo del plano $\{01\bar{1}0\}$ (perpendicular a la intercara), dando lugar así a la mencionada DB.

El segundo tipo de defectos encontrados, y parcialmente relacionados con los anteriores, son las dislocaciones de propagación (*Threading Dislocations*, TDs). Dada su especial relevancia por su influencia en la funcionalidad de los dispositivos, se consideró necesario hacer una caracterización del tipo y densidad de estas TDs. Para ello, se analizaron micrografías XTEM (Figura 3.7a) y PVTEM (Figura 3.7b) convencionales bajo condición de dos haces, en modo campo brillante y campo oscuro, para estimar la densidad total de TDs a distintos espesores. El criterio de invisibilidad para los distintos tipos de dislocaciones y orientaciones se resume en la Tabla III-1.

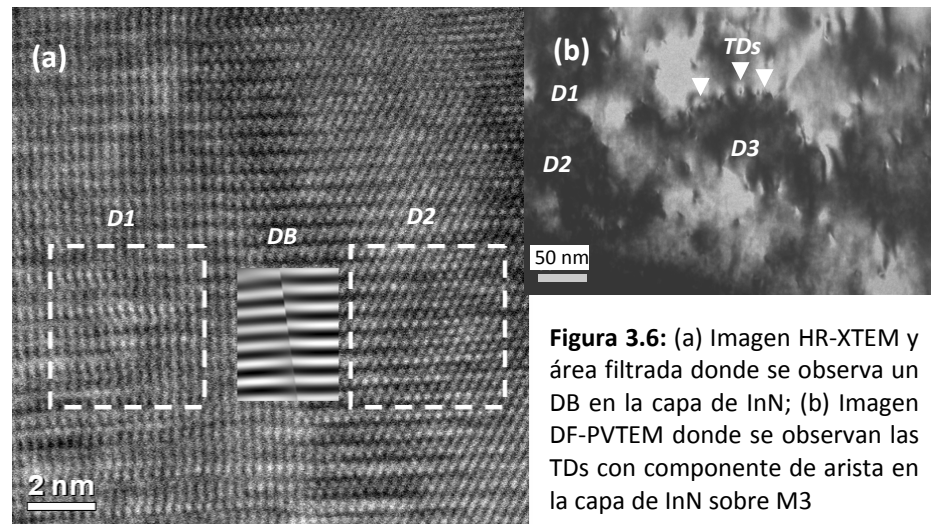


Figura 3.6: (a) Imagen HR-XTEM y área filtrada donde se observa un DB en la capa de InN; (b) Imagen DF-PVTEM donde se observan las TDs con componente de arista en la capa de InN sobre M3

La densidad de TDs de tipo arista pura (*a*) y mixtas (*a+c*) en la superficie de la capa de InN medida mediante contraste de difracción en condición de dos haces, empleando la reflexión $g=01\bar{1}0$ cerca del eje de zona $\langle 0001 \rangle$ en geometría PVTEM, es muy similar para ambos casos, con un valor en torno a $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Igualmente, mediante la misma técnica en geometría XTEM, empleando la reflexión $g=0002$ cerca del eje de zona $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, se determinó un valor en torno a $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ para las TDs de tipo hélice pura (*c*) y

mixtas ($a+c$). Este resultado supone una importante mejora con respecto a valores previamente publicados por otros autores [2,3], quienes muestran valores de densidad de TDs siempre por encima de un orden de magnitud mayores. Además, cabe destacar que tanto para las capas de InN crecidas sobre los pseudosustratos M2 como para las crecidas sobre M3, se observó un decaimiento exponencial de la densidad de TDs a lo largo de la epicapa debido a fenómenos de aniquilación.

Tabla III-1: Criterio de invisibilidad para los distintos tipos de dislocaciones y las orientaciones más convencionales en los nitruros estudiados con estructura wurzita

Geometría	Reflexión	Arista pura (a) $\mathbf{b}=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Hélice pura (c) $\mathbf{b}=\langle 0001 \rangle$	Mixta ($a+c$) $\mathbf{b}=1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$
XTEM $\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$g=0002$	0	$\neq 0$	$\neq 0$
	$g=01\bar{1}0$	$\neq 0$	0	$\neq 0$
XTEM $\langle 01\bar{1}0 \rangle$	$g=0002$	0	$\neq 0$	$\neq 0$
	$g=\bar{2}110$	$\neq 0$	0	$\neq 0$
PVTEM $\langle 0001 \rangle$	$g=01\bar{1}0$	$\neq 0$	0	$\neq 0$
	$g=\bar{2}110$	$\neq 0$	0	$\neq 0$

Entre los orígenes de las TDs que se propagan por las capas de InN, cabe destacar aquellas que provienen de los pseudosustratos empleados. La densidad de TDs medida en la capa amortiguadora (D_t) de AlN tanto en M2 como en M3 es de $D_t(\text{AlN}) \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, mientras que en la capa amortiguadora de GaN en M3 es de $D_t(\text{GaN}) \sim 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; es decir, que la introducción de una segunda capa amortiguadora de GaN sobre la previamente depositada de AlN provoca que la densidad de TDs que llegan a la capa de InN sea tres veces menor, y por tanto esta combinación parece la mejor como capa amortiguadora a la hora de mejorar la calidad cristalina del InN. Sin embargo, hay que tener en cuenta otros factores que contribuyen de forma decisiva a la densidad total de TDs, como el tamaño inicial de las islas y

su posterior coalescencia durante el crecimiento, o la generación de las llamadas dislocaciones de desajuste secundarias (*Secondary Misfit Dislocations*, SMFs). La naturaleza e influencia de estos factores se discutirán en siguientes secciones del capítulo.

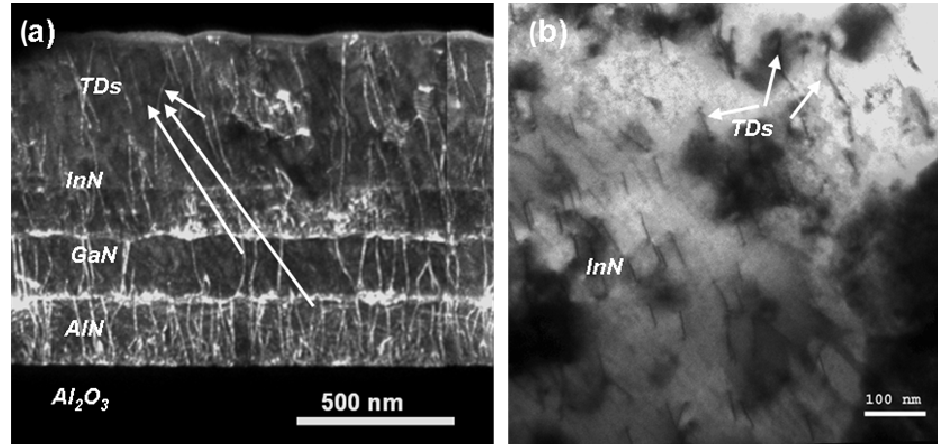


Figura 3.7: Imágenes 2B-DC (a) DF-XTEM y (b) BF-PVTEM donde se muestran las TDs con componente de arista en la capa de InN sobre M3

III.4.3. Obtención de capas de InN cúbico y sus defectos estructurales

El estudio realizado en puntos anteriores, como se indicó, se ha centrado en muestras con estructura hexagonal tipo wurzita ($2H\text{-InN}$), que es la fase termodinámicamente estable bajo las condiciones de crecimiento habituales. Sin embargo, el InN cúbico ($3C\text{-InN}$), con estructura cinc-blenda resulta también de gran interés, ya que teóricamente poseería mejores propiedades electrónicas que el $2H\text{-InN}$ para su aplicación en dispositivos [4]. Por ejemplo, ya que la red de la estructura cinc-blenda es más isotrópica se reduciría significativamente la dispersión de fonones, y se espera conseguir una mayor velocidad de saturación de portadores que en la estructura wurzita [4]. Resultan igualmente atractivas sus propiedades ópticas: aunque el ancho de banda de energía prohibida del $3C\text{-InN}$ aún no se ha podido determinar experimentalmente, al no haberse logrado crecer capas gruesas de este material, se espera que quede establecido en un valor en torno a los

0,53 eV [5], más bajo que en el caso hexagonal. Por estas razones se podría lograr expandir las aplicaciones optoelectrónicas de los nitruros hacia zonas más lejanas en el rango del infrarrojo.

Sin embargo, el problema de la falta de sustratos adecuados para crecer InN persiste en este caso, y por tanto la obtención de capas con la suficiente calidad cristalina sigue siendo un reto difícil de resolver. Hasta la fecha apenas se han publicado trabajos sobre la obtención de 3C-InN: en la década pasada, se presentaron algunos estudios acerca de las propiedades estructurales de 3C-InN crecido sobre GaAs(001) [6], GaP(001) [7], GaAs(111) [8] o circonita(001) [9]. El mejor resultado se logró empleando una capa intermedia de InAs sobre el GaAs(001), aunque el 3C-InN presentaba una gran densidad de fallos de apilamiento debido al alto desajuste reticular con el InAs [10]. En todos estos casos se usó un material con estructura cristalina cinc-blenda como sustrato. Sin embargo, el zafiro es el sustrato más empleado para el crecimiento de nitruros. Con este sustrato, únicamente se ha crecido 3C-InN a bajas temperaturas bien como dominios aislados dentro de 2H-InN o bien directamente sobre su plano-r, el (01 $\bar{1}$ 2) [11], con pobre calidad en todos los casos. En este apartado se muestra el potencial que presenta el óxido de indio como capa intermedia sobre zafiro(0001) para el crecimiento de InN con estructura cúbica, debido en gran parte al excelente ajuste reticular entre los dos materiales.

La Figura 3.8 muestra una micrografía XTEM panorámica de la heteroestructura, donde se observa que las capas de InN y de In₂O₃ están formadas por diversos dominios. La irregularidad de la superficie del In₂O₃ actúa como factor limitante para el crecimiento lateral de dominios más grandes de InN. La Figura 3.9 recoge una micrografía HR-XTEM y un diagrama de difracción de área seleccionada de la intercara entre el zafiro y la capa de In₂O₃. El análisis del diagrama de difracción (expuesto en la Figura 3.9a) muestra que el In₂O₃ cristaliza con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con una relación epitaxial en el plano definida por In₂O₃(001)||Al₂O₃(0001). La fase cúbica del In₂O₃ presenta una estructura tipo bixbita, perteneciente al grupo espacial Ia $\bar{3}$, y con una compleja celda unidad que contiene 80 átomos. El parámetro reticular fue estimado a partir de imágenes HR-XTEM tomando el sustrato de zafiro, supuestamente relajado,

como referencia, obteniéndose un valor de $10,1(3) \text{ \AA}$, en concordancia con otros valores previamente publicados ($10,1192 \text{ \AA}$) [12]. Además, la relación epitaxial se verificó (ver Figura 3.9b) como $\text{In}_2\text{O}_3(001) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ y $\text{In}_2\text{O}_3(1\bar{1}0) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3(\bar{2}110)$.

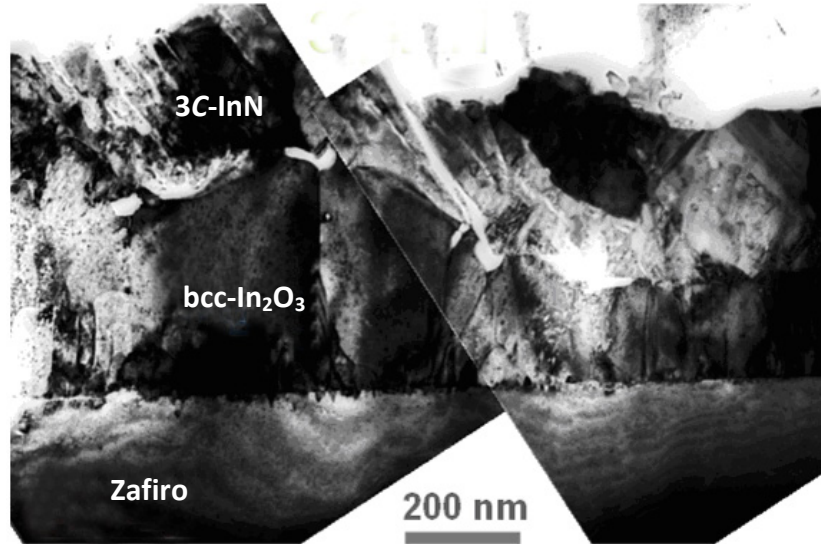


Figura 3.8: Visión panorámica en XTEM del aspecto de la capa de InN crecida sobre In_2O_3 , donde se observan las irregularidades en las superficies y los multidominios tanto del InN como del In_2O_3

En este caso, el desajuste reticular entre zafiro y In_2O_3 se puede describir de forma más apropiada comparando la distancia promedio entre los átomos de oxígeno en los planos $(\bar{2}110)$ del zafiro, $2,382 \text{ \AA}$, y la distancia promedio entre los átomos de indio en los planos $(2\bar{2}0)$ del In_2O_3 , $3,577 \text{ \AA}$; de lo que se obtiene un valor de desajuste del 50%. En la Figura 3.9c se esquematiza la superposición de los planos atómicos más cercanos a la intercara entre ambos materiales, donde la celda unidad del zafiro se representa por una línea discontinua (rombo) y únicamente se muestran los átomos de O situados en el plano de la intercara. La celda unidad del In_2O_3 se representa por una línea negra continua (forma cuadrada) y se muestran las subredes formadas por los átomos de In y de O próximos a la intercara. Las zonas de casi total coincidencia entre los átomos de In y de O (del zafiro) se marcan con circunferencias azules, y como se observa, existe un ajuste

aproximado entre tres planos ($2\bar{2}0$) del In_2O_3 -bcc en la capa con cuatro planos ($\bar{2}110$) del zafiro, lo que se corrobora en la micrografía HR-XTEM de la Figura 3.9b. Los semiplanos extras definen una red ortogonal de dislocaciones, con una densidad lineal de $1,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Cabe mencionar que a pesar de esta alta densidad de MDs no se genera una alta densidad de dislocaciones de propagación en la capa de óxido.

Sobre la superficie de esta estructura de In_2O_3 se creció la capa de InN, y el diagrama de difracción del área que comprende la intercara entre estos dos materiales se muestra en la Figura 3.10a. Como se comprueba, el InN crece con una estructura tipo cinc-blenda, donde los planos (001) del 3C-InN son paralelos a los planos (001) del In_2O_3 -bcc. Esta relación epitaxial se corrobora mediante micrografías HR-XTEM de la intercara como la que se muestra en la Figura 3.10b, obteniéndose las relaciones $\text{In}_2\text{O}_3\text{-bcc}(001) \parallel 3\text{C-InN}(001)$ y $\text{In}_2\text{O}_3\text{-bcc}(1\bar{1}0) \parallel 3\text{C-InN}(1\bar{1}0)$. El parámetro reticular estimado del 3C-InN fue $4,9(8) \text{ \AA}$, en concordancia con los valores previamente obtenidos sobre sustratos de $\text{InAs}(001)$ [10] ($5,04 \text{ \AA}$), $\text{GaAs}(001)$ [6] ($4,98 \text{ \AA}$) y plano-r del zafiro [11] ($4,986 \text{ \AA}$); y resulta así un desajuste reticular con la capa amortiguadora de In_2O_3 del 1,6%. En el diagrama SAED se observa la coincidencia espacial entre las reflexiones {111} del 3C-InN con las reflexiones {222} del In_2O_3 ; ajuste que se refleja en las micrografías HR-XTEM, donde existe una excelente correspondencia entre planos lo que genera una densidad de dislocaciones de desajuste en la intercara muy baja. En el esquema que recoge la superposición de las dos redes (Figura 3.10c) se visualiza la perfecta coincidencia entre las subredes de In en ambos materiales. En la subcapa de átomos de O es posible apreciar la existencia de sitios aniónicos originalmente vacantes, característicos de la estructura bixbita del bcc- In_2O_3 . Este hecho explicaría la capacidad de este material para ser dopado con átomos de otros materiales como Cu, Sn o Zn, así como la alta conductividad eléctrica previamente observada en capas de In_2O_3 [13].

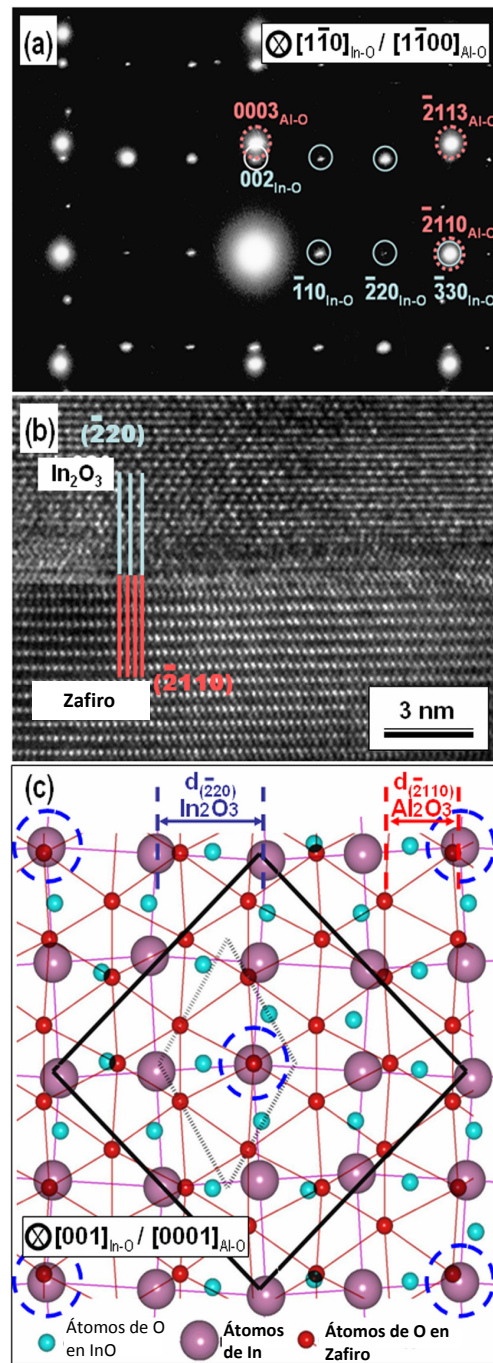


Figura 3.9: (a) Diagrama de SAED a lo largo del eje de zona $[1\bar{1}0]$ del In_2O_3 y $[1\bar{1}00]$ del zafiro, (b) Imagen HRTEM tomada en el mismo eje de zona, (c) Diagrama esquemático mostrando la superposición en la intercara de los átomos de O del Al_2O_3 (átomos rojos) y del In_2O_3 donde se muestra la subred de O (átomos azules) y la de In (átomos morados). Las líneas continua y discontinua muestran la proyección de las celdas unidad del $\text{bcc-In}_2\text{O}_3$ y del zafiro respectivamente

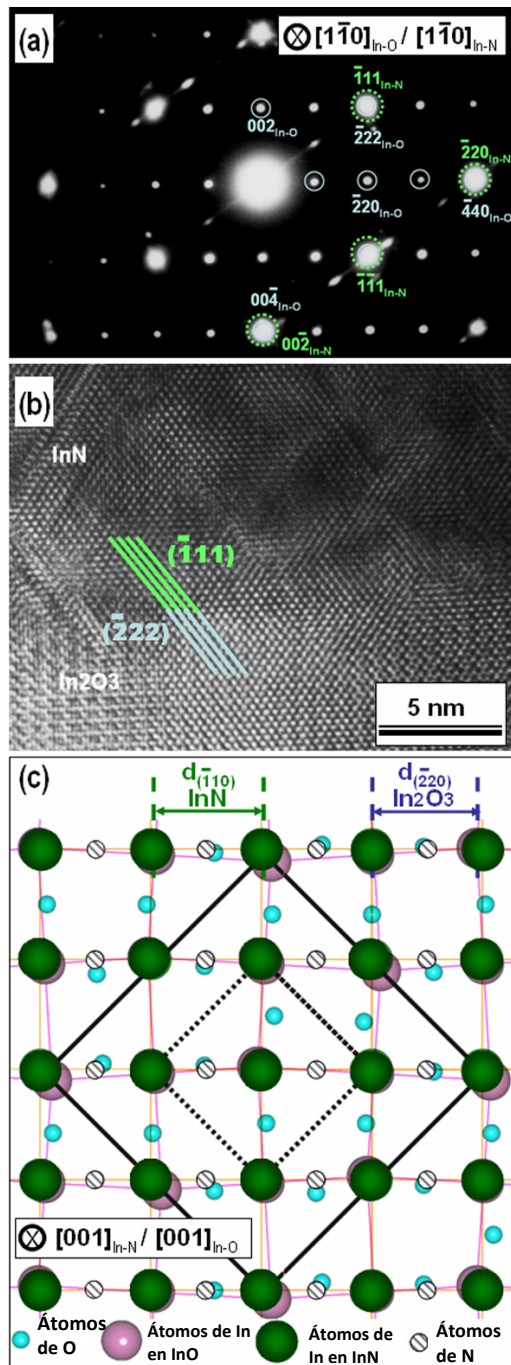


Figura 3.10: (a) Diagrama de SAED tomado a lo largo del eje de zona $[1\bar{1}0]$ de la intercara entre el bcc- In_2O_3 y el 3C- InN , (b) Imagen HRTEM de la misma intercara. Las líneas azules y verdes indican la buena coherencia entre los planos $\{111\}$ de ambas capas, (c) Esquema donde se muestra la superposición en el plano (001) del bcc- In_2O_3 y el 3C- InN . Las líneas continuas y discontinuas indican la proyección de las celdas unidad del bcc- In_2O_3 y el 3C- InN

La existencia de politipo cúbico de InN fue confirmada igualmente mediante medidas de difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) de alta resolución, tomadas en el *Center for Micro- and Nanotechnology* de la Universidad Técnica de Ilmenau (Alemania) (Figura 3.11). En concordancia con los resultados de TEM, no se observan picos asociados a estructura hexagonal que corresponderían a la existencia de 2H-InN. Sin embargo, el pico asociado al 3C-InN es más débil y ancho que el asociado al In_2O_3 -bcc, lo que indica una peor calidad del nitruro. Los parámetros reticulares medidos mediante esta técnica coinciden con los anteriormente encontrados mediante HRTEM y SAED.

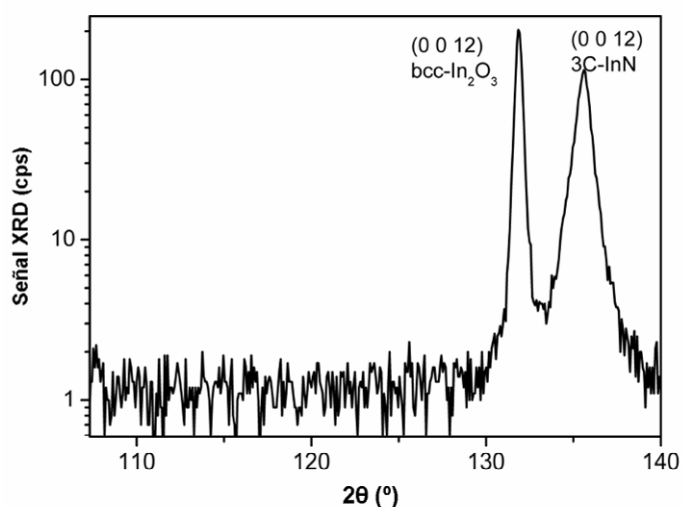


Figura 3.11: Diagrama XRD de la muestra estudiada donde se observan los picos correspondientes al 3C-InN y $\text{bcc-In}_2\text{O}_3$

Así pues, queda demostrado que es posible obtener capas de InN con estructura cinc-blenda sobre zafiro empleando capas amortiguadoras de In_2O_3 -bcc(001), a pesar de que es la fase menos estable termodinámicamente. En este sentido, Mancera *et al.* [14] predijeron que la energía total de la estructura cúbica de InN es únicamente 40 meV/celda unidad mayor que la correspondiente a la estructura hexagonal; y Zoroddu *et al.* [15] propusieron que esta diferencia era incluso menor, 17 meV/celda unidad. Esta pequeña diferencia explicaría el por qué se pueden obtener las dos estructuras de forma experimental dependiendo del sustrato y las

condiciones de crecimiento. Como comparación, la diferencia de energía por celda unidad predicha entre la estructura cinc-blenda y wurzita en el caso del GaN es de 16 meV, lo que implica que el InN puede crecerse tan fácilmente como el GaN en su politipo cúbico [15].

Dos son los factores que dan lugar a la nucleación preferente del politipo cúbico de InN sobrepasando la pequeña barrera energética que da lugar a la transformación de fase desde la hexagonal. En primer lugar, la simetría cuaternaria de la superficie (001) del bcc-In₂O₃ constituiría la principal fuerza motriz que da lugar a la replicación de la configuración atómica cuadrada característica de la estructura cinc-blenda, no posible en la estructura wurzita. En segundo lugar, el casi perfecto ajuste entre planos de los dos materiales da lugar a que la magnitud de la tensión existente en la intercara sea muy baja. Las zonas altamente tensadas del pseudosustrato actuarían como centros activos que favorecerían la transformación hacia InN hexagonal, ya que las energías estimadas de apilamiento en el 3C-InN son todas negativas [16]. De hecho, se observan regiones en la capa de 3C-InN donde existe una alta densidad de defectos de apilamiento, como la que se muestra en la Figura 3.12, lo que demuestra la metaestabilidad del 3C-InN, aun cuando el desajuste reticular es muy bajo. Esto último supone otro factor a tener en cuenta a la hora de controlar cuidadosamente los parámetros de crecimiento. El uso de temperaturas de crecimiento más bajas y una mejora de la planaridad de la superficie del pseudosustrato deberían reducir la concentración de tensiones locales reduciéndose así la formación de fallos de apilamiento (*Stacking Faults*, SFs).

En cualquier caso, la mejora de la calidad cristalina de la capa intermedia de In₂O₃ es una necesidad, ya que la alta rugosidad de su superficie es un impedimento para la fabricación de dispositivos funcionales. Por otro lado, el crecimiento de InN en otros planos cristalinos, como el (111) de In₂O₃-bcc reduciría aún más el desajuste reticular (a un valor en torno al 1%), y acabaría con las desorientaciones entre dominios observada dentro de la capa epitaxial; pero la ventaja de crecer InN sobre una superficie con simetría cuaternaria se perdería, y la simetría hexagonal (111) favorecería la nucleación de InN con estructura wurzita [17]. No obstante, hay que mencionar que el crecimiento de In₂O₃ sobre zafiro es relativamente reciente,

y aún son necesarios trabajos futuros para comprender su naturaleza y mejorar la calidad de las capas.

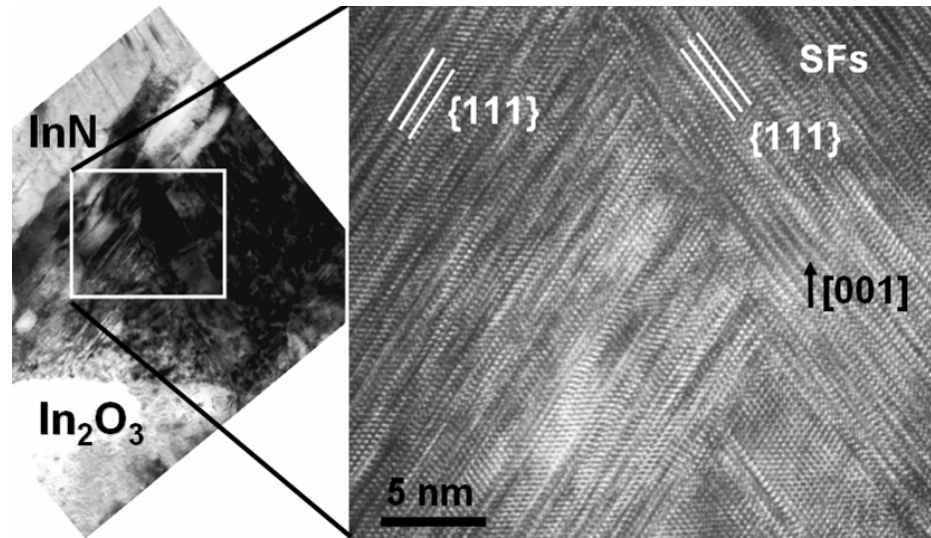


Figura 3.12: Micrografías BF-XTEM y HR-XTEM de un área de la capa de InN tomado a lo largo del eje de zona [110] donde se evidencian fallos de apilamiento (SFs) en los planos {111}

III.5. Modelo para el crecimiento de capas simples de InN hexagonal

Debido a su importancia actual para aplicaciones tecnológicas, y dado que en comparación con el politipo cúbico de InN la cantidad de material estudiado en esta tesis doctoral es notablemente mayor, a lo largo de esta sección se analiza el crecimiento de las capas hexagonales de InN. Para ello se plantea un modelo fenomenológico, desarrollado en colaboración con el Dr. Vadim Lebedev *et al.* del *Center for Micro- and Nanotechnology* de la Universidad Técnica de Ilmenau (Alemania), el cual se basa en criterios termodinámicos, y que se ajusta a los resultados experimentales. A continuación se discute la formación y aniquilación de defectos estructurales en el interior de las capas de InN hexagonal durante el crecimiento, así como la influencia de los que persisten sobre las propiedades eléctricas de las heteroestructuras. Para mayor simplicidad, se particulariza el estudio para la intercara AlN/InN, es decir, para las muestras de capas simples de InN

crecidas sobre el pseudosustrato M2, que son las que muestran mayor grado de optimización.

III.5.1. Consideraciones energéticas sobre la heteroepitaxia de InN

Para analizar la dinámica de crecimiento, se ha considerado un modelo de crecimiento descrito por el Dr. Lebedev *et al.* [18] y aplicado con anterioridad al caso de heteroestructuras 2H-AlN/3C-SiC/Si(111). En el caso más simple, el modo de crecimiento viene determinado por un balance entre las energías de formación de la superficie de la epicapa, σ_{capa} , la energía de formación de la superficie del sustrato, σ_{sub} , y la energía asociada a la intercara, E_{int} . Así, la condición de crecimiento bidimensional (capa a capa) de una epicapa delgada viene dada por:

$$\sigma_{\text{sub}} > \sigma_{\text{capa}} - \Delta E_{\text{M}} + E_{\text{int}} - E_{\text{capa}}(S, T, E_{\text{tens}}) \quad (\text{Ec. 3-3})$$

donde el término ΔE_{M} representa la reducción en la energía total del sistema debida a la presencia de ondulaciones periódicas en la intercara [19,20]. La energía asociada a la formación de la epicapa, E_{capa} , es una función de las condiciones de crecimiento que depende de la sobresaturación S , la temperatura T , y la energía asociada a la tensión debida al desajuste reticular entre la epicapa y el pseudosustrato, E_{tens} . En caso de que la desigualdad no se cumpliese, es decir, el primer término fuese menor que el segundo, se obtendría un crecimiento tridimensional de islas de material.

A continuación se analiza la contribución que tiene cada uno de los términos presentes en la desigualdad. En primer lugar se estiman valores similares de la energía superficial $\sigma_{\text{AlN}} (= \sigma_{\text{sub}})$ y $\sigma_{\text{InN}} (= \sigma_{\text{capa}})$, por lo que el resto de los términos presentes es el que determina el sentido de la desigualdad. Por otro lado la formación de rugosidades en la superficie puede disminuir ligeramente (0,1-0,2 eV) la energía del sistema (ΔE_{M}). En el caso de las muestras estudiadas, como se mostró en el apartado anterior, las intercaras resultaron ser abruptas (tanto la GaN/InN como la AlN/InN), con lo que el término ΔE_{M} puede ser despreciado. De igual forma, la energía asociada a la intercara (la cual es inversamente proporcional al espesor de la capa) puede influir notablemente favoreciendo la replicación de la red del sustrato para el caso de espesores muy pequeños (-10 nm). Sin embargo, para este tipo de

intercaras con un alto desajuste reticular y donde se crecen capas relativamente gruesas es posible considerar nula la contribución de E_{int} .

El factor que decide el sentido de la desigualdad, y por tanto el modo de crecimiento (bi- o tridimensional) es la energía de formación de la capa, E_{capa} (en este caso E_{InN}). Ésta se puede definir como la diferencia entre la energía debida a las condiciones de sobresaturación y temperatura del crecimiento y la energía debida al desajuste reticular del sistema (que varía con el tiempo) tal y como indica la siguiente expresión:

$$E_{\text{capa}} = \left\{ \frac{\Delta\mu}{2A_{(\text{hkl})}} \right\} - n_{\text{lat}} \cdot E_{\text{tens}} \quad (\text{Ec. 3-4})$$

Donde en el segundo término, $n_{\text{lat}}=3$ para la celda hexagonal, y en el primer término $\Delta\mu$ es la diferencia de los potenciales químicos de las fases sólida y gaseosa de las especies precursoras del crecimiento, y $A_{(\text{hkl})}$ el área de intersección de la celda unidad con la superficie orientada en el plano (hkl) de crecimiento. Dado que $\Delta\mu=k_B T \ln(S)$, donde S es la relación de las presiones parciales de los precursores In y N, y k_B la constante de Boltzmann, y considerando las superficies planas y las bajas sobresaturaciones que implican las condiciones estequiométricas In:N (1:1) empleadas en el crecimiento, el valor que se obtiene de $\Delta\mu$ es relativamente bajo. Como ejemplo, para el caso AlN/Si, $\Delta\mu \sim 0,05 \text{ J/m}^2$. Así, se concluye que este término afecta tan levemente al balance global de energías que puede ser despreciado.

Por tanto, tras estas consideraciones, podemos concluir que en sistemas con un alto desajuste reticular, el segundo término de la ecuación (3-4) es el que determina las condiciones de crecimiento e inclina el balance energético hacia el modo 3D. El valor de E_{tens} es muy alto (como ejemplo, $\sim 7 \text{ eV}$ para AlN/Si, un sistema con un desajuste reticular similar al aquí considerado) comparado con el resto de contribuciones mientras no se produzca la coalescencia total de las islas que han nucleado previamente. Se puede afirmar que la influencia de dicho término en el balance energético será el responsable de que no se produzca un crecimiento de tipo 2D en la heteroepitaxia In/AlN o InN/GaN, relegando el resto de contribuciones a un segundo orden. Así, se establece que los pasos clave en el crecimiento de las

capas de InN estudiadas en esta tesis doctoral serán los fenómenos de relajación de tensiones por medio de deformaciones plásticas y elásticas de la epicapa que crece, y en lo siguiente se le prestará especial atención a este tipo de aspectos.

III.5.2. Etapas en el crecimiento de capas heteroepitaxiales de InN hexagonal

Para el caso de nitruros con estructura wurzita altamente desajustados la relajación se produce mediante un mecanismo de crecimiento en tres pasos, que consiste en: la formación de islas planas, su coalescencia parcial y finalmente la introducción de dislocaciones más probablemente en los bordes de las mencionadas islas [21-24]. A lo largo de esta sección se analizarán las distintas etapas del crecimiento de capas de InN basandose en criterios energéticos, para dar explicación a los resultados observados experimentalmente.

Los análisis *in situ* de diagramas RHEED durante el crecimiento llevados a cabo en el *Center for Micro- and Nanotechnologies* de la Universidad Técnica de Ilmenau permitieron distinguir tres etapas diferentes durante el crecimiento. Los cambios observados en los diagramas fueron similares para todos los casos, aunque se midió cierta variación en los tiempos de relajación. Todo lo expuesto a continuación para la descripción detallada del proceso de relajación se refiere al sistema InN(0001)/AlN(0001), es decir, a capas de InN optimizado crecido sobre pseudosustratos del tipo M2.

En la Figura 3.13 se esquematiza el final de las etapas observadas mediante difracción RHEED. La primera etapa (A) consiste en la nucleación tridimensional de islas de InN, de una altura aproximada de $\sim 1,5$ nm, y con una pequeña desorientación con respecto a la capa amortiguadora de AlN. Esta descripción se corresponde con el modo de crecimiento conocido como de Volmer-Weber. La segunda etapa (B) consiste en aumento del tamaño de las islas hasta lograr una coalescencia parcial de las mismas. Finalmente, en la tercera etapa (C) tiene lugar la epitaxia bidimensional de la capa, ya continúa y que a medida que aumenta de espesor, corrige las pequeñas desorientaciones existentes y mejora la morfología de la superficie. Estos

cambios quedan reflejados en los diagramas RHEED de la siguiente forma: existencia de puntos de difracción relacionados con desorientaciones altas entre islas (etapa A); existencia de puntos de difracción relacionados con una estructura orientada (etapa B) y finalmente, alargamiento de las reflexiones, lo que indica superficies más planas y extensas (etapa C).

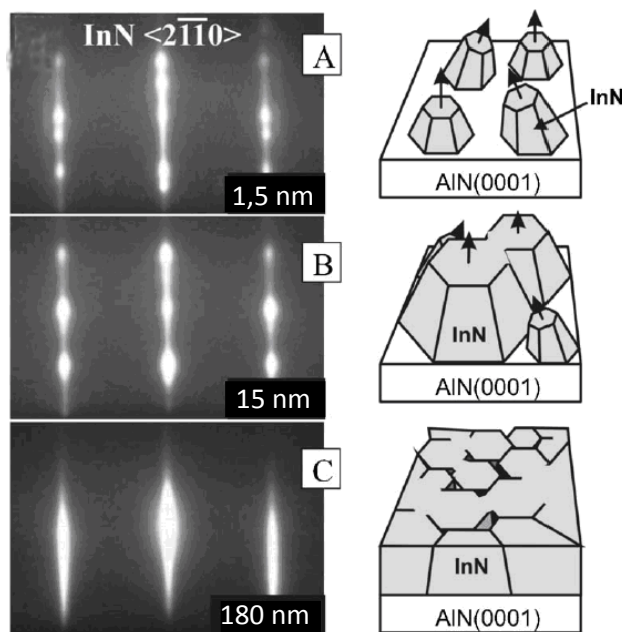


Figura 3.13: Diagramas de RHEED y representación esquemática de la dinámica del proceso de crecimiento de las capas de InN hexagonal en las distintas etapas

Como se mencionó anteriormente, los fenómenos de relajación de tensiones por medio de deformaciones plásticas y elásticas de la epicapa son los que establecen las claves del proceso de crecimiento. En este caso, se comprobó la evolución de la relajación de la red de InN grabando la variación con el tiempo de los perfiles de intensidad de los diagramas RHEED. La imagen mostrada en la Figura 3.14a presenta la dependencia con el tiempo de los perfiles de intensidad RHEED durante las etapas de nucleación y coalescencia en el crecimiento de InN. Cada línea horizontal en la imagen, de un píxel de anchura representa el perfil de intensidad promediado sobre un segundo de crecimiento. La altura total de la imagen equivale a 90 segundos de tiempo de crecimiento. La distancia entre las franjas verticales es

aproximadamente de $1/a$, siendo a el parámetro reticular del InN totalmente relajado. La resolución lateral, 752 líneas en un espaciado total $6/a$ en el espacio recíproco, equivale a una resolución en el espacio real de aproximadamente $0,02 \text{ \AA/pixel}$.

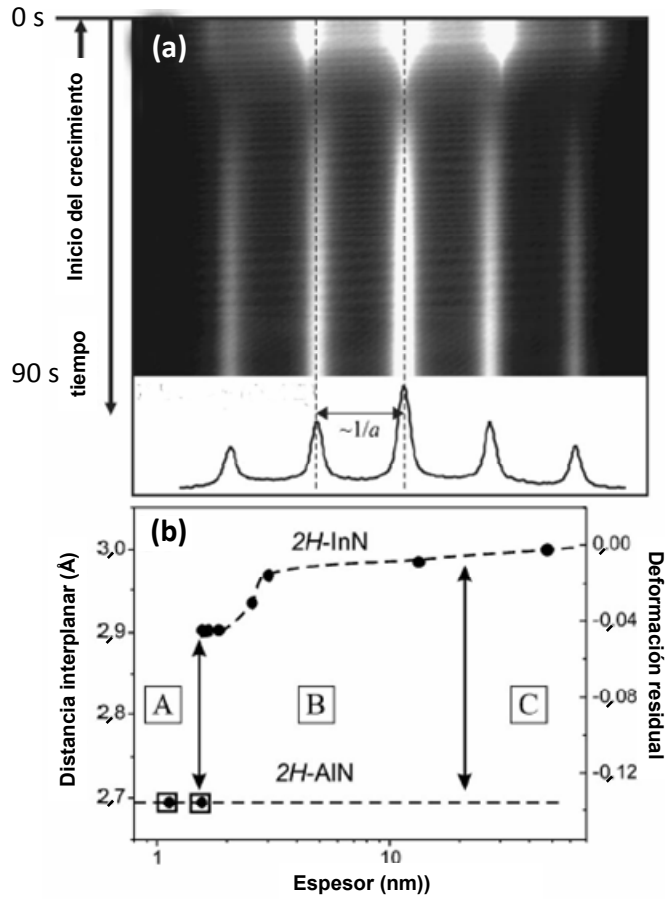


Figura 3.14: (a) Evolución del parámetro reticular en el plano durante los primeros 90 segundos de crecimiento y (b) correspondencia con el espesor de la capa y deformación residual acumulada en las distintas etapas del crecimiento

Las variaciones del parámetro reticular en el plano se derivaron a partir de las variaciones continuas del espaciado entre planos del tipo $\{10\bar{1}0\}$, perpendiculares a la superficie de crecimiento. Estas variaciones se representan en la Figura 3.14b en función del espesor de la epicapa, donde se muestra la tendencia general de la acomodación del desajuste reticular entre

el AlN del pseudosustrato y el InN de la epicapa. Como se puede comprobar, las distintas etapas de la relajación del parámetro reticular del InN se corresponden con las tres fases del crecimiento anteriormente descritas. Mientras que las fases A y B son características de un crecimiento 3D, típico de epicapas altamente tensadas, la fase C es típica de un modo de crecimiento 2D, de lo que resulta una relajación progresiva pero lenta y una epicapa con superficie plana. Además, resulta claro a la vista de las variaciones del parámetro reticular que en el proceso de relajación primario del desajuste están involucrados tanto mecanismos de relajación plástica como elástica.

Relajación plástica por introducción de dislocaciones de desajuste geométricas (Etapas A)

Como se mencionó en el capítulo introductorio, en los sistemas heteroepitaxiales, debido a la diferencia de parámetro de red entre sustrato y epicapa, la introducción de dislocaciones de desajuste (MDs) es el mecanismo que da lugar a la relajación plástica de la tensión. Cuando existe un bajo desajuste reticular entre los materiales, el modelo clásico de Matthews-Blakeslee [25] es el que se utiliza con mayor frecuencia: la epicapa crece pseudomórficamente con respecto al sustrato hasta que se alcanza un espesor crítico, h_c . A este espesor comienza la generación de MDs como consecuencia del doblado de TDs provenientes del sustrato, y por tanto comienza la relajación plástica. Sin embargo, en sistemas con un alto desajuste reticular, este modelo no es aplicable, ya que ahora el espesor crítico es menor que el de una monocapa [26]. Se define entonces otro tipo de dislocaciones, llamadas “dislocaciones de desajuste geométricas” (GMDs) [27], generadas por un mecanismo diferente al clásico de Van der Merwe-Matthews [28] y que acomodan la mayor parte de la deformación asociada al desajuste reticular. En el caso particular de la heteroestructura aquí estudiada, se mostró en el apartado III.4.1 mediante HR-XTEM la existencia de una gran densidad de GMDs que se introducen de forma secuencial en la intercara entre el pseudosustrato de AlN y la epicapa de InN. Estas GMDs son las únicas responsables de la primera gran relajación de la epicapa, como se puede observar en la Figura 3.14b, durante el crecimiento de los primeros $\sim 1,5$ nm, dando lugar a un porcentaje de relajación plástica al final de la

etapa A en torno al 70%, o equivalentemente, una tensión residual $\varepsilon_r = -0,041$ según las medidas de RHEED. La introducción gradual de GMDs continúa hasta que la capa de InN alcanza un espesor aproximado de ~ 3 nm (coincidiendo con el final de la subida exponencial en la Figura 3.14b, ya en la etapa de relajación B). Entre estos espesores mencionados, es decir, final de la etapa A y final de la subida exponencial en la etapa B, la relajación de la epicapa se produce mediante un mecanismo combinado que incluye la mencionada introducción secuencial de GMDs y un proceso de relajación elástica durante el crecimiento de las islas, que se discute a continuación, dando lugar a una deformación residual $\varepsilon_r = -0,0155$.

Relajación elástica durante el crecimiento de las islas (Etapa B)

Después de la primera gran relajación plástica mediante la introducción de GMDs, pero antes de la relajación plástica de la tensión mediante la formación de una red de dislocaciones de propagación asociadas a las SMDs, tiene lugar un proceso de relajación elástica de las islas. Esta relajación elástica se suma a la relajación plástica generada por la introducción de GMDs entre los espesores $\sim 1,5$ nm a ~ 3 nm, y es el principal mecanismo de relajación entre éste último espesor y aquél en que se sitúa el final de la etapa B, es decir, en torno a 10-15 nm. Kern y Müller [29], y Bourret *et al.* [30] propusieron para el estudio de una serie periódica de películas delgadas, que dos cristales en contacto comparten el conocido como “desajuste activo”, que tiene en cuenta a la tensión superficial del sustrato, y que es distinto del ya establecido desajuste natural reticular que podríamos denominar como “natural”. Esta tensión superficial puede hacer que el desajuste reticular aumente, disminuya o quede inalterado. En este contexto, las islas se relajan por sus bordes, caras o superficies libres, de forma que la tensión lateral se hace dependiente de las dimensiones de las islas (es decir, su espesor y anchura). Así, es posible obtener una aproximación isotrópa simple para la relajación de las zonas más superficiales de las islas de InN en el marco del modelo propuesto por Kern y Müller [29], llamado “de cinta gruesa bidimensional” (del inglés *2D thick ribbon*). Este modelo asume que la deformación elástica (ζ_{xx}) en una cinta infinitamente larga (que se prolonga a lo largo del eje y) de altura h (en el eje z) y anchura l

(en el eje x), depositada coherentemente sobre un sustrato con el que existe un desajuste reticular f_0 viene dada por:

$$\zeta_{xx}(l, N) = \zeta_{xx}(\infty, N) \langle M_1 \rangle^{N-1} \quad (\text{Ec. 3-5})$$

siendo $\langle M_1 \rangle$ el “factor de espesor”:

$$\langle M_1 \rangle = 1 - \frac{2\pi a}{l} + \left(1 + \sqrt{\frac{2\pi a}{l}} \right)^2 \exp\left(-\sqrt{\frac{2l}{\pi a}} \right) \quad (\text{Ec. 3-6})$$

donde N es el número de monocapas, que variará desde 0 hasta h/a (siendo a el espesor de una monocapa). El valor de $\zeta_{xx}(\infty, N)$ será la deformación inicial a cualquier distancia de la superficie a la que estaría sometida la cinta si tuviese una dimensión lateral semi-infinita, que en estado relajado sería nula, pero que en la condiciones de deformación residual aquí expuestas será la deformación residual, ϵ_r , que todavía permanece en la capa aún después de haberse producido la primera gran relajación por la introducción de GMDs. El objetivo es entender y observar cómo cambia esta deformación residual en el InN si la sometemos a una tensión elástica inducida por el contacto con el AlN del pseudosustrato.

Basandose en estas aproximaciones, es posible interpretar los resultados experimentales obtenidos por RHEED para calcular la relajación asociada al crecimiento 3D. Para ello, se asumió un sustrato rígido con $\epsilon_r = -0,041$ (valor de la tensión residual antes mencionado, ya que la relajación principal viene dada por la introducción de GMDs), y un tamaño típico de isla de 50 nm, grande en comparación con las distancias interplanares. Este valor de tamaño de islas, se deriva de medidas de XRD. En la Figura 3.15 se ha representado el valor de la deformación en el plano debido al crecimiento de las islas en función del tamaño característico de las islas (l) para distintos valores de espesores N (2, 10, 50 y 100 monocapas).

Del análisis de esta gráfica se pueden extraer varias conclusiones: en primer lugar, a medida que aumenta la dimensión lateral de la isla, el InN estará menos relajado elásticamente; en otras palabras, el sustrato generará en la capa (con mayor parámetro reticular), una compresión “efectiva” que será mayor a medida que la isla sea más ancha. Por ejemplo, para un valor de l grande (>500 nm), haría que en ésta se indujese una relajación elástica

mínima, ya que el valor de la deformación residual plástica compensada con la elástica (la deformación “activa”) sería muy próximo al inicial, cercano al 4%, y aún más importante, de forma prácticamente independiente del espesor (cualquiera de los cuatro representados en la Figura 3.15 o incluso notablemente mayores).

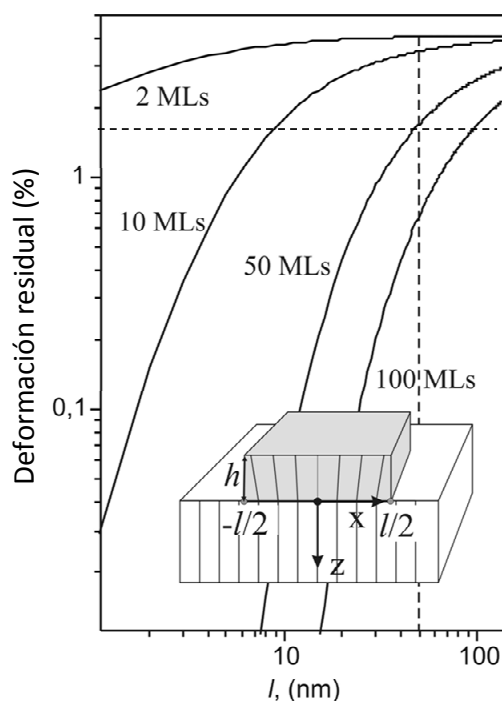


Figura 3.15: Cálculo de la deformación residual en las islas de InN durante el crecimiento sobre AlN de la etapa B en función de su dimensión lateral para distintos espesores expresados en monocapas (MLs). Este modelo se ha utilizado para explicar los cambios en el estado de relajación en la etapa B

Por el contrario, para un valor de altura de la isla fijo, cuanto menor sea la dimensión lateral, mayor es la relajación elástica, como se deduce de la línea de tendencia para los distintos espesores mostrados en la Figura 3.15. Ocurre también que para una misma dimensión lateral relativamente pequeña (<100 nm), la variación de la relajación elástica con la altura se hace más evidente. Así, varias islas con la misma dimensión lateral sufrirán una relajación elástica mayor o menor cuanto mayor o menor sea su espesor. Por ejemplo, una isla de InN de 50 nm como las encontradas en el sistema

InN/AlN, apenas estaría relajada si tuviese un espesor de 2 ML (sigue teniendo una deformación residual en torno al 4%), mientras que para un espesor de 50 ML la relajación elástica sería mucho más efectiva, y la deformación estaría en un valor en torno al 1% (ver línea discontinua vertical en la gráfica).

De este análisis se puede concluir que en un sistema heterogéneo desajustado las islas tenderán a crecer más en altura que en anchura mientras les sea posible, ya que la deformación residual se compensa mediante deformación elástica. Ahora bien, está aceptado para varios sistemas heteroepitaxiales que existe un valor crítico de deformación residual por desajuste reticular que marca la transición entre que un crecimiento se produzca de manera bidimensional ($\epsilon_r < 1,5\%$) o tridimensional ($\epsilon_r > 1,5\%$). Este valor se representa mediante una línea discontinua horizontal en la misma gráfica. Indica que una isla de dimensión lateral fija que va creciendo en altura irá reduciendo su deformación (línea vertical), hasta que el valor de deformación residual sobrepase el valor crítico, la tendencia dejará de ser a crecer en altura, y tenderá entonces a crecer lateralmente. Es lo que se propone en el ejemplo, donde una isla de 50 nm de anchura, en el momento en que alcanza un espesor de 50 ML (~15 nm) va a moderar su crecimiento en altura y va a tender a crecer en anchura dando lugar a la coalescencia entre islas. Estos cálculos se ajustan bien a las observaciones experimentales de RHEED y soportan el modelo propuesto, ya que el final de la etapa B de crecimiento se había localizado entre 10 y 15 nm de espesor.

Relajación durante la coalescencia de islas (Etapa C)

El modelo anterior es aplicable sólo hasta el momento en que las islas entren en contacto (una dimensión lateral aproximada de 50 nm y un espesor de 50 ML). Una vez que éste se produzca, la relajación elástica puede ser compensada e incluso revertida [30] por la interacción entre distintas islas. Sin embargo, durante esta etapa del crecimiento también se observa una disminución del porcentaje de deformación global, es decir, hay mecanismos de relajación asistidos por la generación de defectos estructurales que compensan la pérdida de relajación elástica de las islas individuales.

La introducción gradual de una red de dislocaciones secundarias de desajuste (SMDs) es la responsable de la relajación plástica de la tensión biaxial creciente en la epicapa como consecuencia del aumento de su espesor. Estas SMDs consisten en líneas de MDs que se propagan paralelas a la intercara, y que poseen porciones asociadas que se propagan en dirección a la superficie (TDs secundarias, STDs). Las porciones de SMDs son capaces de acomodar prácticamente toda la tensión residual provocada por el incremento de espesor de la capa en cada momento. Un estudio más detallado de esta red de SMD se llevará a cabo en el siguiente apartado.

III.5.3. Defectos estructurales durante el crecimiento de InN hexagonal

El modelo de crecimiento anteriormente descrito no tiene en cuenta la introducción de defectos estructurales que contribuirían a aliviar la tensión residual durante el crecimiento. Estos defectos sí son de gran importancia a la hora de establecer relaciones entre calidad cristalina de las capas y sus propiedades electrónicas, así como para lograr el entendimiento y control de la epitaxia de InN de alta calidad. En este apartado se establece la relación entre la generación y aniquilación de defectos y las distintas etapas del crecimiento de las capas de InN.

Dislocaciones de desajuste geométricas

Aunque su naturaleza y contribución a la relajación de la epicapa de InN se ha discutido con mayor profundidad en las secciones III.4.2 y III.5.2, cabe mencionar aquí que la caracterización por HRTEM permitió demostrar la existencia de esta red de GMDs de 60° , con un vector de Burgers $\mathbf{b}$ y línea de dislocación paralelos a las direcciones $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ (Figura 3.5). Para el caso de la intercara InN/AlN la densidad lineal de GMDs (D_1) resultó ser de $D_1 \sim (4 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. También es esperable que exista una pequeña contribución a esa densidad lineal de SMDs, con líneas de dislocación igualmente paralelas a las direcciones $\langle 2\bar{1}10 \rangle$, pero con $\mathbf{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

Dislocaciones de propagación generadas por la coalescencia parcial de islas

Cuando se ha producido un contacto total entre todas las islas previamente nucleadas, se produce la formación de una alta densidad de fronteras entre dominios de una misma fase (*domain boundaries*, DBs). En multitud de ocasiones se ha descrito en la bibliografía que en sistemas con un alto desajuste reticular, como es el caso que nos ocupa (mayor del 10%), tiene lugar la aparición de la llamada “estructura mosaico”. En ella, los dominios desarrollan pequeñas inclinaciones y giros con respecto a la línea perpendicular al sustrato durante su crecimiento; y cuya magnitud es proporcional al desajuste.

Esta estructura moisaico de las muestras estudiadas se caracteriza por pequeño ángulos de rotación e inclinación entre subgranos que generan fronteras de grano de bajo ángulo. Para dos islas que crecen y se aproximan, la distancia entre los átomos en los bordes de cada isla puede ser diferente debido a la relajación de la superficie: en islas en tensión, la distancia es mayor, mientras que para islas en compresión es menor. Cuando los planos aproximadamente paralelos $\{1\bar{1}00\}$ de las dos islas entran en contacto, para los átomos adsorbidos posteriormente en la mencionada zona de interacción es fácil nuclear una dislocación de arista con vector de Burgers positivo (deformación de tracción) o negativo (deformación compresiva) [30]. En la Figura 3.16 se muestra una imagen PVTEM de una capa de InN hexagonal de 70 nm de espesor tomada en condiciones de dos haces en modo campo brillante que refleja claramente la distribución típica de TDs en los bordes de granos (de hecho, cada grano es intuitivamente visible como el área encerrada por las TDs que llegan a la superficie del InN).

Para islas con una orientación en el eje *c* similar, las DBs serán “DBs de rotación pura”, y las líneas de dislocación serán paralelas al eje $[0001]$ y tendrán carácter de arista pura con $\mathbf{b}||\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Una rotación relativa alrededor del eje $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, paralelo a la superficie, induce “DBs de inclinación pura” generandose una red de dislocaciones ortogonales de hélice en los planos prismáticos $\{1\bar{1}00\}$, parte de ellas con $\mathbf{b}||[0001]$ y parte con $\mathbf{b}||\langle 11\bar{2}0 \rangle$. En un cristal real, como consecuencia de las desorientaciones arbitrarias de las islas generada durante la fase de nucleación, generalmente

se forman fronteras con carácter mixto “DBs de rotación-inclinación”. En este caso, la red de dislocaciones está formada por familias paralelas a $[0001]$ y otras paralelas a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

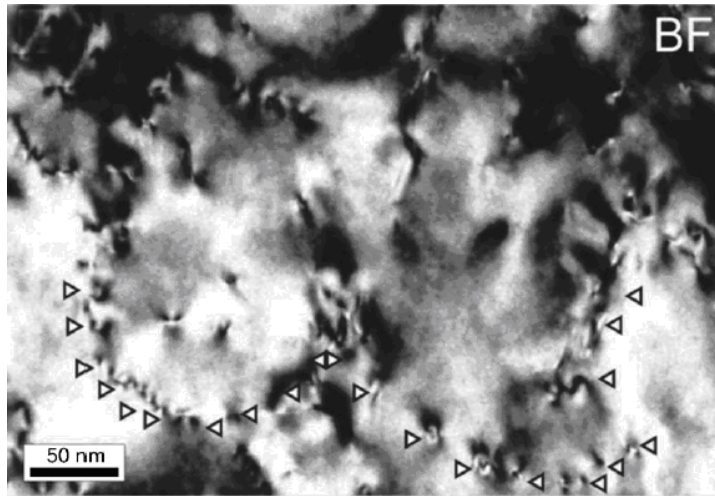


Figura 3.16: Micrografía PVTEM tomada bajo condición de dos haces con $g=01\bar{1}0$ que muestra dislocaciones de propagación con componente de arista dispuestas en la superficie de una capa de InN de 70 nm de espesor crecida sobre el pseudosustrato M2

El espaciado entre dislocaciones, D , depende de la desorientación, $\Delta\Phi$, y su vector de Burgers $\mathbf{b}$ por medio de la expresión $D=|\mathbf{b}|/\tan(\Delta\Phi)$. Asumiendo que las dislocaciones tienen $\mathbf{b}=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, y que $\Delta\Phi\sim 0,3^\circ$ (valor extraído de medidas de difracción de rayos X), se calcula un espaciado medio entre dislocaciones $D\sim 60$ nm. De este valor se deriva una densidad aproximada de dislocaciones de propagación inducidas por coalescencia de $D_c\sim 6\cdot 10^{10}$ cm⁻². Se ha demostrado también experimentalmente [31,32] y mediante modelización teórica [33,34] que las dislocaciones se forman principalmente en las esquinas de las islas, donde hay una mayor concentración de tensiones.

Dislocaciones de desajuste secundarias

Una vez ocurrida la coalescencia parcial de las islas, y a medida que aumenta el espesor de la capa, la energía homogénea de deformación, E_{def} , se hace mayor. La relación entre planos m y n es sólo aproximada, y el desajuste

reticular residual se acomoda mediante una deformación elástica en la epicapa que produce una tensión biaxial (σ_{xx}) dada por:

$$\sigma_{xx} = 2Gf \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (\text{Ec. 3-7})$$

donde G es el módulo de cizalladura de la epicapa y ν su módulo de Poisson. A un espesor crítico determinado, h_c , [35] es posible que esta energía de deformación parcialmente se relaje plásticamente mediante la generación de SMDs, que deslizan hacia la intercara isla/pseudosustrato (esto puede ocurrir también por el deslizamiento hacia la intercara de dislocaciones preexistentes).

La densidad de SMDs está directamente relacionada con la tensión biaxial remanente en el sistema después de la fase de coalescencia. La variación de la deformación biaxial, ξ_{xx} , en función del espesor de la capa continua, h , viene dada por la expresión [30] :

$$\xi_{xx}(d) = \xi_{xx}^0 \exp\left(-\frac{h-h_c}{\Lambda}\right) \quad (\text{Ec. 3-8})$$

donde ξ_{xx}^0 es la deformación inicial y $\Lambda \sim 10$ nm es el espesor para que la relajación sea irreversible [30] (cercano al límite entre las etapas de crecimiento (B) y (C) descritos en el apartado III.5.2).

La deformación residual biaxial en cada punto se puede relacionar con la densidad local de SMDs, D_s , de la siguiente forma:

$$D_s(d) = \frac{\xi_{xx}^0}{b_{\perp}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h-h_c}{\Lambda}\right) \right\} \quad (\text{Ec. 3-9})$$

donde $b_{\perp}$ es la componente del vector de Burgers perpendicular a la línea de dislocación (paralela a la intercara). De la anterior expresión se puede deducir la densidad aproximada de SMDs que se generan a medida que crece el espesor de la epicapa, para contrarrestar la energía elástica de desajuste que cada vez es mayor.

La hipótesis básica de la teoría de relajación elástica [36-38] es que la configuración del sistema epitaxial será la de mínima energía. En otras palabras, la configuración real del sistema considerado será aquella para la

que $E_{def}=E_{def}(\xi)$ sea mínima. Para un espesor dado, h , la mínima energía corresponde a un valor ξ_0 obtenido a partir de:

$$\xi_0 = \frac{|\mathbf{b}|}{8\pi d(1+\nu)} \ln\left(\frac{e \cdot h}{r_0}\right) \quad (\text{Ec. 3-10})$$

siendo r_0 el radio interno del núcleo de la dislocación [39].

Si $\xi_0 < f$, parte del desajuste será aliviado mediante generación de dislocaciones, con un valor de $\xi_0 = f - |\mathbf{b}|/p$, siendo p el espaciado medio entre dichas dislocaciones. El espesor crítico de la capa, h_c , para el que la creación de SMDs se hace energéticamente favorable se obtiene para $\xi_0 = f$. Según el modelo de Matthews-Blakeslee [25], el espesor crítico de capa se puede obtener de forma aproximada según la expresión:

$$h_{cMB} \approx \left(\frac{|\mathbf{b}| \cdot (1 - \cos^2 \theta \cdot \nu)}{8\pi \cdot (1 + \nu) \cdot f \cdot \cos \lambda} \right) \cdot \ln\left(\frac{4 \cdot h_c}{|\mathbf{b}|}\right) \quad (\text{Ec. 3-11})$$

donde f es el desajuste reticular efectivo, que correspondería en este caso al valor de ε_r , θ es el ángulo entre la línea de dislocación y su vector de Burgers, y λ es el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la línea en el plano de la intercara perpendicular a la línea de intersección entre el plano de deslizamiento y la intercara.

Se asume que las dislocaciones mixtas a lo largo de las tres direcciones equivalentes $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ que se deslizan por planos $\{11\bar{2}2\}$ con una componente del vector de Burgers paralela a la dirección $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ son capaces de relajar la deformación biaxial. Para una deformación residual como la obtenida tras la introducción de las GMDs, es decir, $\varepsilon_r = -0,0155$, un vector de Burgers $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$, y unos planos de deslizamiento $\{11\bar{2}2\}$ o $\{1\bar{1}01\}$, el valor de h_c para la aparición de SMDs debido a la tensión biaxial residual en la epicapa resulta $h_c \approx 10$ nm. Sin embargo, dado que el valor calculado de h_c depende del tipo de dislocación y la distribución que se asuma, sólo debe considerarse este valor como una estimación. Además, un valor más preciso de h_c no puede derivarse tampoco experimentalmente de observaciones de TEM, ya que existe en esa zona una gran cantidad de contrastes como consecuencia de la introducción de una alta densidad de TDs inducidas por la coalescencia. Aún así, como se puede comprobar en la Figura

3.17, existe un máximo en la distribución de dislocaciones en la micrografía DF a una distancia aproximada de 10-15 nm de la intercara InN/AlN, valor que coincide con el calculado para el espesor crítico h_c .

Si asumimos que cada SMD está relacionada con al menos una STD, y su longitud está limitada por la estructura mosaico, se puede estimar una densidad planar de TDs secundarias según la expresión:

$$D_2(d) = \frac{8\sqrt{3}}{L} D_s(d) \quad (\text{Ec. 3-12})$$

siendo L la longitud del lado del dominio hexagonal, con un tamaño medio tomado como de 60 nm. Así, dado que para un espesor de 10 nm, mediante la Ec. 3-9 se extrae un valor $D_s(10 \text{ nm}) \sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, y sustituyendo en la Ec. 3-12 se deduce un valor $D_2 \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Densidad total de dislocaciones y su decaimiento con el espesor

Teniendo en cuenta todas y cada una de las contribuciones expuestas hasta el momento, la densidad total de dislocaciones de propagación tras la formación completa de las capas epitaxiales de InN crecida sobre el pseudosustrato M2 será:

$$D = D_t + D_c + D_2 \quad (\text{Ec. 3-13})$$

donde, como recordatorio, D_t hace referencia a las TDs que, provenientes del sustrato, alcanzan y se propagan por la capa de InN, D_c se refiere a las TDs generadas por los procesos de coalescencia, y que no contribuyen a la relajación, y D_2 son las TDs asociadas a dislocaciones de desajuste secundarias que se acaban de discutir anteriormente. No se consideran las GMDs porque no generan líneas de dislocación propagándose a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$. Sustituyendo los valores que se han ido obteniendo para cada caso, se calcula una densidad total de TDs $D \sim 3,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Este valor está en buena concordancia con los obtenidos mediante TEM (ver Figura 3.17), donde para la densidad de dislocaciones de arista pura (a) o mixtas ($a+c$), a un espesor de $\sim 10 \text{ nm}$, el valor experimental medido es $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Como ya se introdujo en la sección III.4.2, la densidad total de dislocaciones de propagación decrece exponencialmente a lo largo del espesor de la capa de InN. Este hecho es consecuencia de diversos factores,

como la recombinación entre dislocaciones o su anclaje con otros defectos. La Figura 3.18a muestra una imagen XTEM en condición de dos haces, modo campo brillante, usando la reflexión $11\bar{2}0$ cerca del eje de zona $[1\bar{1}00]$. La inserción en la Figura 3.18c muestra una imagen PVTEM campo brillante empleando la misma reflexión, pero cerca del eje de zona $[0001]$. En ambos casos, según el criterio de invisibilidad expuesto en la Tabla III-1, se observan las dislocaciones que tienen un componente de arista del vector de Burgers $\mathbf{b}=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, es decir, aquellas de arista pura (a), o mixtas ($a+c$).

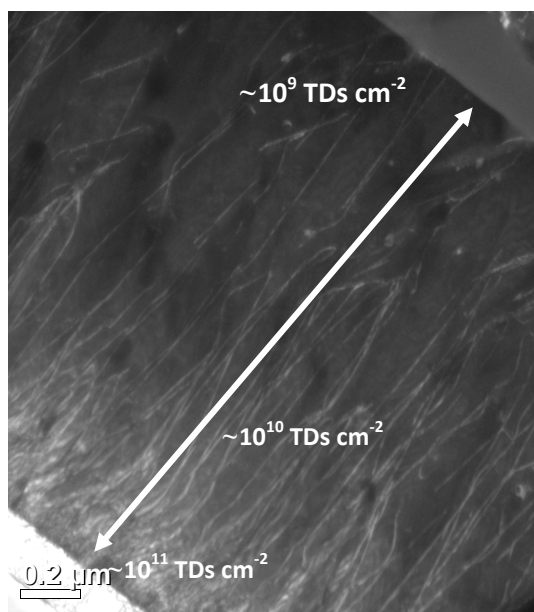


Figura 3.17: Micrografía DF-XTEM panorámica de la capa de InN crecida sobre M2, donde se observa la disminución en la densidad de TDs a lo largo de la epicapa

La Figura 3.18b muestra una imagen XTEM, en este caso en modo campo oscuro, y empleando la reflexión 0002 . De este modo se visualizan las dislocaciones con carácter de hélice pura (c) o mixtas ($a+c$). Las medidas obtenidas sobre este tipo de imágenes XTEM y PVTEM en la superficie de capas de InN de $2,2\ \mu\text{m}$ de espesor (es decir, las capas de InN crecidas sobre el pseudosustrato M2) permitieron estimar una densidad $\rho[a+(a+c)] \sim 3 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$ y $\rho[c+(a+c)] \sim 1 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$. Se seleccionó la imagen de la Figura 3.18b para trazar un perfil de intensidad a lo largo de la epicapa, dado que el producto $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ en los sistemas tipo wurzita es máximo para $\mathbf{g}=0002$, y así se minimiza el posible ruido provocado por otros artefactos de origen dinámico en la imagen formada. El perfil obtenido, mostrado en la Figura 3.18c, se usó para calcular

la forma en que TDs de todo tipo se eliminan conforme aumenta el espesor de la capa. Se asumió aquí que es posible asociar la misma curva a los dos grupos de TDs, ya que en observaciones previas en capas de GaN, donde la relación más común para TDs era $\rho[a+(a+c)]/\rho[c+(a+c)] \sim 90/40$ (valores muy similares a los aquí presentados), se comprobó que todos los tipos de dislocaciones tienen una tendencia similar a aniquilarse [23]. Así, usando el dato de densidades medidos en la superficie, y teniendo en cuenta la asunción anterior, es posible extrapolar valores de densidad de TDs, N_{TD} , a diferentes espesores. Para ello, se asume una expresión del tipo:

$$N_{TD}(d) = A + B \cdot \exp(-d / \gamma) \quad (\text{Ec. 3-14})$$

donde A es la densidad mínima de TDs medida en superficie, B es la densidad máxima alcanzada de TDs para capas delgadas de InN, d es el espesor y $\gamma \sim 238 \pm 10$ nm es la constante de decaimiento que refleja la mejora de la calidad cristalina de la capa. Para el caso concreto que se contempla, se obtiene la siguiente expresión:

$$N_{TD}(d) = 3 \cdot 10^9 + 4 \cdot 10^{11} \exp(-d / \gamma) \text{ cm}^{-3} \quad (\text{Ec. 3-15})$$

para las dislocaciones mixtas o de arista pura $[a+(a+c)]$.

El parámetro γ es a su vez función de muchos otros parámetros, principalmente asociados a las condiciones de crecimiento y a los mecanismos de relajación durante las primeras etapas del crecimiento. En general, cada tipo de muestra puede tener un γ único reflejando condiciones favorables o desfavorables para la epitaxia. En este caso, asumiremos que todas las muestras crecidas bajo las mismas condiciones tienen una distribución de dislocaciones similar a lo largo de la epicapa.

El decaimiento exponencial puede ser explicado por el hecho de que la probabilidad de aniquilación de las TDs depende directamente de la densidad de defectos, principalmente TDs con $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$, DBs, y fallos de apilamiento (SFs). Además, la deformación compresiva remanente después de la etapa de coalescencia puede permitir en mayor medida el movimiento rápido de las dislocaciones de propagación y mejorar la cinética de aniquilación de dislocaciones [23].

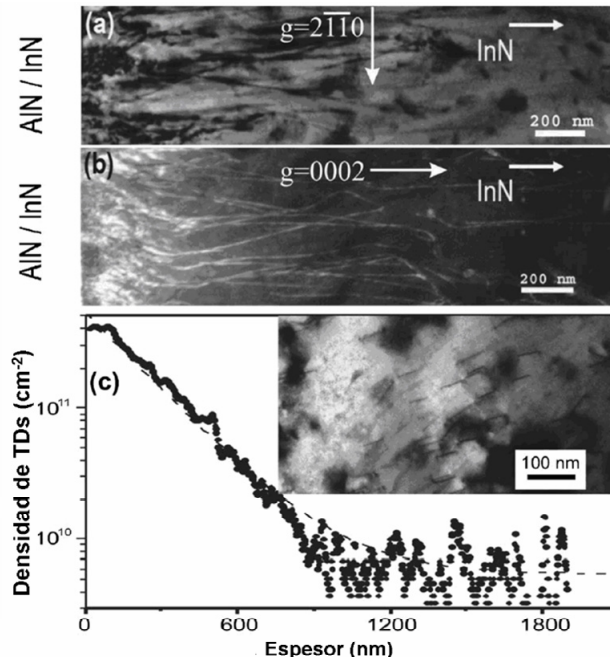


Figura 3.18: Imágenes de 2B-XTEM que muestran para la misma región el decaimiento de las TDs para (a) dislocaciones mixtas y de arista pura en BF y (b) dislocaciones mixtas y de hélice pura en DF. En (c) se muestra el perfil de intensidad de la imagen (b) y la extrapolación de la densidad de TDs mostradas en (a) en función del espesor de la epicapa

Los datos extrapolados a distintos espesores más cercanos a la intercara InN/AIN conciden con la densidad de TDs medidos experimentalmente. Este tipo de curvas fueron observadas en todas las capas de InN estudiadas y confirma los resultados de investigaciones previas en GaN [40].

Cabe en este punto retomar la comparación entre los dos pseudosustratos sobre los que se obtuvieron las capas de InN más optimizados, es decir, M2 y M3. Como se demostró en el apartado III.4.2, la densidad de TDs medida en la superficie de ambas capas de InN presentaba un valor similar en ambos casos. Sin embargo, hay que resaltar que el espesor de la capa de InN crecida sobre M3 (750 nm) es aproximadamente un tercio del espesor de la capa de InN sobre M2 (2200 nm). Por tanto, a la vista del decaimiento exponencial observado para la densidad de TDs, cabe pensar

que se produciría una aún mayor reducción de su densidad a medida que se aumentara el espesor de la capa de InN crecida sobre M3. Por ejemplo, según este modelo, para un espesor de 750 nm, se obtendría una densidad de TDs $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Este valor de espesor no se ha elegido de forma arbitraria, sino que se ha hecho coincidir con el espesor de la capa de InN crecida sobre M3; donde antes se mencionó que el valor medido de TDs en la superficie era de $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Así, para un mismo espesor de capa de InN, existe una importante diferencia (aproximadamente un orden de magnitud) en la densidad total de TDs en el InN si se emplea como capa amortiguadora GaN, o si se emplea la combinación AlN/GaN, con lo que se puede concluir que ésta última sería la mejor opción.

III.6. Impacto de las dislocaciones de propagación en las propiedades eléctricas de las capas de InN hexagonal

Para estudiar el tipo, concentración y movilidad de los portadores en las capas de InN estudiadas, se realizaron medidas rutinarias de efecto Hall en el *Center for Micro- and Nanotechnology* de la Universidad Técnica de Ilmenau. Los resultados muestran que las epicapas de InN presentan unas propiedades de conducción que mejoran las publicadas previamente en la bibliografía: para la heteroestructura zafiro/AlN/InN, la concentración de portadores es de $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, y su movilidad a temperatura ambiente es de $\sim 1510 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, alcanzándose un valor de $\sim 1770 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 160 K.

En la Figura 3.19 se muestra con recuadros blancos la variación de la densidad de portadores, n_e , en función del espesor de la epicapa de InN; mientras que los puntos negros se corresponden con medidas previamente publicadas en la bibliografía [50]. Se observa una rápida caída en el valor medido para zonas más alejadas de la intercara y, lo que resulta más importante, que la mencionada variación con el espesor de n_e presenta la misma tendencia que la variación de la densidad de TDs con el espesor.

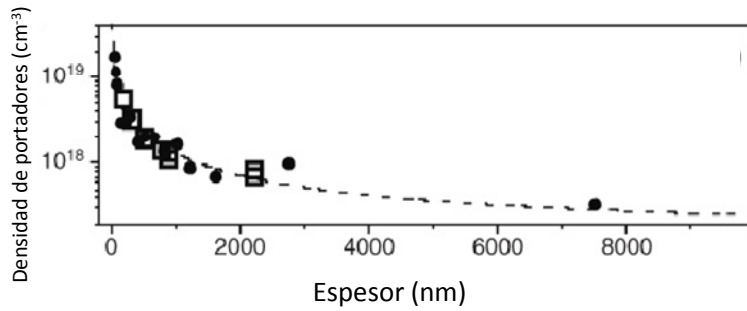


Figura 3.19: Variación de la densidad de portadores medida por efecto Hall respecto al espesor para las superficies de un grupo de epicapas (recuadros blancos). La línea discontinua representa un ajuste de los datos experimentales, donde también se ha tenido en cuenta (círculos negros) otras medidas previas [50]

Por tanto, en el rango de espesores de 0,6 a 2,2 μm se puede ajustar a una ecuación del mismo tipo que la (3-14), donde ahora A representa el valor de la concentración de portadores de fondo (*background*), y que será a su vez la suma de las concentraciones de portadores intrínsecos y de los generados por vacantes e impurezas para capas más gruesas; y B es el valor límite para la concentración de portadores libres para capas delgadas de InN. El resultado del ajuste arroja una expresión del tipo:

$$n_e = 5 \cdot 10^{17} + 5 \cdot 10^{19} \exp(-d/\gamma') \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (\text{Ec. 3-16})$$

La representación de esta expresión se muestra con una línea discontinua en la Figura 3.19, y como se observa, existe un buen ajuste con los datos experimentales para un valor de γ' prácticamente idéntico al encontrado para la tendencia de las TDs con el espesor, es decir, $\gamma \sim \gamma' \sim 238 \pm 10 \text{ nm}$. Este hecho, unido a la proporcionalidad entre los parámetros α y β en ambas ecuaciones, N_{TD} y n_e , indica que existe una clara relación entre la generación de portadores y la presencia de defectos estructurales. Esto ha permitido derivar un modelo cuantitativo para la generación de portadores en InN [41], el cual se ha desarrollado basándose en las siguientes asunciones:

(i) Que, como se mencionó en la sección anterior, el perfil de densidad de TDs tiene carácter universal reflejando la dinámica de recombinación para muestras crecidas bajo las mismas condiciones.

(ii) Que se puede aplicar un modelo de “núcleo completo (*full core*)” [42-45] para describir la estructura interna del núcleo de una dislocación de arista pura o mixta en InN hexagonal (0001).

(iii) Que ocurre una ionización no completa de los átomos que se disponen a lo largo de una línea de dislocación aportando ~ 1 electrón por cada tramo de longitud de línea (λ) $\lambda = 2c_{\text{InN}}$.

Así, la contribución de los electrones aportados por las TDs a la densidad total de portadores libres en función del espesor de la epicapa (n_e^{TD}) se puede estimar según la fórmula empírica:

$$n_e^{TD} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^k N_i^{TD} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^k (A + B e^{-(i\lambda)/\gamma}) \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (\text{Ec. 3-17})$$

donde d es el espesor total de la epicapa y $k=d/\lambda$. Sin embargo, esta curva sólo reprodujo los datos obtenidos experimentalmente para un rango de espesores limitado. La correlación para espesores menores (< 300 nm) y mayores (> 2 μm) es bastante pobre. La razón principal que explica esta discrepancia es la gran acumulación de electrones en la superficie del InN. Así, en superficies libres [46] y expuestas al aire [47] de InN, se llega a generar una densidad bidimensional de portadores (N_L) $N_L \sim 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, que afecta a la concentración de electrones aparente medida por efecto Hall. Teniendo en cuenta este hecho, un modelo general para la generación de portadores en epicapas de InN debe incluir al menos tres componentes independientes:

$$n_e = n_{\text{punt}} + \frac{N_L}{d} + n_e^{TD} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (\text{Ec. 3-18})$$

siendo n_{punt} la densidad de portadores de fondo, de valor aproximado $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [48,49], y que es la suma de la contribución de portadores generados por impurezas y defectos puntuales, y los portadores intrínsecos en epicapas gruesas de InN. El ajuste del modelo se muestra como una línea continua en la Figura 3.20; y los círculos negros representan los datos referentes a medidas de densidad de portadores publicados por Lu *et al.* [50] que se han usado aquí como referencia. Existe un acuerdo excelente de los datos experimentales para un valor $\lambda \sim 1,1$ nm, similar al valor de λ para InN relajado. Sin embargo, cabe mencionar que la asunción de que todos los átomos de una línea de dislocación no están completamente ionizados

confiere un factor de incertidumbre a las estimaciones numéricas. Además, las TDs con carácter mixto representan un papel importante en estas estimaciones, reduciendo el número de electrones generados por defectos.

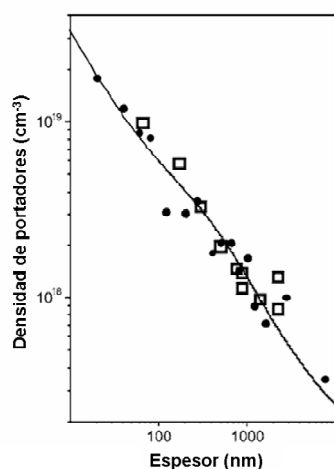


Figura 3.20: Ajuste del modelo para la generación de portadores en las epicapas de InN, (en línea continua), en función del espesor (en escala logarítmica). Los cuadrados blancos representan los datos experimentales tenidos en cuenta en la Figura 3.19, y los círculos negros los datos publicados previamente en la bibliografía [50]

III.7. Conclusiones

Se han caracterizado y estudiado varias muestras consistentes en epicapas de InN crecidas por PIMBE de distintos espesores crecidas sobre sustratos de distintas características. Un primer grupo de sustratos consisten en una base de zafiro sobre la que se disponen capas intermedias de AlN y/o GaN, y se estudió en primer lugar la influencia de las condiciones de temperatura del sustrato elegido en la calidad de las capas de InN producidas. En el rango evaluado de temperaturas de crecimiento (350-500 °C) se concluye que son las capas de InN crecidas a $T_{\text{subs}}=370$ °C las que presentan la mejor calidad, observándose una minimización de imperfecciones estructurales y desorientaciones epitaxiales, y mayor calidad de las intercaras. No obstante, la heteroestructura zafiro/AlN/GaN/InN es la que muestra una densidad de dislocaciones de propagación menor para espesores similares. Además, se ha realizado una completa descripción de los distintos tipos de defectos estructurales encontrados en las capas más optimizadas, principalmente dislocaciones y fronteras de dominios.

Se ha discutido el fenómeno de relajación por deformaciones plásticas y elásticas que tiene lugar en las epicapas de 2H-InN, en el que interviene la formación de una red compleja de dislocaciones. En el marco de

un modelo de crecimiento que tiene en cuenta consideraciones termodinámicas se han propuesto los mecanismos que de forma continua relajan las tensiones. Estas etapas son: (i) Relajación plástica mediante la introducción de una primera red de dislocaciones de desajuste geométricas en la intercara InN/pseudosustrato; (ii) Relajación elástica durante la fase de crecimiento de las islas antes de entrar en contacto, sin que ocurra en esta etapa introducción de dislocaciones; (iii) Relajación elástica tras la coalescencia parcial de islas debida al incremento de espesor de la capa y la consecuente tensión biaxial, a la que se contrapone la relajación plástica producida por la introducción y deslizamiento de dislocaciones secundarias de desajuste que tienen asociados tramos de dislocaciones secundarias de propagación.

La densidad y tipos de dislocaciones se caracterizaron mediante TEM y se encontraron como principales defectos TDs de arista pura y mixtas que no contribuyen mayormente a la relajación de tensiones. Se demostró que la densidad de TDs decrece exponencialmente durante el crecimiento debido a la aniquilación producida por la interacción entre éstas. La densidad medida en las superficies de epicapas de InN es un orden de magnitud por debajo del publicado previamente en la literatura, lo que confirma la idea de que las capas son de buena calidad.

Se estudió el efecto de la red de dislocaciones en las propiedades de transporte electrónico de $2H$ -InN no dopado y se encontró una dependencia directa entre la generación de portadores y la densidad de dislocaciones a distintos espesores. La movilidad electrónica medida en estas capas a temperatura ambiente, por encima de $1500 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, también es de las más altas entre las reportadas hasta el momento.

Finalmente, y por otra parte, en una segunda serie de muestras se demostró que es posible el empleo de una capa amortiguadora de In_2O_3 para la obtención de InN cúbico con estructura cinc-blenda. El bajo desajuste reticular entre ambos (1,6%) y la simetría cúbica del sustrato son la fuerza impulsora del crecimiento de InN cúbico, lo que supone un resultado prometedor para la implementación de capas de este material con estructura cúbica en dispositivos funcionales.

REFERENCIAS

- [1] Ch. Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, Th. Kups, G. Ecke, Th. Stauden, M. Ali, V. Lebedev, J. Pezoldt, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. **89**, 011904 (2006)
- [2] C. J. Lu, L. A. Bendersky, H. Lu, J. Schaff, Appl. Phys. Lett. **83**, 2817 (2003)
- [3] Ph. Kominou, Th. Kehagias, A. Delimitis, G. P. Dimitrakopoulos, J. Kioseoglou, E. Dimakis, A. Georgakilas, Th. Karakostas, Superlattice Microst. **36**, 509 (2004)
- [4] D. Bagayoko, L. Franklin, G. L. Zhao, J. Appl. Phys. **96**, 4297 (2004)
- [5] P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **89**, 161919 (2006)
- [6] D. Chandrasekhar, D. J. Smith, S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoc, J. Cryst. Growth **152**, 135 (1995)
- [7] L. C. Jenkins, T. S. Cheng, C. T. Foxon, S. E. Hooper, J. W. Orton, S. V. Novikov, V. V. Tret'yakov, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1585 (1995)
- [8] A. Yamamoto, Y. Yamauchi, M. Ohkubo, A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **174**, 641 (1997)
- [9] P. A. Anderson, C. E. Kendrick, T. E. Lee, W. Diehl, R. J. Reeves, V. J. Kennedy, A. Markwitz, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **798**, Y12.3 (2003)
- [10] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka, J. Cryst. Growth **201/202**, 396 (1999)
- [11] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, H. Lu, W. J. Schaff, G. Teichert, Appl. Phys. Lett. **83**, 3468 (2003)
- [12] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, J. Solid State Chem. **135**, 140 (1998)
- [13] T. Omata, H. Fujiwara, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ono, Appl. Phys. A **71**, 609 (2000)

- [14] L. Mancera, J. A. Rodríguez, N. Takeuchi, Phys. Status Solidi B **241**, 2424 (2004)
- [15] A. Zoroddu, F. Bernardini, V. Fiorentini, P. Ruggerone, Phys. Rev. B **64**, 045208 (2001)
- [16] A. F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 5259 (1997)
- [17] Ch. Y. Wang, V. Lebedev, V. Cimalla, Th. Kups, K. Tonisch, O. Ambacher, Appl. Phys Lett. **90**, 221902 (2007)
- [18] V. Lebedev, V. Cimalla, U. Kaiser, Ch. Foerster, J. Pezoldt, J. Biskupek, O. Ambacher, J. Appl. Phys. **97**, 114306 (2005)
- [19] V. Lebedev, V. Cimalla, U. Kaiser, Ch. Foerster, J. Pezoldt, O. Ambacher, J. Appl. Phys. **97**, 114306 (2005)
- [20] J. Howe, "Interfaces in Materials" Wiley, New York (NY), Estados Unidos, 1997
- [21] G. Feuillet, B. Daudin, F. Widmann, J. L. Rouviere, M. Arlery, J. Cryst. Growth **190**, 142 (1998)
- [22] Y. F. Ng, Y. G. Cao, M. H. Xie, X. L. Wang, S. Y. Tong, Appl. Phys. Lett. **81**, 3960 (2002)
- [23] P. J. Taylor, W. A. Jesser, J. D. Benson, M. Martinka, J. H. Dinan, J. Bradshaw, M. Lara-Taysing, R. P. Leavitt, G. Simonis, W. Chang, W. W. Clark III, K. A. Bertness, J. Appl. Phys. **89**, 4365 (2001)
- [24] E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, B. Daudin, J. Appl. Phys. **95**, 1127 (2004)
- [25] J. W. Matthews, A. E. Blakelee, J. Cryst. Growth **32**, 265 (1976)
- [26] V. Lebedev, W. Richter, "Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology", Research Signpost, Kerala, India, 2002
- [27] V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys. **100**, 094902 (2006)

- [28] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. W. Yang, M. A. Khan, J. Mater. Res. **11**, 580 (1996)
- [29] R. Kern, P. Müller, Surf. Sci. **392**, 103 (1997)
- [30] A. Bourret, C. Adelman, B. Daudin, J. Rouvière, G. Feuillet, G. Mula, Phys. Rev. B **63**, 245307 (2001)
- [31] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **73**, 300 (1994)
- [32] Y. Chen, X. W. Lin, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, J. F. Klemm, J. Y. Tsao, Appl. Phys. Lett. **68**, 111 (1996)
- [33] H. T. Johnson, L. B. Freud, J. Appl. Phys. **81**, 6081 (1997)
- [34] B. J. Spencer, J. Tersoff, Appl. Phys. Lett. **77**, 2533 (2000)
- [35] F. Frank, J. H. Van der Merwe, Proc. R. Soc. London, Ser. A **198**, 205 (1949)
- [36] J. H. Van Der Merwe, J. Appl. Phys. **34**, 117 (1963)
- [37] J. Matthews, A. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 18 (1974)
- [38] J. Matthews, A. Blakeslee, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 989 (1977)
- [39] K. Kawamoto, T. Suda, T. Akiyama, T. Ito, Appl. Surf. Sci. **244**, 182 (2005)
- [40] A. E. Romanov, W. Pompe, S. Mathis, G. E. Beltz, J. S. Specka, J. Appl. Phys. **85**, 182 (1999)
- [41] V. Lebedev, V. Cimalla, T. Baumann, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys. **100**, 094903 (2006)
- [42] A. F. Wright, U. Grossner, Appl. Phys. Lett. **73**, 2751 (1998)
- [43] K. Leung, A. F. Wright, Appl. Phys. Lett. **74**, 2495 (1999)
- [44] D. Cherns, C. G. Jiao, Phys. Rev. Lett. **87**, 205504 (2001)
- [45] I. Arslan, N. D. Browning, Phys. Rev. Lett. **91**, 165501 (2003)
- [46] I. Mahboob, T. D. Veal, L. F. J. Piper, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **69**, 201307 (2004)

-
- [47] V. Cimalla, M. Niebelschütz, G. Ecke, V. Lebedev, O. Ambacher, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, H. Lu, W. J. Schaff, *Phys. Status Solidi A* **203**, 59 (2006)
- [48] C. H. Swartz, R. P. Tompkins, N. C. Giles, T. H. Myers, H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, *J. Cryst. Growth* **269**, 29 (2004)
- [49] C. H. Swartz, R. P. Tompkins, T. H. Myers, H. Lu, W. J. Schaff, *Phys. Status Solidi C* **2**, 2250 (2005)
- [50] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Wu, W. Walukiewicz, D. C. Look, R. J. Molnar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **743**, L4.10 (2003)

CAPÍTULO IV:

Estudio de puntos cuánticos de InN sobre GaN/Zafiro

IV.1. Introducción.....	129
IV.2. Descripción de las muestras estudiadas.....	130
IV.3. Caracterización morfológica de puntos cuánticos de InN sin recubrir.....	131
IV.3.1. Reconstrucción tridimensional mediante tomografía STEM.....	134
IV.4. Nucleación de puntos cuánticos de InN sobre GaN.....	138
IV.5. Determinación del grado de relajación plástica de puntos cuánticos de InN sin recubrir	145
IV.5.1. Determinación por estudio de franjas de moiré.....	145
IV.5.2. Determinación de la densidad de dislocaciones de desajuste mediante HRTEM	147
IV.6. Caracterización de la red de dislocaciones de desajuste en la intercara InN/GaN.....	148
IV.7. Efecto del crecimiento de una capa de recubrimiento de GaN.....	156
IV.7.1. Efecto sobre la morfología de los puntos cuánticos de InN	157
IV.7.2. Efecto sobre el estado de relajación de los puntos cuánticos de InN ..	159
IV.8. Oxidación y mapas de fases en puntos cuánticos de InN	164
IV.9. Conclusiones	176
REFERENCIAS	178

IV.1. Introducción

A la vista de los argumentos expuestos en el capítulo introductorio, la posibilidad de combinar sinérgicamente las propiedades intrínsecas del material empleado (InN) con aquellas derivadas del confinamiento cuántico puede resultar de enorme interés. Sin embargo, la fabricación de dispositivos optoelectrónicos plenamente funcionales basados en nanoestructuras requiere de la combinación de diversos factores que hasta ahora no están perfectamente controlados. Además de superar las ya mencionadas dificultades para el crecimiento de InN, se necesita una distribución regular de los nanomotivos, así como una homogeneización de sus tamaños y formas. Lo contrario resultaría en una variación de los niveles energéticos de unas estructuras con respecto a las demás, con la consecuente dificultad para sintonizar su emisión o detección. Por otra parte, es necesario que estas estructuras crezcan libres de defectos, especialmente de dislocaciones de propagación, ya que se comportan como trampas para los portadores libres [1], con lo que empobrecen su eficiencia óptica y sus propiedades electrónicas. Además, para conseguir la funcionalidad de los dispositivos, se requiere que las nanoestructuras semiconductoras sufran un proceso de recubrimiento con otro material, lo que puede generar cambios morfológicos, cambios en el estado de tensión de las estructuras enterradas, o dar lugar a procesos de difusión o intermezclado entre los distintos materiales.

Durante los últimos años, se han publicado diversos trabajos en los que se relacionaban parámetros tales como tamaño, forma y densidad de QDs de InN con otros asociados a las condiciones de crecimiento, como temperatura [2], relación de flujo In/N [3] o incluso empleo de diversos sustratos (AlN, GaN o Si) [4]. Sin embargo, la caracterización de esas muestras se realizó empleando diversas técnicas entre las que destaca la microscopía de fuerza atómica. Por tanto, los resultados expuestos a lo largo del presente capítulo, constituyen parte de los primeros publicados en la bibliografía sobre microscopía electrónica de transmisión de QDs de InN. Concretamente, este capítulo se centra en el estudio de una serie de dos muestras de QDs de InN, con y sin recubrimiento de GaN, que fueron crecidas mediante MOVPE [5] sobre sustratos de GaN/zafiro por el Dr. Olivier Briot *et al.* del *Groupe d'Etudes des Semiconducteurs* de la Universidad de Montpellier II en Francia.

Mediante la aplicación de diversas técnicas como CTEM, HRTEM, EDX, STEM-HAADF, tomografía y espectroscopía EELS se realizó, en primer lugar, un estudio completo de las muestras de QDs de InN sin recubrir. Se ha llevado a cabo un análisis estadístico para conocer distintos parámetros morfológicos, así como un estudio de su estado de relajación y una caracterización completa de la red de dislocaciones de desajuste en la intercara entre los QDs y el sustrato. Posteriormente, se investigó el efecto de la introducción de una capa de recubrimiento de GaN crecida a baja temperatura sobre estos mencionados aspectos. Asimismo, para ambas muestras, se realizó un análisis del mecanismo de nucleación de estos QDs sobre el sustrato de GaN y del envejecimiento natural de las muestras por su exposición a condiciones ambientales.

IV.2. Descripción de las muestras estudiadas

La estructura de las muestras estudiadas se esquematiza en la Figura 4.1. En primer lugar, se creció una capa amortiguadora de GaN de aproximadamente 1 μm de espesor sobre obleas de zafiro (0001) a una temperatura de 1000 °C. Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta un valor de 550 °C y se depositaron QDs de InN empleando una relación V/III de 15000 y NH_3 como precursor de nitrógeno. El recubrimiento de los QDs se llevó a cabo mediante una capa de GaN de 20 nm de espesor crecido a baja temperatura (*Low Temperature*, LT). Para ello, se empleó un proceso de dos pasos, en el que en primer lugar se depositó GaN a una temperatura de 550 °C sobre los QDs de InN para cubrirlos y evitar la descomposición del InN a temperaturas mayores. Una vez protegidos los QDs de esta forma, se elevó la temperatura hasta los 1050 °C para recrystalizar el GaN previamente depositado y mejorar así su calidad cristalina.

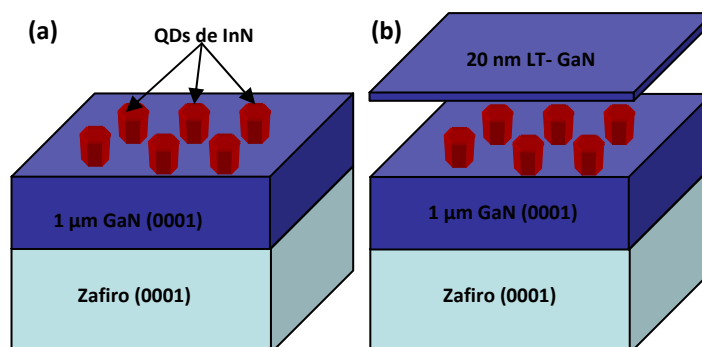


Figura 4.1: Estructura de las muestras de QDs de InN (a) sin recubrir y (b) recubiertos por una capa de LT-GaN

IV.3. Caracterización morfológica de puntos cuánticos de InN sin recubrir

Como se mencionó en el capítulo introductorio, conocer con precisión la morfología de los QDs resulta de especial relevancia a la hora de establecer relaciones recíprocas entre diferentes aspectos de los mismos, como area, altura o densidad y sus propiedades de emisión óptica. Para clarificar algunos de estos factores, se realizó un estudio estadístico mediante TEM convencional en muestras de QDs de InN sin recubrir en geometría PVTEM, lo que determinó que la densidad de QDs es relativamente baja, con un valor medio de $(4 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, y que la mayoría de ellos presentan una base de forma hexagonal bien definida. La proyección de algunos de ellos a lo largo del eje de zona [0001] se muestra en la Figura 4.2.

El diámetro medio encontrado, d , para los QDs fue de $d=73 \pm 11 \text{ nm}$, el área media, A , de $A = 5300 \pm 1700 \text{ nm}^2$ y el perímetro medio, p , de $p=270 \pm 50 \text{ nm}$. Así, si definimos el parámetro “redondez”, R , como:

$$R = \frac{p^2}{4\pi A} \quad (\text{Ec. 4-1})$$

se obtiene un valor promedio $R=1,16 \pm 0,08$, muy próximo al correspondiente a un hexágono perfecto ($R=1,10$), y más alejado del que corresponde al círculo perfecto ($R=1$). A pesar de ello, y como se muestra en el histograma que corresponde a este parámetro (Figura 4.3), la desviación en la

distribución de R es grande, y sólo un 33% de ellos se encuentran entre los valores característicos 1 y 1,10.

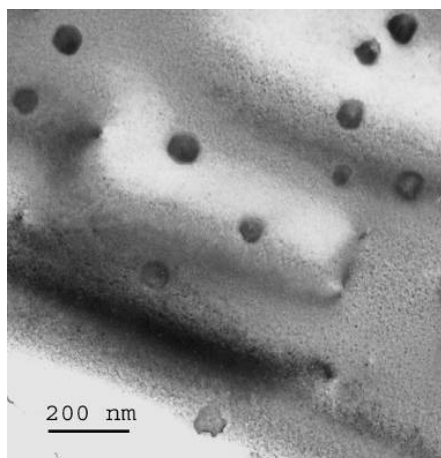


Figura 4.2: Micrografía PVTEM de QDs de InN sin recubrir

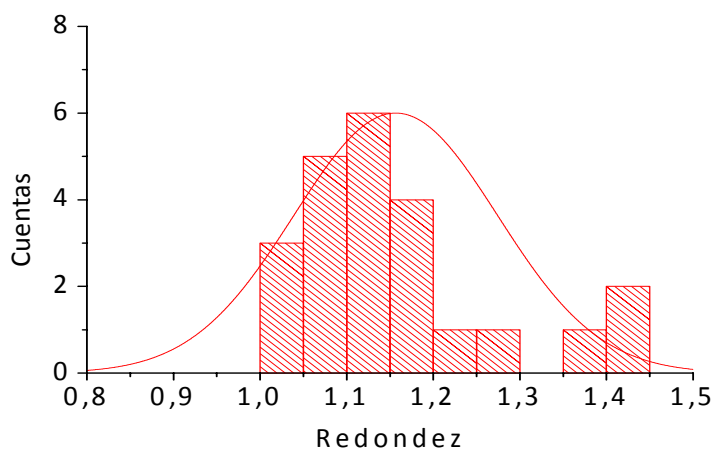


Figura 4.3: Histograma que muestra la distribución de R de los puntos cuánticos sin recubrir

La distribución de áreas de los QDs sin recubrir se muestra en la Figura 4.4, donde el histograma representa el número de QDs frente al área proyectada a lo largo del eje de zona [0001]. Como se puede comprobar, este parámetro sigue una distribución normal ajustable a una curva gaussiana.

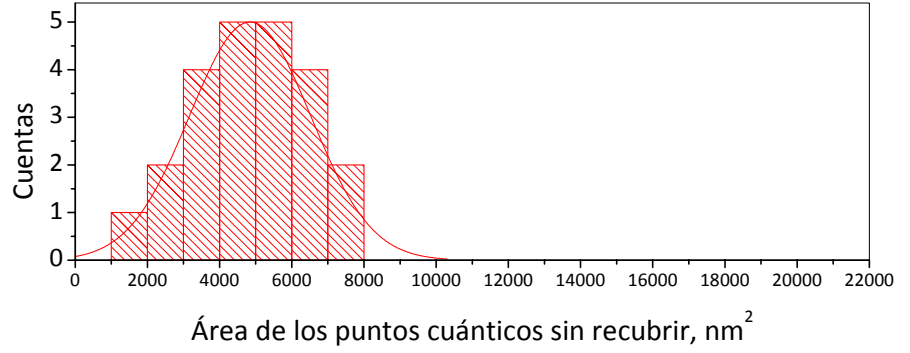


Figura 4.4: Histograma que muestra la distribución de áreas de los QDs sin recubrir

Mediante la preparación de muestras XTEM se pudo estimar la altura de los QDs. En este caso el muestreo se realizó sobre un menor número de QDs, ya que como consecuencia de su baja densidad, el número de QDs observables en el área electrón-transparente de la muestra preparada se reduce significativamente en comparación con una preparación PVTEM. La altura media encontrada, h , fue de $h=12\pm 2$ nm, lo que proporciona una relación de aspecto de $h/d \sim 1/6$. Además, como se observa en la Figura 4.5, existen dos facetaciones preferentes, lo que confiere a los QDs forma de base hexagonal truncada, una de ellas formando un ángulo de 59° con el plano basal, y la otra formando un ángulo de 10° . A partir de la ecuación que determina el ángulo entre dos planos, ϑ , en el sistema hexagonal:

$$\cos \vartheta_{12} = \frac{4}{3a^2} \left[h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2 \right] \quad (\text{Ec. 4-2})$$

donde h , k y l representan los índices de Miller-Bravais de los planos, y a y c los parámetros de red. Sustituyendo para $h_1=0$, $k_1=0$ y $l_1=1$, y los valores de ϑ antes mencionados, se estima que los planos que forman las facetas de la pirámide hexagonal truncada son del tipo $\{10\bar{1}1\}$ para $\theta=59^\circ$, y $\{10\bar{1}10\}$ para $\theta=10^\circ$.

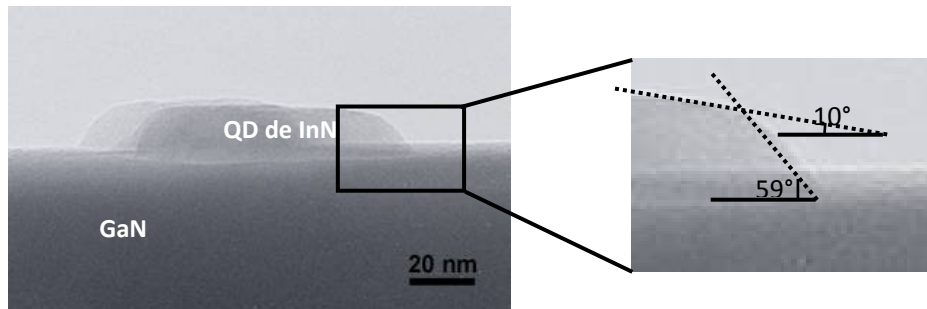


Figura 4.5: Imagen en sección transversal a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$ de un punto cuántico mostrando las facetas preferentes

Reuniendo los datos promedio obtenidos hasta ahora, se ha construido un modelo tridimensional de un QD de InN sobre GaN sin recubrir, el cual se muestra en la Figura 4.6.

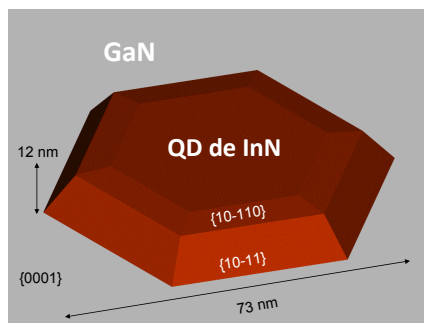


Figura 4.6: Modelo tridimensional de un QD de InN sin recubrir generado a partir de los datos obtenidos

IV.3.1. Reconstrucción tridimensional mediante tomografía STEM

Una caracterización morfológica global para corroborar los resultados previamente descritos fue llevada a cabo mediante tomografía electrónica en modo STEM. Se recogieron una serie de 141 imágenes HAADF a 200000 aumentos y a intervalos de 1° desde -70° a $+70^\circ$. Algunas de ellas se recogen en la Figura 4.7.

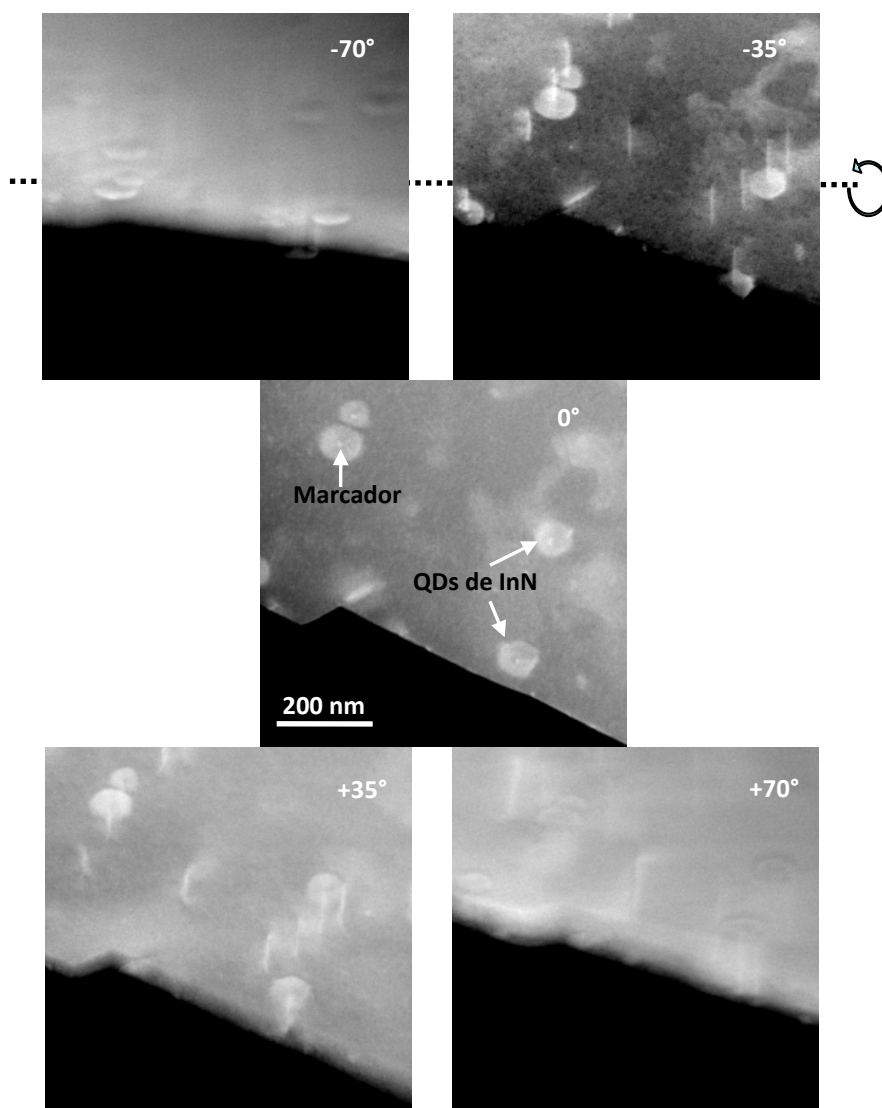


Figura 4.7: Algunas imágenes HAADF de la serie tomada para la muestra de QDs de InN sin recubrir a distintos ángulos de inclinación de la muestra

El alineamiento de las imágenes y la generación del tomograma fueron realizados empleando el software “IMOD” [6]. En primer lugar se realizó un alineamiento grosero calculando la correlación cruzada entre cada una de las imágenes con la inmediatamente anterior. Tras éste, se llevó a cabo un alineamiento más fino colocando un total de 10 marcas fiduciales en elementos significativos comunes a todas las imágenes. Como ejemplo, en

este caso se emplearon como marcadores las zonas donde las TDs del sustrato de GaN intersectan la superficie libre. Una vez obtenida la serie de imágenes totalmente alineadas, se generó el tomograma completo, que consiste en una reconstrucción tridimensional de la zona de la muestra estudiada, formada por un apilamiento de 200 secciones a lo largo del eje z (dirección de crecimiento). En la Figura 4.8 se muestran varias de estas secciones del volumen reconstruido de un QD de InN, donde los números menores corresponden a secciones del sustrato, y los mayores a secciones del QD.

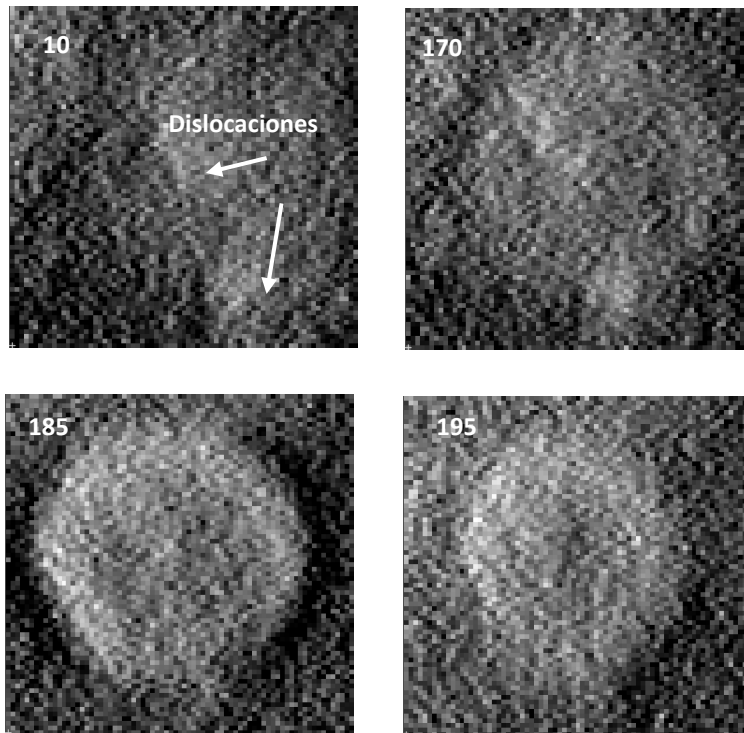


Figura 4.8: Secciones a lo largo de la dirección de crecimiento del tomograma correspondiente a un QD de InN sin recubrir. Los números más bajos corresponden al sustrato, y los mayores al QD

Para obtener una visualización más clara de la estructura tridimensional, se empleó el software “Amira®” [7] con el cual se generó la isosuperficie a partir de las secciones anteriores (Figura 4.9). Se observa, al

igual que en las micrografías HAADF, que los QDs nuclean preferencialmente encima de dislocaciones de propagación en el sustrato, un hecho que se discutirá en la sección siguiente. Los valores promedio de tamaño y altura se corresponden con los obtenidos mediante el estudio estadístico en PVTEM, así como las facetas principales se corresponden con las previamente encontradas en XTEM. Sin embargo, el orificio central que presenta el QD reconstruido cuando se observa en visión superficial no se corresponde con una situación real. El campo de tensión asociado a la dislocación sobre la que nuclea cada punto cuántico (y que se discutirá de forma extensa en el apartado IV.4) es responsable de la variación local de contraste en las imágenes HAADF, con lo que en ese caso el contraste no se debe únicamente a diferencia de composición química. Esto repercute en la introducción de artefactos en el tomograma generado.

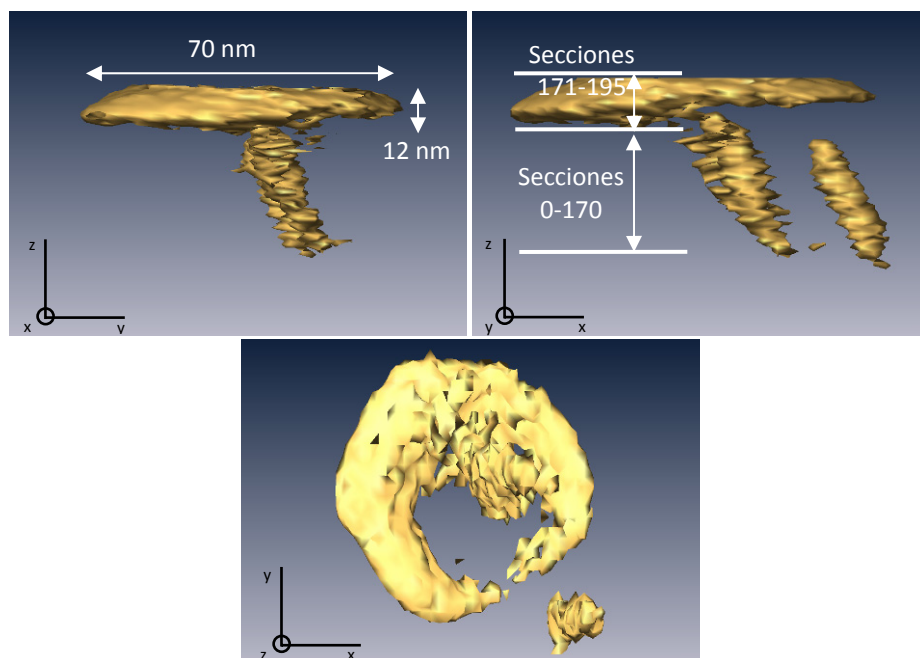


Figura 4.9: Visualización de la reconstrucción 3D de un QD de InN sin recubrir

IV.4. Nucleación de puntos cuánticos de InN sobre GaN

Un hecho muy significativo es que todos los QDs de InN, cuando se observan en geometría PVTEM, presentan un patrón bien definido compuesto por tres familias de franjas de moiré en las tres direcciones principales $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.10, donde, debido a una pequeña inclinación de la muestra con respecto al eje de zona, se excitó preferentemente una de las familias de franjas. Estos patrones provienen de la interferencia entre dos materiales con distinto parámetro reticular que solapan, como es el caso del sistema InN/GaN en esta geometría. Aquí, las franjas se producen por el solapamiento de las distintas familias de planos $\{10\bar{1}0\}$ de los dos materiales. Además, los diagramas de difracción mostraron un perfecto alineamiento entre las distintas reflexiones correspondientes a los cristales de InN y GaN, y por tanto podemos afirmar que las franjas de moiré son de tipo traslacional.

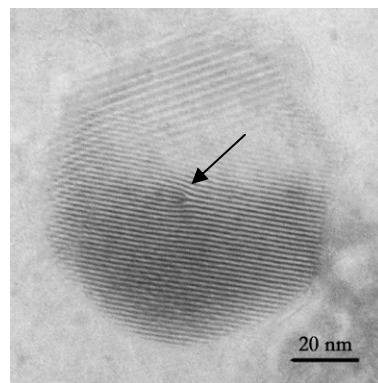


Figura 4.10: Micrografía en visión planar de un punto cuántico, en el cual las franjas de moiré revelan la presencia de una dislocación de propagación

Aunque la principal utilidad de los patrones de moiré en este tipo de estudios es la determinación del estado de deformación de las heteroestructuras, como se discutirá en la siguiente sección de este capítulo, también aportan información acerca de la presencia y localización de dislocaciones en los materiales [8]. En la Figura 4.10 se indica mediante una flecha una interrupción en las franjas de moiré en el centro del área

correspondiente al QD, la cual sólo puede asociarse a la existencia de una dislocación de propagación en uno o los dos materiales en esa región.

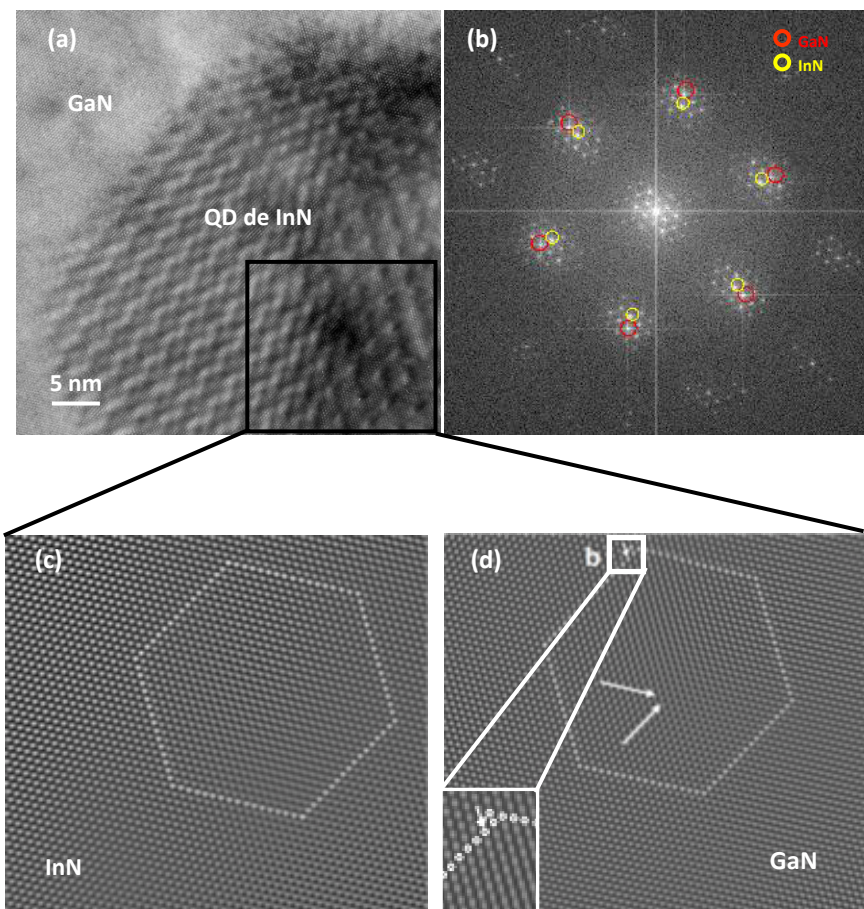


Figura 4.11: (a) Micrografía de alta resolución de un punto cuántico en visión planar. El recuadro negro muestra la zona donde se encuentra la dislocación. (b) Diagrama de difracción digital de la imagen de alta resolución. En rojo, las reflexiones correspondientes al GaN; y en amarillo las correspondientes al InN. Abajo, imágenes filtradas en la que se ha dibujado un circuito de Burgers alrededor del área donde se encuentra la dislocación para (c) el InN y (d) el GaN

Para determinar su localización (QD de InN, sustrato de GaN o ambos), se tomaron imágenes HRTEM a lo largo del eje de zona [0001] del área del QD que contenía dicha interrupción, tal y como se muestra en la Figura 4.11a. En su correspondiente difractograma (Figura 4.11b), se

aplicaron máscaras de Bragg a las reflexiones correspondientes a cada uno de los dos materiales, y se reconstruyeron individualmente imágenes filtradas mediante la aplicación posterior de una FFT inversa, mostrando así los cristales de InN y de GaN de forma separada (Figura 4.11c y Figura 4.11d respectivamente). Para el segundo caso, se encontraron las proyecciones de dos semiplanos extra de tipo $\{10\bar{1}0\}$, las cuales se indican con flechas blancas. Finalmente, se dibujaron sendos circuitos de Burgers alrededor del área que contenían estos semiplanos extra. Como se puede comprobar en la inserción de la Figura 4.11d, para el caso del GaN, el circuito presenta un fallo de clausura, mientras que aplicando el mismo procedimiento para el InN el circuito cierra a la perfección. Como conclusión, se puede afirmar en este punto que:

- i) La TD se encuentra en el sustrato de GaN y no se propaga por el interior del QD de InN.
- ii) La TD tiene al menos una componente de arista en su vector de Burgers, $\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

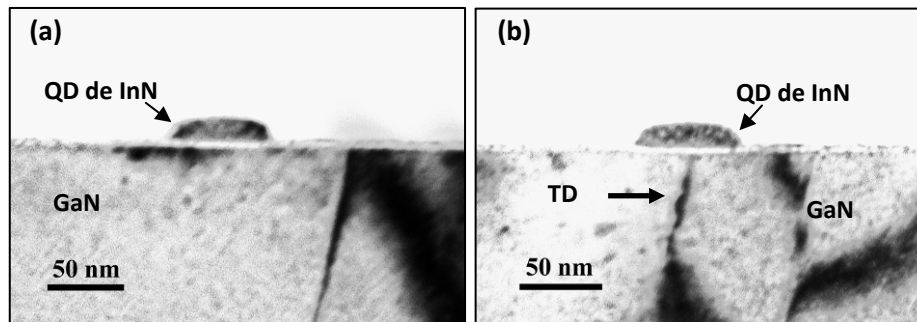


Figura 4.12: Micrografías bajo condición de dos haces de un QD de InN en sección transversal con las reflexiones (a) $g=0002$ y (b) $g=2\bar{1}10$

Para determinar finalmente si la TD tiene carácter de arista pura, o bien es una TD mixta, se tomaron imágenes de TEM convencional bajo condición de dos haces en muestras preparadas en sección transversal, empleando las dos reflexiones características del sistema hexagonal, esto es, $g=0002$ y $g=2\bar{1}10$, cerca del eje de zona $[01\bar{1}0]$. Para la primera de ellas (Figura 4.12a) no es visible ninguna TD, mientras que empleando la segunda condición (Figura 4.12b), una TD es claramente visible en el sustrato de GaN,

y no en el InN, confirmando el resultado previo. Finalmente, aplicando el criterio de invisibilidad **g.b**, que se resume en la Tabla IV-I, se puede concluir que la TD es de arista pura.

Tabla IV-I: Criterio de invisibilidad para dislocaciones para la caracterización de las TDs en el GaN sobre las que nuclean los QDs

	Arista pura (a) $\mathbf{b}=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Hélice pura (c) $\mathbf{b}=\langle 0001 \rangle$	Mixta (a+c) $\mathbf{b}=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$
$g=0002$	0	$\neq 0$	$\neq 0$
$g=\bar{2}110$	$\neq 0$	0	$\neq 0$

Estas observaciones no fueron hechos aislados, sino una regla general para todos los QDs observados en grandes áreas de muestras PVTEM, de lo que se muestran algunos ejemplos en la Figura 4.13. Por tanto, parece claro que las TDs de arista pura en el GaN tienen que estar íntimamente relacionadas con el proceso de nucleación de los QDs de InN. Esto supone la ocurrencia de un mecanismo no descrito anteriormente en la bibliografía, y que no se ajusta a los modelos clásicos de crecimiento.

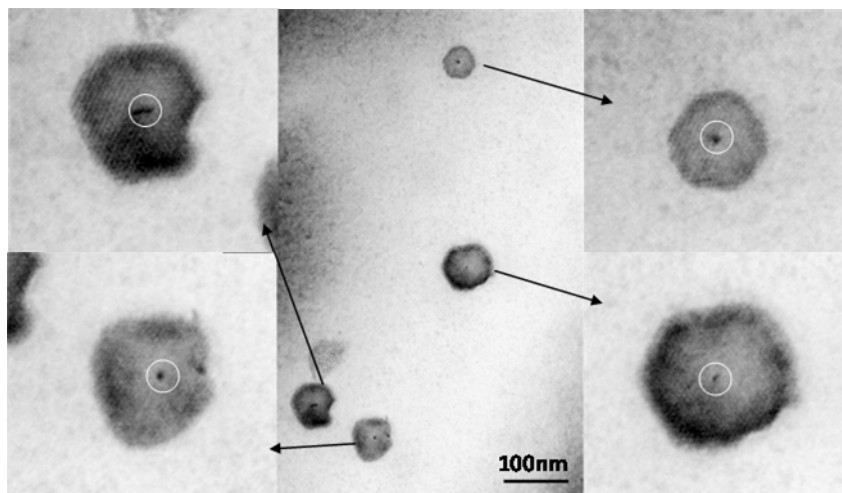


Figura 4.13: Micrografía CTEM en visión planar de varios puntos cuánticos de InN. En todos ellos se observa una dislocación de propagación en zonas cercanas al centro

De entre los modelos clásicos de crecimiento epitaxial expuestos en el capítulo I, se destacaron tres que se encuentran típicamente en la bibliografía: los propuestos por Frank-Van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanow (SK). A priori, el modelo SK parece ser el más probable candidato para explicar el crecimiento de QDs de InN sobre GaN. Sin embargo, para las muestras aquí estudiadas, tal y como se mostrará en la siguiente sección de este capítulo, la relajación de la heteroestructura ocurre mediante la introducción de una red de dislocaciones de desajuste en la intercara InN/GaN desde las primeras etapas del crecimiento epitaxial, y no mediante la formación espontánea de islas, por lo que el modelo SK no es aplicable en este caso. Además, ninguno de estos tres modelos considera la existencia de defectos superficiales, con lo que no explican los resultados experimentales previamente descritos.

Un modelo de crecimiento cinemático que sí tiene en cuenta la influencia de defectos superficiales en el material que sirve como sustrato para explicar el subsiguiente crecimiento de estructuras tridimensionales es el propuesto por Burton, Cabrera y Frank [9] (BCF). Inicialmente, Frank predijo la formación de un escalón superficial cuando una dislocación de propagación con componente de hélice (bien sea de hélice pura o mixta) alcanza la superficie libre de un cristal [10] (Figura 4.14a). Este tipo de dislocaciones producen un desplazamiento cuando alcanzan la superficie del sustrato de igual magnitud que la componente del vector de Burgers normal a la superficie. El escalón formado resulta energéticamente más favorable para que continúe el crecimiento en torno a él, ya que genera más enlaces de los que satura; y además tiene la particularidad de que conforme el material nuclea, repite la configuración preexistente. Así, obtenemos un crecimiento en espiral en torno a la dislocación como se observa en la Figura 4.14b [11], que es lo que se conoce como modelo BCF.

Sin embargo, como se ha comentado, y según este modelo, para que una dislocación de propagación pueda comportarse como centro de nucleación debe tener al menos una componente de hélice, mientras que para las dislocaciones en el GaN sobre las que nuclean los QDs de InN se ha demostrado que son de tipo arista pura; y en consecuencia, el modelo BCF no es aplicable en este caso.

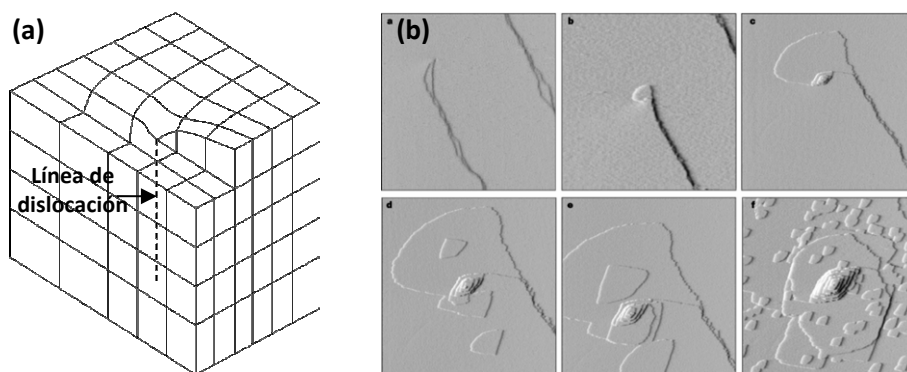


Figura 4.14: (a) Esquema de una dislocación de hélice, (b) Crecimiento en espiral en torno a una dislocación con componente de hélice [11]

Un mecanismo de nucleación que guarda cierta similitud con el que aquí se expone fue descrito por Rouvière *et al.* [12] para QDs de GaN sobre sustratos de AlN, y se esquematiza en la Figura 4.15. Según sus observaciones, los QDs nuclean en las zonas adyacentes a donde una TD con componente de arista alcanza la superficie libre del sustrato de AlN. Dicha componente de arista introduce en uno de sus lados un plano adicional de tipo $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, y así, el área vecina que contiene la dislocación está en compresión. Esta región tiene localmente un parámetro reticular menor que el del AlN, y el GaN tiende a nucleear en el lado opuesto de la dislocación donde la red de AlN está tensada. Sin embargo, la principal diferencia con los resultados experimentales obtenidos para el sistema InN/GaN es que, como se describió, la nucleación de los QDs de InN ocurre encima del área donde se encuentra la dislocación, y no en las zonas adyacentes.

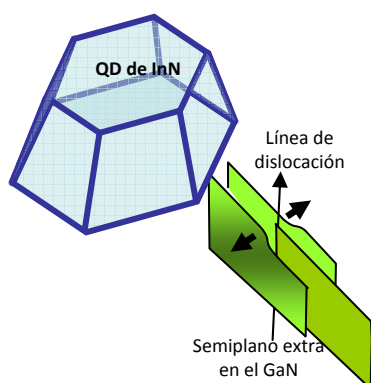


Figura 4.15: Esquema del modelo de nucleación de Rouvière

Así pues, el mecanismo de nucleación de QDs de InN sobre GaN descrito en esta sección no se corresponde con ninguno de los publicados previamente en la bibliografía. Parece claro que los campos de tensión asociados a las TDs de arista pura son los responsables del proceso que gobierna la nucleación preferencial de los QDs sobre ellas. En este sentido, Bauser y Strunk [13] demostraron que todo tipo de TDs, no solo aquéllas con componente de hélice, pueden crear una protuberancia en la superficie del sustrato. Posteriormente, E. A. Beam [14], investigando el mecanismo de replicación de dislocaciones provenientes del sustrato en epicapas de InP, propuesto basándose en simulaciones computacionales que una dislocación de arista pura crea una ondulación superficial perpendicular a la línea de dislocación debida a la contracción y expansión de los enlaces de los átomos de la superficie dentro del campo de tensión asociado a la dislocación. Así, la cresta de la ondulación estaría en compresión, mientras que el valle estaría en expansión; y el QD tendería a nuclearse en esa zona para relajarla. Sin embargo, el por qué de la nucleación preferente sobre dislocaciones de arista pura y no de otro tipo es una cuestión que permanece abierta. Sin duda, las condiciones de crecimiento son también determinantes: la baja velocidad de crecimiento del InN consecuencia de la pobre disociación del NH_3 a la temperatura requerida para evitar la evaporación del InN formado, tiene como resultado que la diferencia de potencial químico disponible, fuerza motriz del crecimiento, sea baja. Por esa razón, la nucleación tiene lugar en zonas donde las condiciones locales hacen menor la barrera energética para la nucleación; y las áreas de intersección de las dislocaciones de propagación con la superficie cumplen claramente esta condición.

Cabe destacar que este mecanismo ofrece la posibilidad de aumentar y controlar la densidad de QDs de InN mediante el control de la morfología superficial y la densidad de defectos en el material que sirve como sustrato (incluyendo las TDs de arista pura), o bien mediante el aumento de la velocidad de crecimiento del InN, utilizando precursores alternativos en los que la disociación se produzca a menor temperatura.

IV.5. Determinación del grado de relajación plástica de puntos cuánticos de InN sin recubrir

En los sistemas heteroepitaxiales, es bien conocido que la tensión puede ser relajada elásticamente o plásticamente, dependiendo del desajuste reticular y la energía superficial de los materiales involucrados [15]. En muchos sistemas, tales como QDs de InAs sobre GaAs, el crecimiento de las nanoestructuras ocurre de forma pseudomórfica, es decir, manteniendo el mismo parámetro reticular que el sustrato, y por tanto están deformadas en cierta medida [16,17]. Sin embargo, en sistemas con un alto desajuste reticular, como es el caso de InN sobre GaN, el crecimiento pseudomórfico es extremadamente difícil, y generalmente las estructuras están dislocadas desde las primeras etapas del crecimiento. Por otra parte, se ha demostrado que los picos de emisión óptica de las nanoestructuras, especialmente las basadas en nitruros, se desplazan significativamente como consecuencia de la polarización piezoeléctrica inducida por la deformación [18,19]. Por tanto, determinar lo más precisamente posible el estado de tensión/deformación resulta importante no solo para conocer las propiedades estructurales de las nanoestructuras, sino también para establecer relaciones con sus propiedades optoelectrónicas. En esta sección se presenta un estudio detallado de la relajación plástica de QDs de InN sobre GaN sin recubrir, utilizando en primer lugar un artefacto directamente observable por TEM: los patrones de franjas de moiré. Posteriormente, los resultados obtenidos se corroboran estudiando la estructura a escala atómica de los QDs mediante HRTEM.

IV.5.1. Determinación por estudio de franjas de moiré

Se comentó previamente que todos los QDs observados en geometría PVTEM presentan un conjunto de tres familias de franjas de moiré bien definidas a lo largo de las tres direcciones principales $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ que surgen como consecuencia del solapamiento de los planos $\{1\bar{1}00\}$ de InN y GaN. Estas franjas de moiré permiten estimar el grado de relajación plástica de los QDs de forma individual. Midiendo directamente sobre diversas micrografías con un número elevado de QDs, como la que se muestra en la Figura 4.16, se obtuvo un valor para la distancia media entre franjas $D_m=2,9\pm0,2$ nm. Así, a

partir de la expresión para calcular la distancia entre franjas de moiré de tipo traslacional aplicada a nuestro sistema:

$$D_m = \frac{d_{InN}^{QD} d_{GaN}}{d_{InN}^{QD} - d_{GaN}} \quad (\text{Ec. 4-3})$$

donde d_{GaN} es la distancia entre planos $\{1\bar{1}00\}$ en el GaN, que suponemos totalmente relajado debido a su mayor espesor, y por tanto $d_{GaN} = a_{GaN} \cdot \cos(\pi/6) = 0,276$ nm, se obtiene de forma directa el valor para la distancia entre planos $\{1\bar{1}00\}$ en el InN, $d_{InN}^{QD} = 0,305$ nm.

El porcentaje de relajación plástica, δ , se obtiene de la expresión:

$$\delta = 100 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_r}{f} \right) = 100 \cdot \frac{d_{GaN} - d_{InN}^{QD}}{d_{GaN} - d_{InN}} \quad (\text{Ec. 4-4})$$

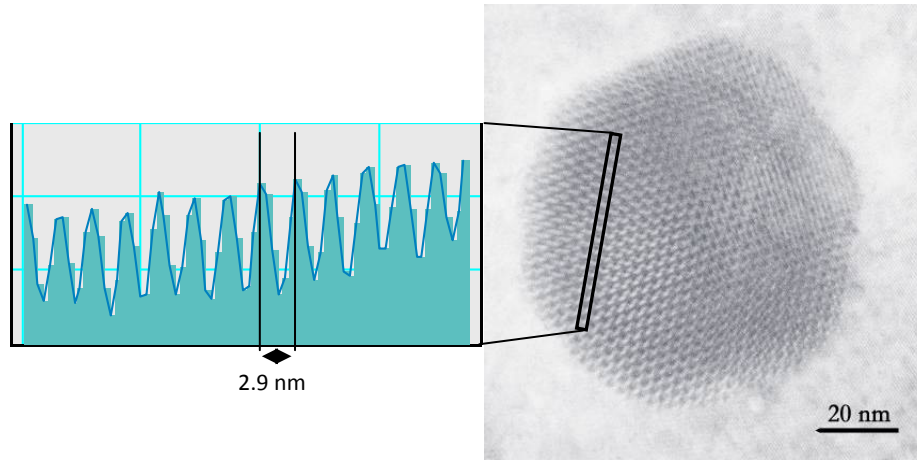


Figura 4.16: Micrografía de un punto cuántico en visión planar donde se observan las tres familias de franjas de moiré. A la izquierda, perfil de intensidad correspondiente a una de estas familias

donde ε_r es la tensión residual, d_{InN} es la distancia interplanar para los planos $\{1\bar{1}00\}$ en el InN totalmente relajado, y f es el desajuste reticular, definido como:

$$f = \frac{d_{GaN} - d_{InN}}{d_{GaN}} \quad (\text{Ec. 4-5})$$

Sustituyendo, se obtiene un valor medio de $\delta=97\pm6\%$, lo que implica que el InN en el QD está muy próximo a la relajación total. El proceso que da lugar a este alto grado de relajación plástica se discute en la siguiente sección.

IV.5.2. Determinación de la densidad de dislocaciones de desajuste mediante HRTEM

Al igual que en el caso de las capas simples de InN que se analizaron en el capítulo III, para la heteroestructura QD de InN sin recubrir/GaN, las GMDs se estudiaron mediante imágenes HR-XTEM a lo largo del eje de zona $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ que contenían zonas de la intercara QD de InN/sustrato de GaN, como la que se muestra en la Figura 4.17. En ella, se observan interrupciones de los planos reticulares de GaN que se traducen en redes de GMDs. Éstas aparecen de forma secuencial cada cierto número de planos $\{1\bar{1}00\}$, más claramente visibles en la inserción, donde se muestra un área filtrada de esa intercara y donde los semiplanos extra se indican con flechas blancas. En promedio, se introduce una MD cada 10,5 planos de GaN, o equivalentemente 9,5 planos de InN.

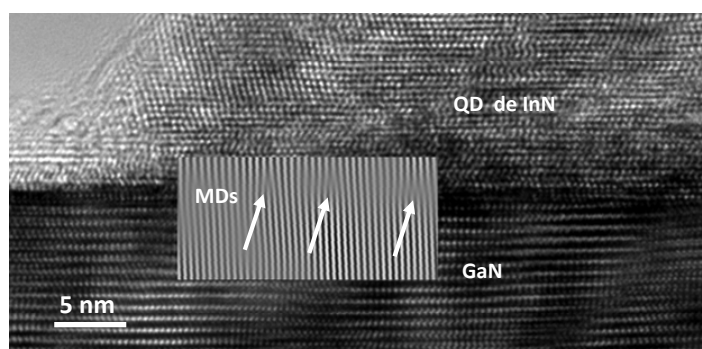


Figura 4.17: Micrografía X-HRTEM de un QD de InN sobre GaN. En la inserción, área filtrada donde se indica la posición de las GMDs por flechas blancas

El desajuste reticular para el sistema InN/GaN, tal y como se expresa en la ecuación 4-5, resulta $f=-0,1074$. Esto supone que se ejerce una tensión compresiva sobre el QDs de InN, mientras que el sustrato de GaN se supone totalmente relajado por su mayor espesor. El desajuste reticular se puede expresar igualmente como:

$$f = \delta_{ef} + \varepsilon_r \quad (\text{Ec. 4-6})$$

donde δ_{ef} es el grado de relajación plástica por introducción de GMDs para una configuración relajada, y se calcula a partir de:

$$\delta_{ef} = \frac{|\mathbf{b}|}{D_d} \quad (\text{Ec. 4-7})$$

siendo D_d la distancia entre MDs, obtenida a partir de la relación entre planos antes mencionada, y $|\mathbf{b}|$ es el módulo de la componente de arista del vector de Burgers a lo largo de la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ en el GaN, que para el caso de MDs de 60° queda $|\mathbf{b}| = (\sqrt{3}/2) \cdot a_{\text{GaN}}$. Sustituyendo, obtenemos $\delta_{ef} = -0,10526$. Este resultado implica que un 97,6% de la tensión inicial debida al desajuste reticular es relajada por la introducción de GMDs en la intercara InN/GaN, en buena concordancia con los resultados obtenidos del análisis de las franjas de moiré.

Un hecho importante que cabe mencionar es que, a pesar de la alta densidad de MDs, no se ha observado generación de dislocaciones de propagación en el interior de los QDs. Dado que las TDs se comportan como trampas para los portadores de carga libres, con el consiguiente efecto pernicioso en las propiedades de emisión óptica de los QDs, este resultado es muy importante para la posterior fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en estas nanoestructuras.

IV.6. Caracterización de la red de dislocaciones de desajuste en la intercara InN/GaN

Como se demostró en la sección anterior, debido al alto desajuste reticular entre los dos cristales, la mayor parte de la tensión inicial es relajada por la introducción de una red de GMDs. Al contrario de lo que sucede en otros sistemas como SiGe/Si o InGaAs/GaAs, estas dislocaciones no son fácilmente observables mediante CTM ya que el estar tan próximas entre sí imposibilita que sean resueltas individualmente. La técnica HRTEM de muestras preparadas en sección transversal es la más usada normalmente para caracterizar estas redes de MDs, donde la componente de arista de cada MD se visualiza como un semiplano extra en el material con la constante de red menor, obteniéndose así una densidad linear de MDs. Además, dibujando

un circuito de Burgers alrededor del área que contiene la dislocación se obtiene información acerca del signo y magnitud del vector de Burgers. Sin embargo, esta descripción resulta muchas veces incompleta, ya que deja sin respuesta importantes factores como pueden ser cambios de dirección en la línea de dislocación, o interacción entre MDs. En este sentido, existen una gran variedad de modelos para las redes de MDs que acomodan el desajuste reticular para el caso de intercaras formadas por planos de máximo empaquetamiento como los (111) y los (0001) para estructuras cúbicas centrada en las caras y hexagonales respectivamente [20]. Estos modelos varían desde diferentes tipos de estructuras de colmena hasta redes de líneas independientes que pueden formar diversas estructuras mosaico. Más información se obtendría si se pudiese estudiar la red de MDs en visión planar, pero mediante CTEM convencional, en muchas ocasiones el campo de deformación asociado a cada dislocación es mayor que el propio espaciado entre MDs, con lo que no es posible observarlas individualmente.

Recientemente se ha extendido el uso de análisis de imágenes HRTEM usando las metodologías de búsqueda de máximos de intensidad [21-23] o de fase geométrica [24-26], que permiten obtener mapas de deformación cuantitativos a muy alta resolución espacial en materiales cristalinos [27]. Para obtener los resultados que a continuación se describen, se aplicó el algoritmo de fase geométrica (GPA) [24] a imágenes HRTEM de QDs de InN sobre GaN en visión planar, y se consiguió realizar una caracterización completa de la red de MDs en la intercara.

En las Figuras 4.11a y 4.11b se muestra una imagen HRTEM de un QD de InN tomada a lo largo del eje de zona [0001], y su correspondiente difractograma, obtenido después de aplicar una FFT a la imagen. En primer lugar, se aplicó un filtro Wiener, el cual estima el ruido en la FFT y, para cada frecuencia espacial, su amplitud, con lo que se reduce el ruido en la imagen. Después, se aplicó un filtro de Bragg al difractograma, tomando las reflexiones correspondientes al InN y al GaN y rechazando los puntos de doble difracción, que son los que dan lugar a la formación de franjas de moiré. De esta forma nos aseguramos que la imagen filtrada solo contiene información acerca del InN y GaN. Se tomaron seis máscaras gaussianas simétricas alrededor de las reflexiones $\{1\bar{1}00\}$ del InN y GaN de forma

separada, con un radio de 0.256 nm^{-1} , tamaño suficientemente pequeño para excluir la contribución de la doble difracción, pero suficientemente grande como para mantener todos los detalles y no perder ninguna información en la FFT inversa.

En las Figuras 4.18a a 4.18c se muestran los mapas de deformación obtenidos tras la aplicación del GPA, donde las líneas rojas corresponden a las zonas de mayor deformación relativa y por tanto se asocian a tres familias de MDs en el sistema InN/GaN. Las tres familias están rotadas unas con respecto a las otras por un ángulo de 60° . La combinación de los tres mapas se muestra en la Figura 4.18d, que proporciona una visualización clara de la red de MDs que acomoda el desajuste reticular en el sistema InN/GaN.

El espaciado medio entre dislocaciones es $2,7 \pm 0,2 \text{ nm}$, de lo que se obtiene una densidad lineal en la intercara, definida como la inversa del espaciado medio, de $(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ a lo largo de las direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Esta simetría en la distribución de dislocaciones indica que las MDs geométricas nuclea a lo largo de las direcciones de máximo empaquetamiento $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, un hecho que refleja la existencia de un eje de simetría senaria de los dos cristales, de la misma forma que la pronunciada diferencia en densidad lineal de dislocaciones en la intercara a lo largo de las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ en el sistema InGaAs/GaAs es consistente con la existencia de un eje de simetría binario.

La Figura 4.18e, que representa la superposición de la red de MDs completa con la micrografía HRTEM original, muestra regiones alternas que corresponden a áreas de mejor y peor ajuste entre las dos redes. Como se puede observar, el contraste nítido asociado a las columnas atómicas corresponde a las regiones de mejor ajuste, mientras que el contraste difuso correspondería a las áreas de peor ajuste y se relacionan por tanto con las MDs. Se comprueba por tanto que el mapa de deformación muestra una distribución regular de regiones hexagonales dispuestas de forma pseudomórfica separadas por una red de MDs con la simetría senaria del plano (0001). Además, se puede observar que estas MDs no interaccionan entre sí, con lo que no se forman nodos en los puntos de unión de la red, sino que forman una distribución de “estrellas de David” en lugar de la estructura de colmena observada en sistemas similares [28,29]. El contraste nítido a

nivel de columna atómica, es decir, buen ajuste entre las redes de InN y GaN se observa en las regiones que se encuentran dentro de las áreas con forma hexagonal y triangular. El área de estos hexágonos es $\sim 4,7 \text{ nm}^2$, lo que proporciona un 70% del total de la intercara libre de deformación.

Cabe mencionar también que, debido a sus grandes dimensiones, existen algunas áreas donde el ruido afecta a la calidad mínima de la imagen para llevar a cabo un análisis cuantitativo. Por ejemplo, en la Figura 4.18d se pueden apreciar zonas con líneas azules, algo que indicaría que se está ejerciendo una tensión compresiva sobre el InN. Esto corresponde sin duda a artefactos derivados de la aplicación del algoritmo de fase geométrica que no se deben considerar como una situación real en los QDs. En este tipo de imágenes, la fuente más importante de ruido son las irregularidades en la zona más fina de la muestra, algo que es prácticamente inevitable. Estas irregularidades pueden dar lugar a errores de contraste, y el análisis cuantitativo en esas áreas será por tanto erróneo.

Este estudio ha revelado además detalles acerca del comportamiento de las GMDs cuando se encuentran próximas al borde del punto cuántico. A partir de los mapas de deformación obtenidos y sus correspondientes constantes elásticas, se calcularon las componentes de tensión siguiendo la aproximación de la teoría elástica isótropa [30]. Las componentes de los campos de tensión obtenidos de las medidas experimentales, σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{xy} se muestran en las Figuras 4.19a a 4.19c, las cuales corresponden al área del QD marcada con un cuadrado blanco en la Figura 4.18c. Estas componentes resultaron coincidir con la distribución de tensión alrededor de una dislocación de propagación con componente de arista cuando se observa en visión planar [30]. Por tanto, se interpreta este resultado como la demostración de la existencia de una red de dislocaciones de propagación rodeando el QD de InN. Estas TDs tienen un vector de Burgers $\mathbf{b} = \frac{1}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ con componente de arista, el cual se indica con una flecha blanca en la Figura 4.19a.

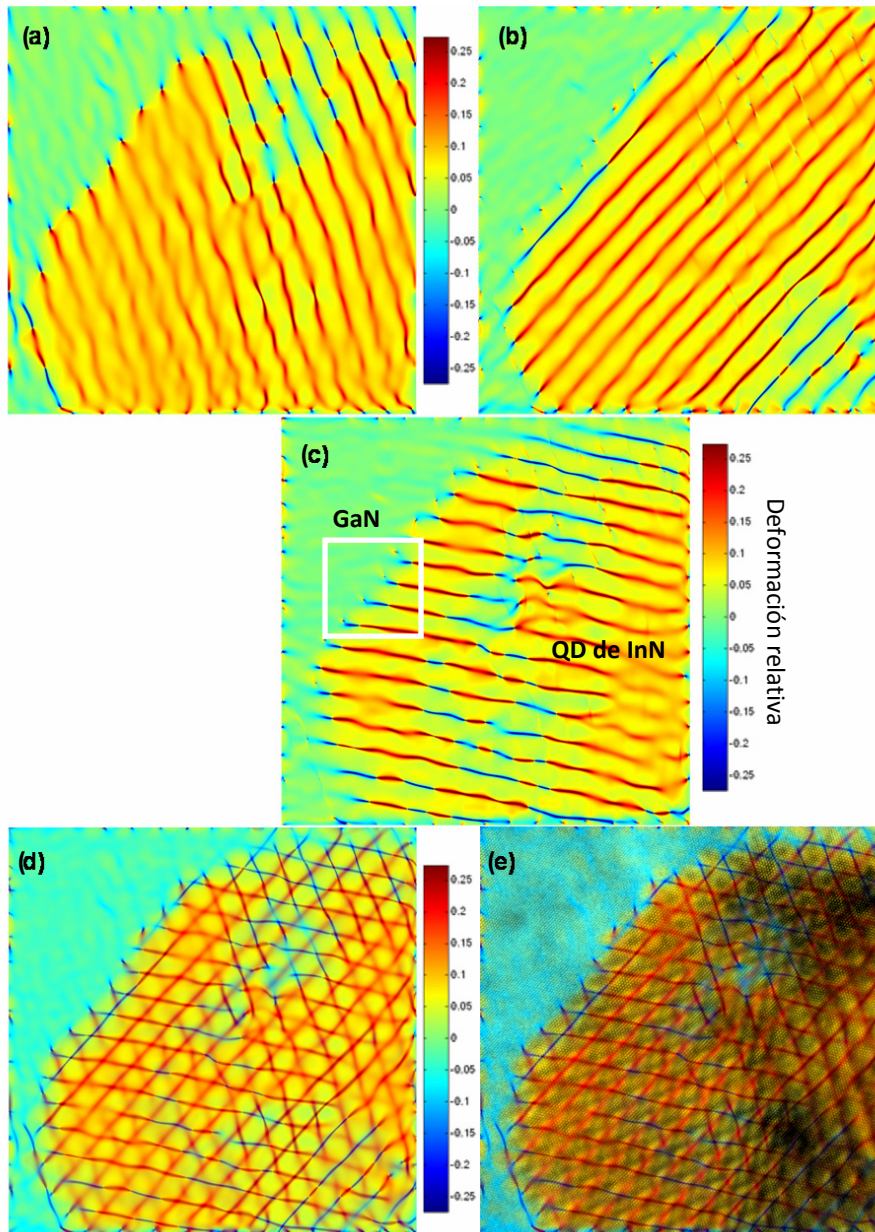


Figura 4.18: (a), (b) y (c) Visualización de las tres familias de GMDs de 60° obtenidas tras la aplicación del GPA; (d) Imagen combinada de (a), (b) y (c); y (e) Imagen HRTEM superpuesta al mapa de deformación combinado

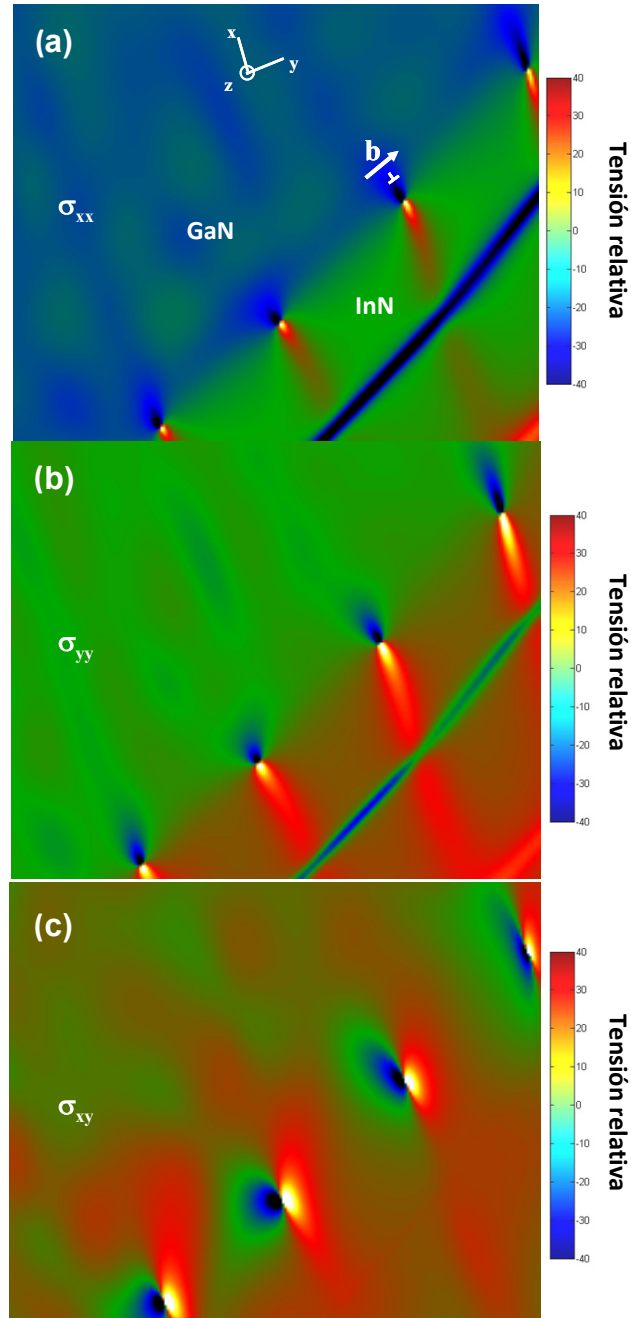


Figura 4.19. Componentes de la tensión (a) σ_{xx} (b) σ_{yy} and (c) σ_{xy} de la red de TDs. Las direcciones x e y corresponden las $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ y $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ respectivamente, siendo el vector $\mathbf{b}$ paralelo a esta última

Esta red de TDs alrededor del punto cuántico se confirmó también mediante TEM convencional en condición de dos haces. Las Figuras 4.20a y 4.20b corresponden a micrografías PVTEM en campo brillante y bajo condición de haces débiles tomadas para $\mathbf{g}=\mathbf{11\bar{2}0}$ cerca del eje de zona $\langle 0001 \rangle$. Para la segunda, se observa claramente una distribución de TDs alrededor del QD de InN. Teniendo en cuenta el criterio de invisibilidad en estas condiciones, se puede concluir que estas dislocaciones tienen $\mathbf{b}=\frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ o $\mathbf{b}=\frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$, hecho consistente con los resultados obtenidos del análisis de imágenes HRTEM.

Los resultados obtenidos demuestran por tanto la tendencia de las MDs a doblarse y formar dislocaciones de propagación con componente de arista debido a la influencia de la superficie libre. El sistema de deslizamiento $\frac{1}{3}\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle\{0001\}$ en la heteroestructura InN/GaN wurzita es la principal fuente de MDs geométricas. Cuando estas MDs están cerca del borde de la isla, son atraídas hacia la superficie, reduciéndose la energía de la dislocación [31], y dando lugar a la formación de una red de TDs alrededor del QD, como se mencionó anteriormente. Dado que se demostró que el vector de Burgers para estas dislocaciones tiene dirección $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, los posibles sistemas de deslizamiento se esquematizan en la Figura 4.21. Los planos $(\bar{1}0\bar{1}0)$, $(\bar{1}011)$ y $(\bar{1}012)$ son operativos, ya que en tales planos la fuerza motriz es debida a las tensiones asociadas a la proximidad de la superficie.

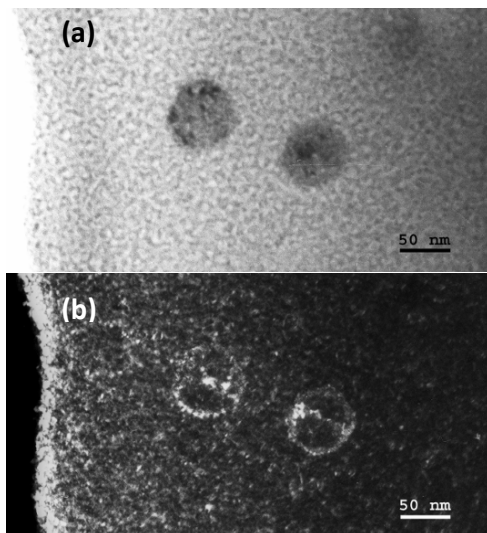


Figura 4.20: Micrografías en visión planar (a) en campo brillante y (b) bajo condición de haces débiles, mostrando la red de dislocaciones de desajuste rodeando el punto cuántico

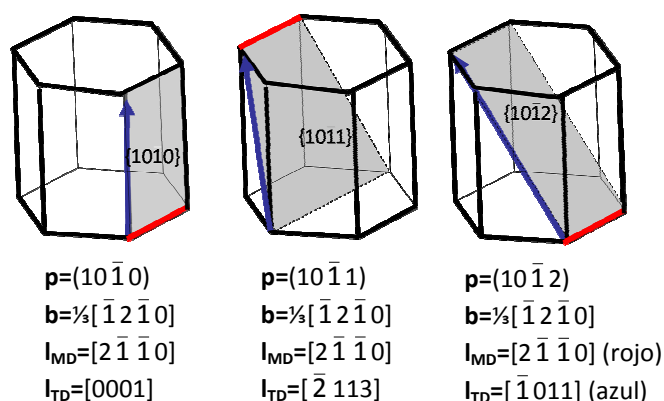


Figura 4.21: Posibles sistemas de deslizamiento para las dislocaciones de propagación

Esta fuerza decrece lentamente conforme aumenta la distancia a la superficie, de tal forma que en las zonas cercanas a la intercara la fuerza inducida por la superficie es considerablemente más fuerte. Existen tres posibles comportamientos para una dislocación de desajuste que se propaga a lo largo de la dirección $l_{MD}=[2\bar{1}\bar{1}0]$ con un vector de Burgers $b=\frac{1}{3}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, resumidas en la Figura 4.21. Se denota por l_{TD} la dirección de la línea de dislocación del segmento de TD y por p el plano de deslizamiento. De entre todos ellos, la pequeña fuerza de Peierls (F) que actúa sobre la dislocación se espera en el sistema de deslizamiento $\frac{1}{3}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle\{\bar{1}0\bar{1}0\}$, ya que es el que presenta el cociente $d/|b|$ más alto, lo que daría lugar a una dirección para la línea de dislocación de propagación $l_{TD}=[0001]$.

Teniendo en cuenta ambas observaciones, por un lado la existencia de una red de MDs de 60° en la intercara InN/GaN, y por otro lado, la red de TDs rodeando el punto cuántico de InN, se propone un mecanismo, esquematizado en la Figura 4.22, en el que se muestra una dislocación de desajuste que se extiende por la dirección $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Cuando esta dislocación está próxima al borde del QD, es atraída hacia la superficie libre de tal forma que se dobla convirtiéndose en un segmento de dislocación de propagación que se propaga a lo largo de la dirección $[0001]$ en el plano prismático $(10\bar{1}0)$.

Existen sin embargo varios factores que deben ser estudiados con mayor profundidad. Uno de ellos es la influencia del espesor de la muestra en los mapas de deformación. Todos los cálculos de tensión y deformación se obtuvieron para el caso de una preparación para TEM muy delgada, y por tanto para cuantificar el estado real en el sistema se debería usar un modelo más complejo (no lineal) [32] que la aproximación de teoría elástica. Probablemente las distorsiones medidas son diferentes al caso de una muestra masiva debido a la reducción de espesor del sustrato, y este efecto debería ser tenido en cuenta para obtener una medida más precisa del campo de deformación. Aún así, se considera que este hecho no afecta a la distribución de MDs en el sistema InN/GaN.

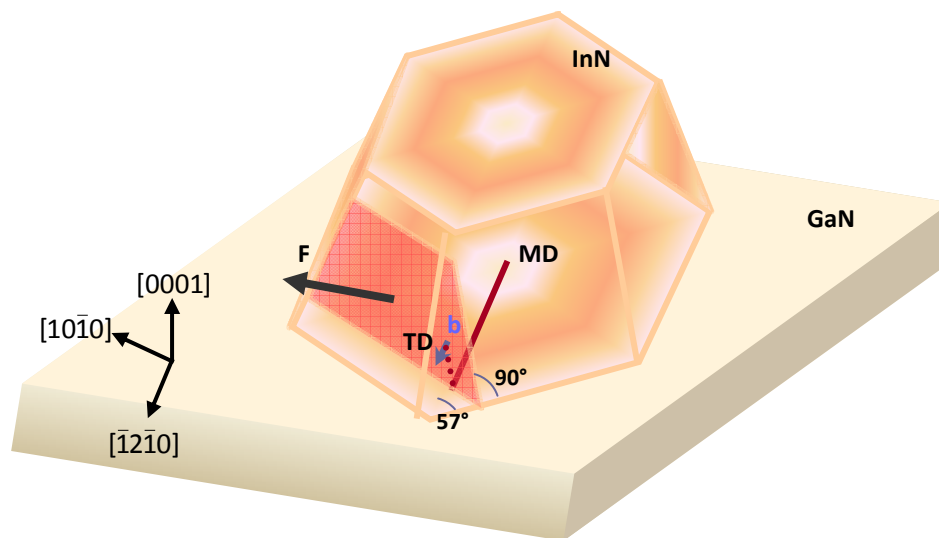


Figura 4.22: Modelo propuesto para el comportamiento de una MD en las inmediaciones del borde de un punto cuántico de InN sobre GaN

IV.7. Efecto del crecimiento de una capa de recubrimiento de GaN

La siguiente etapa a la hora de fabricar QDs cuyo objetivo sea ser integrados como capas activas de dispositivos optoelectrónicos funcionales es su recubrimiento. Esto es necesario para confinar los portadores de carga proporcionando una barrera de potencial, y así crear un punto cuántico

donde los niveles energéticos en la nanoestructura se conviertan en discretos. Típicamente, la capa de recubrimiento se fabrica con un material con la misma estructura cristalina y un ancho de banda de energía prohibida mayor que la nanoestructura. En este caso, se ha utilizado una capa de GaN crecido a baja temperatura para recubrir los QDs. Esto puede suponer un problema para el InN, ya que debido a su baja temperatura de disociación se puede producir evaporación de In o procesos de reordenamiento atómico durante el proceso de recubrimiento, y por tanto son esperables cambios en la morfología, composición o estado de relajación de las nanoestructuras.

IV.7.1. Efecto sobre la morfología de los puntos cuánticos de InN

Realizando un estudio estadístico similar al expuesto en el apartado 4.3, se observaron importantes cambios morfológicos tras el proceso de recubrimiento de los QDs con una capa de LT-GaN. Como era previsible, la densidad promedio de QDs medida se encuentra en el mismo orden de magnitud que para la muestra sin recubrir, ya que ambas se crecieron bajo las mismas condiciones y la única diferencia entre ellas es la existencia de la capa de recubrimiento. Sin embargo, se observó un aumento considerable del diámetro medio, d , que ahora pasa a tener un valor de $d=120\pm30$ nm. Esto se evidencia en la Figura 4.23, donde se muestra una micrografía PVTEM de la muestra de QDs de InN recubiertos, y que fue tomada a la misma magnificación que la Figura 4.2.

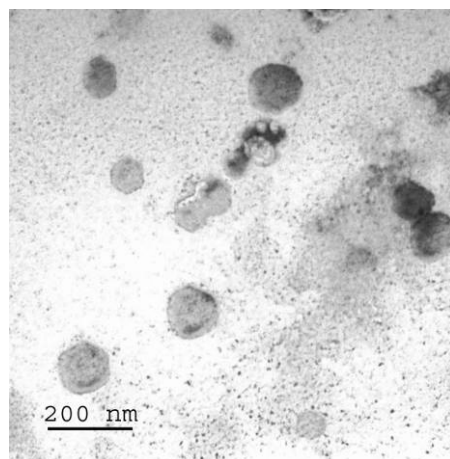


Figura 4.23: Micrografía PVTEM de QDs de InN recubiertos por una capa de recubrimiento de GaN crecido a baja temperatura

Además, tiene lugar una importante dispersión en la distribución de áreas, como se puede observar en el histograma correspondiente, el cual se muestra en la Figura 4.24.

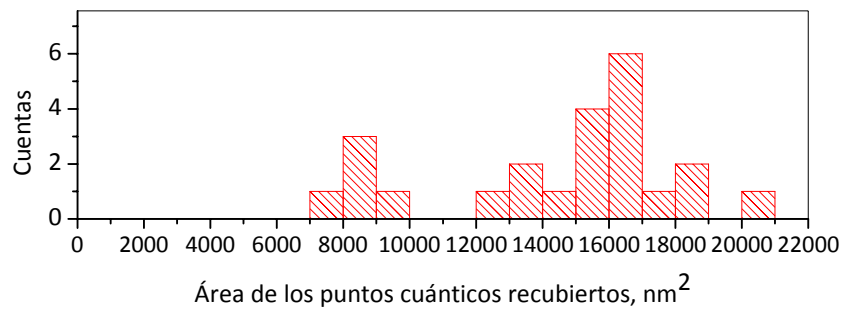


Figura 4.24: Histograma que muestra la distribución de área de QDs recubiertos

Para este caso se obtiene un perímetro medio, $p=450\pm60$ nm y un área media, $A=15000\pm3700$ nm². Así, se obtiene un valor para la redondez, $R=1,12\pm0,08$, muy próximo otra vez al valor de redondez para un hexágono perfecto. Además, del análisis del histograma correspondiente a este parámetro (Figura 4.25), se deduce que el proceso de recubrimiento, además de un aumento del tamaño promedio, produce una homogeneización de las formas, con más de un 60% de los QDs estudiados por debajo del valor $R=1,10$.

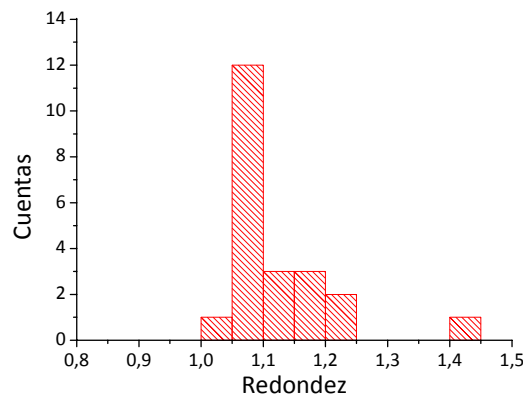


Figura 4.25: Histograma que muestra la distribución de R para los QDs recubiertos

Sería razonable pensar que, ya que ambas muestras han sido crecidas bajo las mismas condiciones, los QDs deberían tener el mismo volumen en ambos casos. Así, un aumento en el área media supondría un decrecimiento de la altura media de los QDs. Sin embargo, analizando muestras preparadas en geometría XTEM se determinó que la altura de los QDs era la misma que para el caso de la muestra sin recubrimiento, es decir, $h=12\pm2$ nm, con lo que la relación de aspecto es ahora 1/10. Este resultado supone que el volumen de los QDs recubiertos es aproximadamente el triple del volumen de los QDs sin recubrir. Posibles mecanismos que darían lugar a este aumento de volumen serían, bien fenómenos de intermezclado In/Ga, o bien fenómenos de coalescencia de QDs. La viabilidad de uno u otro mecanismo se discute en la siguiente sección.

IV.7.2. Efecto sobre el estado de relajación de los puntos cuánticos de InN

Después del proceso de recubrimiento con LT-GaN no sólo se observaron cambios morfológicos, sino también variaciones en el grado de relajación plástica de las heteroestructuras. En primer lugar, del análisis de los patrones de franjas de moiré que también aparecen en todos los QDs de InN recubiertos cuando se estudian en visión planar (un ejemplo se muestra en la Figura 4.26), se concluye que ha habido un claro aumento de la distancia entre franjas, siendo ahora la distancia promedio entre ellas $D_m^{rec}=3,2\pm0,2$ nm. Aplicando nuevamente la ecuación (4-3) se obtiene un valor medio para la distancia entre planos tipo $\{1\bar{1}00\}$ en el InN recubierto, d_{InN}^{rec} , de $d_{InN}^{rec}=0,3018$ nm. Sustituyendo este valor en la ecuación (4-4) se obtiene que el grado de relajación plástica de la heteroestructura ha disminuido hasta un valor de $\delta_{InN}^{rec}=87\pm5\%$.

Al igual que para el caso del aumento de volumen de los QDs un posible mecanismo que explicaría esta diferencia en el estado de relajación de los QDs de InN tras el proceso de recubrimiento sería la existencia de fenómenos de intermezclado In/Ga entre el sustrato/recubrimiento de GaN y el QD de InN. En este sentido, habría que suponer que el sistema está casi totalmente relajado, como sucedía para los QDs sin recubrir, pero estarían

constituídos ahora por una aleación ternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Usando la Ley de Vegard se determinó la concentración de In que daría lugar al parámetro de red obtenido experimentalmente.

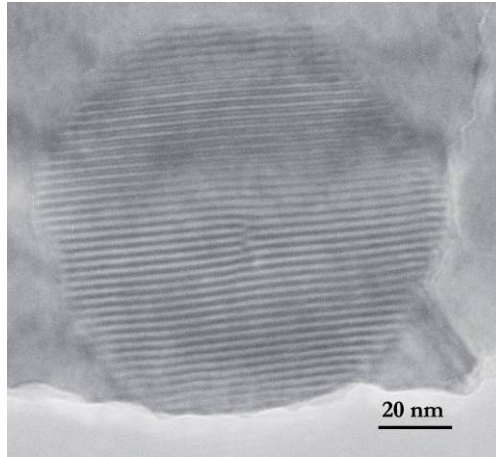


Figura 4.26: Micrografía de un punto cuántico de InN recubierto con una capa de LT-GaN en el que se observa una familia de franjas de moiré

Ésta es una ley semiempírica que relaciona la constante de red, a , con la concentración, x , a través de una expresión que se asume lineal para semiconductores compuestos, y que tiene la forma general:

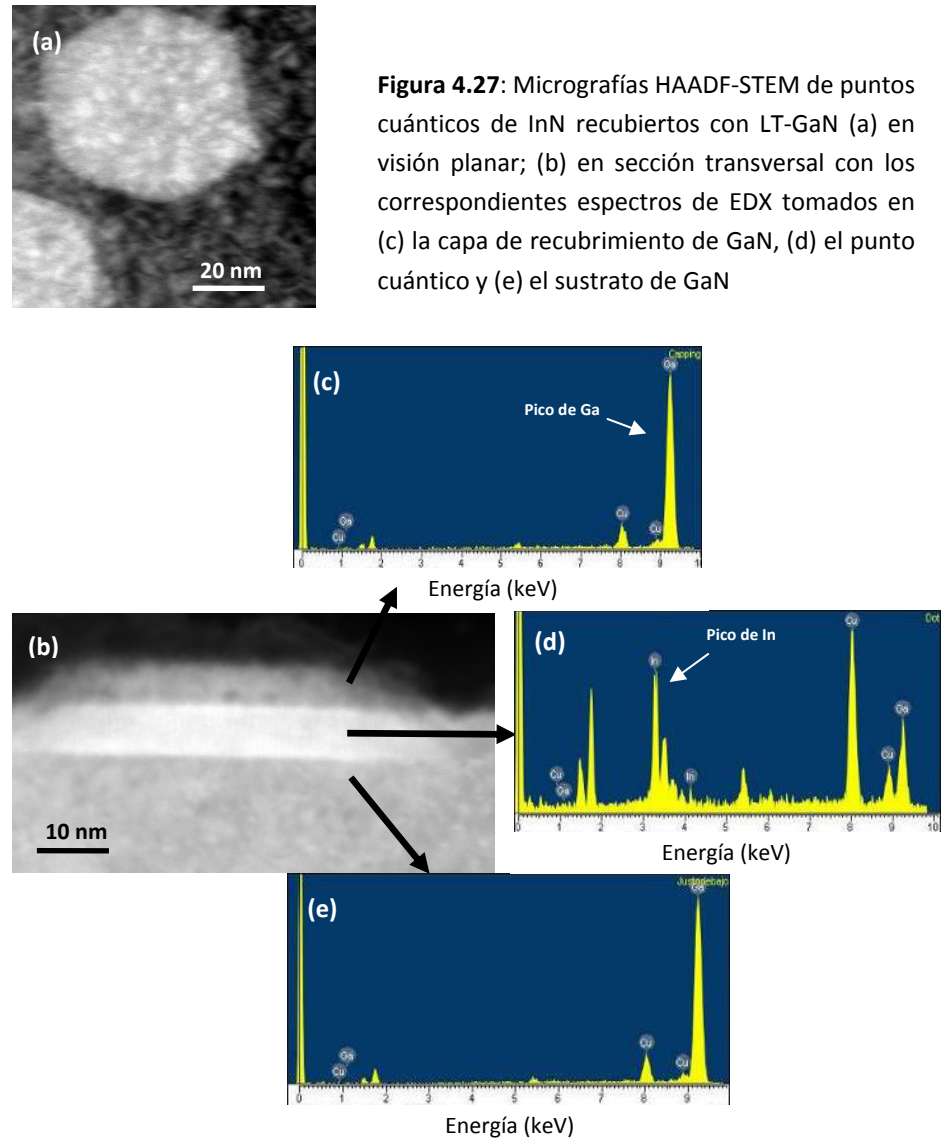
$$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}) = x \cdot a(\text{A}) + (1-x) \cdot a(\text{B}) \quad (\text{Eq. 4-8})$$

Para este caso, x se correspondería con el contenido en InN, y $(1-x)$ con el contenido en GaN, y así la expresión anterior quedaría:

$$x = \frac{a(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) - a(\text{GaN})}{a(\text{InN}) - a(\text{GaN})} \quad (\text{Eq. 4-9})$$

Sustituyendo, se obtiene un valor $x=0,86$, lo que correspondería a una aleación ternaria rica en In de la que estaría constituida todo el volumen de los QDs, incluyendo la capa de recubrimiento. Sin embargo, esta hipótesis fue descartada tras aplicar técnicas de análisis de composición como son las de HAADF y EDX a preparaciones de muestras PVTEM y XTEM. Como se muestra en las Figuras 4.27a y 4.27b, la forma hexagonal de los QDs se mantiene con los bordes claramente delimitados y los espectros de EDX no contienen

información alguna sobre presencia de In ni en la capa de recubrimiento ni en el sustrato en áreas próximas al QD (Figuras 4.27c a 4.27e).



En este sentido, el aumento del volumen de los QDs tras el recubrimiento no podría ser tampoco achacable a fenómenos de intermezclado In/Ga, posibilidad que se mencionó en la sección anterior. Dado que las micrografías HAADF-STEM no muestran la existencia de una capa de mojado (en buena concordancia con resultados previos, ya que se

demonstró que el mecanismo de nucleación de los QDs difiere del propuesto por Stranski-Krastanow), el aumento de volumen tampoco sería posible por incorporación de material desde dicha capa de mojado al QD. Así pues, la hipótesis más plausible es que el crecimiento de la capa de recubrimiento de LT-GaN favorece un posible proceso de coalescencia de QDs.

Al igual que con los QDs de InN sin recubrir, se tomaron micrografías HRTEM de la intercara entre el sustrato de GaN y los QDs para corroborar los resultados relativos a relajación plástica obtenidos del análisis de franjas de moiré (Figura 4.28a). Así, se comprobó que se había producido un aumento medio de la distancia entre MDs (más claramente observables en el área filtrada que se muestra en la inserción). En promedio, se introduce una MD cada 10,2 planos $\{10\bar{1}0\}$ de InN o equivalentemente 11,2 planos $\{10\bar{1}0\}$ de GaN, de lo que se obtiene, siguiendo el mismo procedimiento expuesto en el apartado IV.5.2, un grado medio de relajación plástica del InN en la nanoestructura para los QDs recubiertos de $\delta_{InN}^{rec}=89\%$, en buena concordancia con el resultado obtenido por el análisis de franjas de moiré.

A la vista de estos resultados experimentales, parece razonable esperar la existencia de una segunda red de dislocaciones de desajuste en este tipo de heteroestructuras, situada ahora en la intercara entre cada QD de InN y la capa de recubrimiento de LT-GaN. Para verificar la hipótesis, se construyeron mapas de deformación mediante la aplicación del algoritmo de fase geométrica a las imágenes previas de HR-XTEM, como el que se muestra en la Figura 4.28b. Se observan claramente las dos redes de MDs en ambas intercara, InN/GaN y GaN/InN, las cuales consisten en lóbulos azules y rojos regularmente espaciados que corresponden a la distribución de deformación alrededor de la componente de arista de las MDs. Una vez más, se usaron áreas filtradas de la intercara superior resuelta para estimar el grado de relajación plástica de la capa de recubrimiento de GaN. Para este caso se comprueba la introducción de una MD cada 10,4 planos $\{10\bar{1}0\}$ de InN, de lo que se deduce que esta capa de recubrimiento se encuentra plásticamente relajada en un 99%. Por tanto, en la configuración final, la capa de recubrimiento se encuentra totalmente relajada mediante la introducción de otra red de MDs, mientras que el QD aumenta su tensión residual. Una consecuencia que se puede extraer es que no se esperan variaciones en el

estado de deformación de los QDs si se produjera un aumento del espesor de la capa de recubrimiento. Lamentablemente, la existencia de la capa de recubrimiento, que proporciona un espesor añadido a la muestra, y de las dos redes de MDs no permitieron obtener micrografías HRTEM en visión planar con la suficiente información como para llevar a cabo una descripción completa de la red de MDs en la intercara superior InN/GaN para los QDs recubiertos.

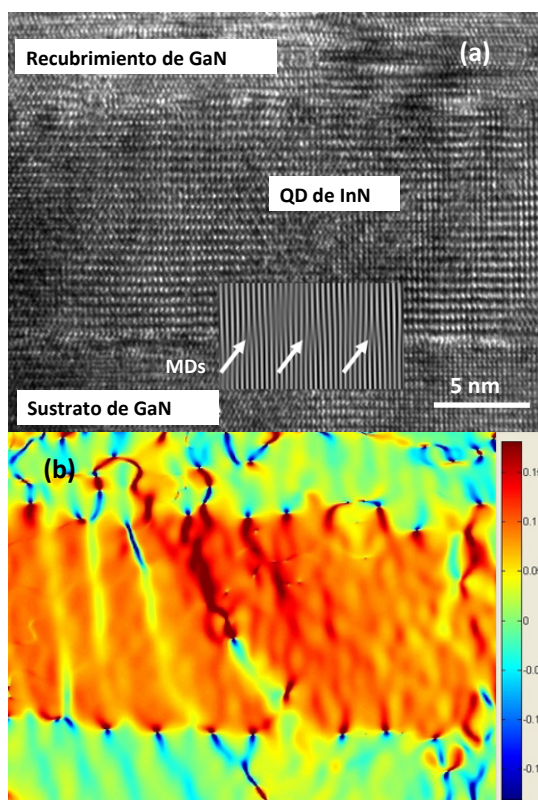


Figura 4.28: (a) Micrografía HR-XTEM de un QD de InN recubierto. En la inserción, área filtrada de la intercara donde se observa un aumento de la distancia entre MDs con respecto a la Figura 4.17. (b) Mapa de deformación de la imagen superior obtenido por aplicación del GPA, mostrando las redes de MDs en ambas intercara

En el caso ideal, se esperaría una perfecta correspondencia entre densidad y localización de las MDs en ambas redes de dislocaciones. En una capa de InN sin tensar, la red inferior de MDs se replicaría en la intercara superior con un vector de Burgers de signo opuesto, lo que generaría una

capa de recubrimiento de GaN con un estado de tensión similar al del sustrato de GaN. Sin embargo, la introducción de MDs durante el crecimiento epitaxial es gradual, y las primeras monocapas de GaN de la capa de recubrimiento ejercerían una tensión compresiva en el QD de InN que se encuentra debajo. Como resultado, un pequeño aumento de la tensión residual en el QD es energéticamente favorable, ya que disminuye la deformación en la capa de recubrimiento de GaN; en otras palabras, puede ocurrir un balance de tensión entre las distintas capas. Esto se observa experimentalmente como una reconfiguración de la red de MDs en la intercara InN/sustrato de GaN, disminuyéndose la densidad de MDs. De hecho, el movimiento lateral de las MDs en esta intercara es una cuestión abierta, ya que no se espera que las MDs deslicen en el plano basal (0001) en sistemas tipo wurzita debido a la tensión biaxial procedente del desajuste reticular [33]; si bien la alta movilidad atómica e inestabilidad térmica del InN pueden ser las razones principales para la reordenación de las MDs durante el proceso de crecimiento de la capa de recubrimiento.

IV.8. Oxidación y mapas de fases en puntos cuánticos de InN

Tradicionalmente el oxígeno ha tenido, y aún hoy sigue teniendo, un papel destacado a la hora de comprender las propiedades físicas fundamentales del InN, al ser considerado un candidato más que probable como especie donadora en los procesos de conducción [34], y un posible responsable de las variaciones medidas en el ancho de banda de energía prohibida del InN [35]. Para explicar esto último, se ha propuesto la formación de una aleación cristalina semiconductora InN-In₂O₃ [35] o incluso de fases compuestas por oxinitruros e hidróxidos [36,37] que introducen nuevos estados posibles dentro de la banda de energía prohibida, aunque no hay en la bibliografía, hasta la fecha, evidencias físicas de estas fases. Recientemente se ha publicado la formación de precipitados de óxidos en el interior de capas gruesas de InN, que se suponen generados durante el crecimiento debido a la alta contaminación por oxígeno en la cámara de crecimiento [38,39]. En cualquier caso, sí es sabido que la superficie del InN genera de forma natural una capa delgada de óxido bajo condiciones ambientales, donde el oxígeno fisisorbido parece ser quimisorbido hacia el

interior de las capas de InN [40], lo cual es un factor importante, si bien no el único, que explicaría el ensanchamiento de la banda de energía prohibida descrito en la literatura [41]. En esta sección se mostrarán indicios de esta transformación en los QDs de InN sin recubrir debida principalmente al envejecimiento de las muestras expuestas a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica durante 36 meses, y se obtendrán mapas de fase mediante la aplicación del algoritmo de fase geométrica a micrografías HR-XTEM. Para el caso de los QDs de InN recubiertos con LT-GaN, se demostró en la sección anterior mediante imágenes STEM-HAADF que los QDs quedaban perfectamente enterrados y no había fenómenos de interdifusión entre In y Ga. Así, los átomos de In quedan confinados en el interior de cada QD y la capa de GaN actúa como una capa continua que evita la exposición al aire de los QDs. Para comprobar el número de fases existentes, se tomaron micrografías HRTEM de QDs de InN recubiertos en sección transversal a lo largo del eje de zona $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, como la que se muestra en la Figura 4.29a. Su transformada rápida de Fourier asociada (Figura 4.29b), se corresponde con un diagrama de difracción de estructura wurzita de InN y GaN en el eje de zona $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y no contiene información alguna sobre la presencia de fases cúbicas. Los planos (0001) siguen la secuencia de apilamiento de la estructura hexagonal, esto es *ABAB*, en todos los QDs estudiados y no se han observado cambios en la estructura tras el período de 36 meses.

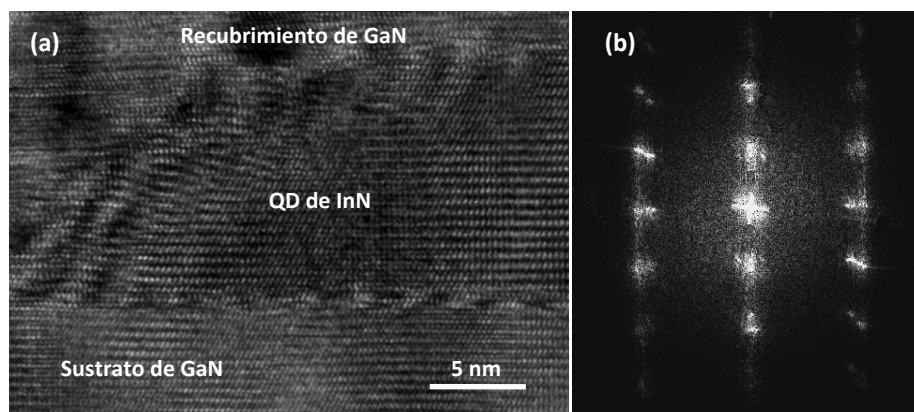


Figura 4.29: (a) Micrografía HRTEM de un QD de InN recubierto tras 36 meses, (b) Su correspondiente difractograma, donde no se evidencian fases cúbicas

En la Figura 4.30a se muestra una imagen HRTEM de un QD de InN, ahora sin recubrimiento, tomado a lo largo del eje de zona $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ poco tiempo después de haber sido crecido. Su FFT correspondiente (Figura 4.30b) presenta un aspecto similar al caso anterior, es decir, sólo está presente la fase wurzita.

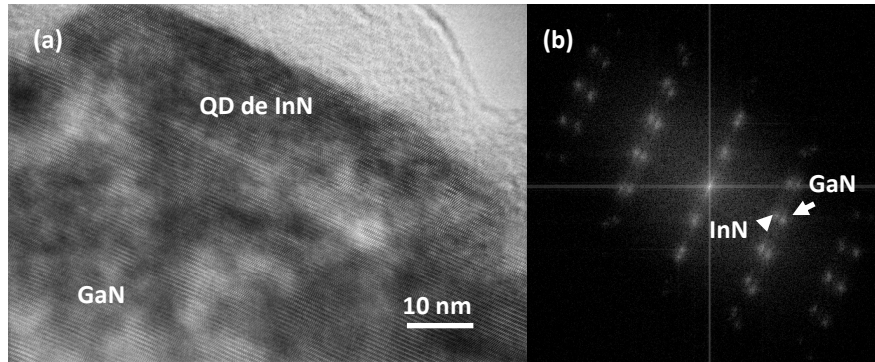


Figura 4.30: (a) Imagen HRTEM de un QD de InN sin recubrir poco después de haber sido crecido, y (b) su correspondiente FFT donde solo aparecen las fases hexagonales

La Figura 4.31 muestra una imagen HR-XTEM de la misma muestra una vez transcurridos 36 meses desde su crecimiento. Para este caso, se pueden observar diferencias en la secuencia de apilamiento en algunas regiones del QD, pasando a ser de tipo *ABCABC*, característica de fases cúbicas. La transformada rápida de Fourier de la imagen (Figura 4.32 e inserción en 4.31), además de las reflexiones propias de la fase wurzita en la orientación $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, muestra la aparición de nuevos patrones de reflexiones que corresponden al politipo cinc-blenda en la orientación $\langle 110 \rangle$. Estas fases cúbicas se presentan como dos patrones con las reflexiones (111) coincidentes pero diferente orientación en el espacio recíproco, esto es, $(1\bar{1}0)$ y $(\bar{1}10)$ respectivamente. Las relaciones entre planos para las fases son $\text{InN-zb}(111) \parallel \text{InN-w}(0002)$ y $\text{InN-zb}(110) \parallel \text{InN-w}(0\bar{1}10)$. La coincidencia de las reflexiones (111) de las fases cinc-blenda con la (0002) de la fase wurzita evidencia un espaciado interplanar muy similar entre la secuencia de apilamiento *ABCABC* de la fase cúbica y la secuencia de apilamiento *ABAB* de la fase hexagonal. Así, la fase wurzita original se habría transformado parcialmente en fase cinc-blenda mediante la alteración de la secuencia de

apilamiento compacto y formando dos patrones FFT que se obtienen mediante una simple rotación de 180° alrededor del eje $[111]$ que actúa como eje de simetría especular.

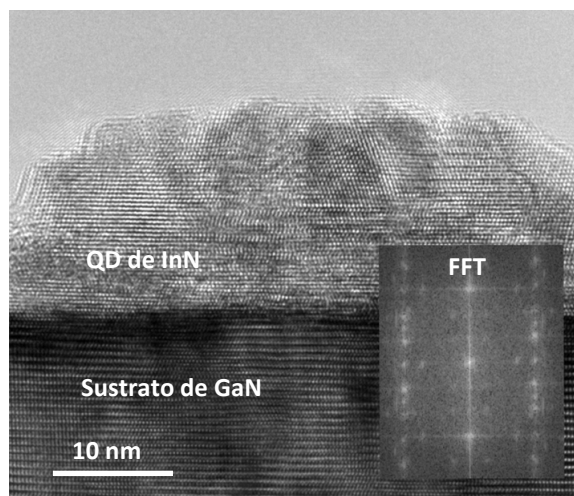


Figura 4.31: Micrografía HR-XTEM de un QD de InN sin recubrir tras 36 meses de exposición al aire. En la inserción, FFT de la imagen

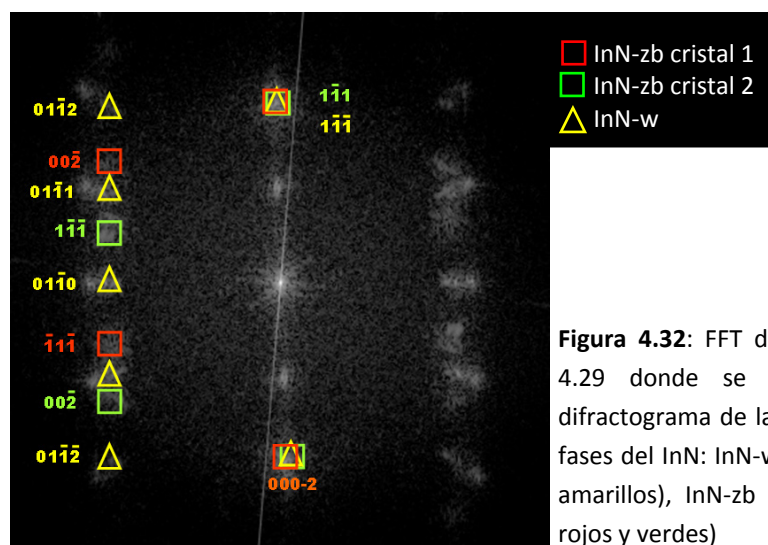


Figura 4.32: FFT de la imagen 4.29 donde se muestra el difractograma de las diferentes fases del InN: InN-w (triángulos amarillos), InN-zb (rectángulos rojos y verdes)

Además de las mencionadas, aparecen otras reflexiones extras que no corresponden a ninguna fase u orientación de InN; y que se podrían atribuir a la formación de precipitados de óxido. Para poder analizar estos

la intensidad cinemática relativa de las reflexiones para un diagrama de difracción de un cristal de In_2O_3 empleando las mismas condiciones de microscopio y cristalográficas, igualmente por medio del software “EMS”. La amplitud de la onda esférica difusa para condiciones de difracción cinemática es proporcional a la transformada de Fourier del potencial atómico de la muestra, aunque hay que ser muy cuidadoso con estos resultados debido al ensanchamiento del potencial atómico como consecuencia de diversos fenómenos, tales como vibración térmica de los átomos, desorden de los átomos en torno a la red perfecta o efectos del espesor del cristal. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, la comparación entre la relación I_{222}/I_{114} teórica y experimental para las FFT de áreas locales en la imagen, sugiere un incremento de la contribución del porcentaje de In_2O_3 a la intensidad de la reflexión común de las fases cúbicas a medida que nos acercamos a la superficie del QD. Para confirmar este resultado, se tomaron series de espectros EELS, en la zona de pérdidas de energía asociadas a las capas internas, a lo largo del eje z de un QD sin recubrir, desde la intercara con el GaN hasta la superficie. La Figura 4.34 recoge la evolución espacial, en tres posiciones diferentes (a 1 nm, 6 nm y 10 nm de la intercara), del pico K del nitrógeno (401 eV), los picos $M_{4,5}$ del indio y el pico K del oxígeno (532 eV). Se observa claramente la disminución de intensidad del pico de nitrógeno y la subida del pico de oxígeno a medida que nos acercamos a la superficie, un hecho que implica la progresiva sustitución de los átomos de nitrógeno por oxígeno en las zonas próximas a la superficie del QD.

Estos hechos fueron previamente descritos por Motlan *et al.* [40], quienes observaron un pequeño desplazamiento hacia frecuencias menores como consecuencia del envejecimiento de las muestras. Las capas de InN envejecidas contenían una fase rica en oxígeno caracterizada por un ancho de banda de energía prohibida mayor que el de las no oxidadas. Igualmente, Kurimoto *et al.* [45] sugirieron, mediante medidas de Raman y XRD, que las muestras envejecidas en un principio consistían en una mezcla de una fase In:O (InN altamente dopado con oxígeno) y otra fase compuesta por In_2O_3 , siendo finalmente convertido todo el material a una sola fase de In_2O_3 con el paso del tiempo.

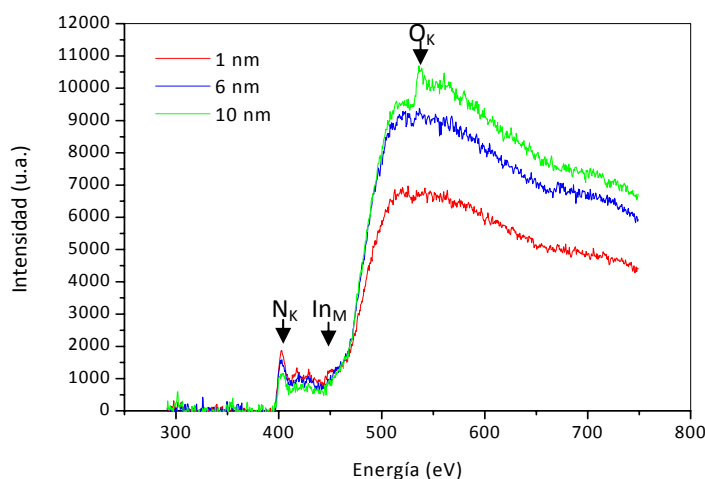


Figura 4.34: Espectros EELS de un QD de InN envejecido a lo largo del eje z tomando como referencia la intercara InN/GaN

En el caso que nos ocupa, se realizaron estudios similares en muestras más recientes, y los resultados, aunque muestran menor cantidad de oxígeno en superficie, siguen la misma tendencia. Este es el caso del QD de InN sin recubrir que se muestra en la Figura 4.35a, y que se mantuvo bajo condiciones ambientales durante 12 meses. Se observa un cambio en la superficie desde un politipo InN-w hasta fases cúbicas, aunque no aparece en su FFT correspondiente (Figura 4.35b) ninguna de las reflexiones débiles características del In_2O_3 y sólo son visibles las reflexiones comunes al InN-zb y el In_2O_3 .

Como se mencionó anteriormente, las FFTs asociadas a micrografías HRTEM de QDs de InN sin recubrir contienen información acerca de la presencia de cinco cristales en su interior. Sin embargo, el número de reflexiones significativas no es muy grande, debido a la coincidencia de un buen número de ellas, o lo que es lo mismo, a la coincidencia en orientaciones y distancias interplanares entre los distintos cristales. Este hecho es fácilmente observable en las Figuras 4.36a y 4.36b, donde se muestran los diagramas de difracción calculados para InN-zb y In_2O_3 respectivamente en el eje de zona $[110]$. Las flechas rojas indican la dirección

de crecimiento, y se puede comprobar que todas las reflexiones del InN-zb coinciden en el espacio recíproco con las reflexiones más intensas del In_2O_3 .

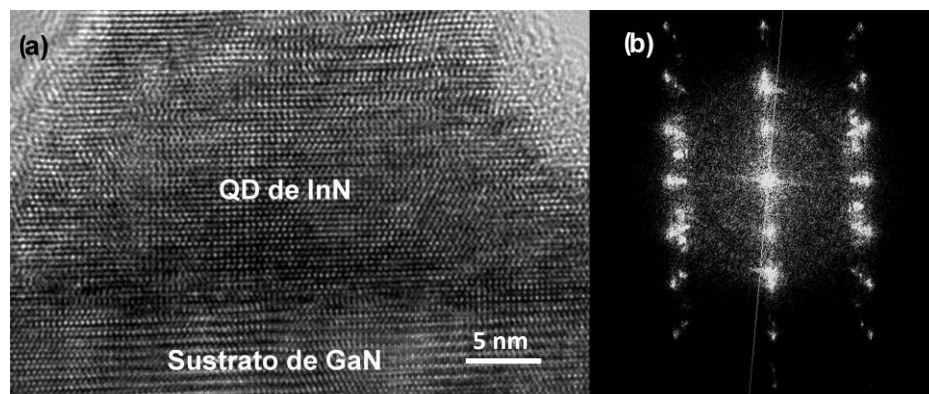


Figura 4.35: (a) Micrografía X-HRTEM de un QD de InN tras 12 meses de exposición al aire; (b) su correspondiente FFT

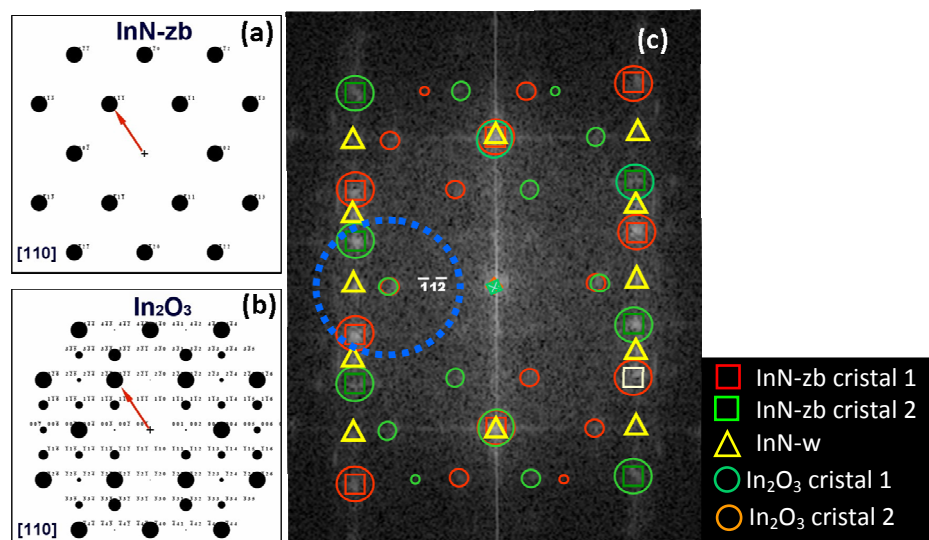


Figura 4.36: Diaframas de difracción calculados para (a) el InN-zb y (b) el In_2O_3 . Las flechas rojas indican la dirección de crecimiento. (c) Máscara de Bragg (circunferencia azul) tomada para la construcción del mapa de franjas de moiré numéricas

Esto explica el buen contraste a nivel de columna atómica observado en todas las micrografías HRTEM y la ausencia de defectos asociados a desajuste de red dentro de los QDs, como dislocaciones de desajuste, de propagación o

fronteras de grano. Por contra, esta ausencia de defectos supone un impedimento a la hora de conseguir una visualización directa de la posición espacial de las diferentes fases o granos en los QDs. Las buenas relaciones reticulares entre los distintos cristales generan deformaciones bajas que aparentemente favorecen las transformaciones de fase, pero impiden aplicar los métodos clásicos para identificar fases a partir de imágenes HRTEM.

Para reconstruir con precisión la posición de los cristales dentro del QD, se construyeron, mediante el uso del algoritmo de fase geométrica, imágenes de franjas de moiré numéricas, $M(\mathbf{r})$, superponiendo la red real con un vector de la red recíproca de módulo menor que el espaciado reticular promedio:

$$M(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}}{M} - 2\pi\mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 4-10})$$

donde M es una constante de magnificación [46], $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ es el vector de la red de referencia y $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ es el desplazamiento de la columna atómica con respecto a la red de referencia. En la práctica, esto se consigue cambiando el origen para la FFT inversa al punto $|\mathbf{g}(\mathbf{r})|/M$. Así, los patrones de franjas de moiré numéricas actúan como una lente que magnifica no solo el espaciado interplanar sino también las distorsiones y rotaciones por un factor M . La Figura 4.37 muestra la imagen de franjas de moiré numéricas obtenida tras la aplicación de la anterior metodología a la Figura 4.31, tomando como vector de referencia ($\mathbf{g}_r$) la reflexión $(11\bar{2})$ del In_2O_3 y empleando una máscara de Bragg (circunferencia azul en la Figura 4.36c) que incluye los puntos de difracción $\{hhh\}$ de las fases cúbicas y los $\{01\bar{1}0\}$ de la fase hexagonal. La imagen revela cuatro familias diferentes de franjas que se corresponden con las cuatro reflexiones incluidas en la máscara. Así, hay dos familias de franjas verticales donde los vectores $\mathbf{g}$ están alineados con el vector de referencia $\mathbf{g}_r$, dando lugar a un patrón de moiré de tipo traslacional, y que se relacionan con la presencia de fase wurzita donde el espaciado de moiré es proporcional a $1/(\mathbf{g} - \mathbf{g}_r)$. Así, cuanto más cercano sea el vector $\mathbf{g}$ al de referencia, mayor será el espaciado entre franjas, y por tanto las franjas verticales más estrechas y las más anchas se asocian con las reflexiones $(10\bar{1}0)$ de las fases wurzita del GaN del sustrato y del InN-w, respectivamente. La imagen muestra también claramente que la fase hexagonal ha desaparecido en las zonas más próximas

a la superficie del QD, reduciéndose a la zona central y disminuyéndose su altura promedio desde los 12 nm hasta los 6 nm.

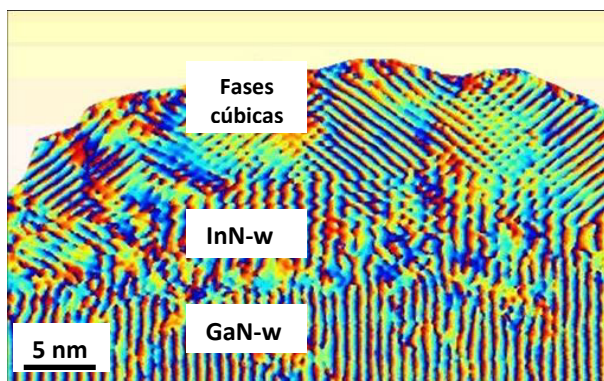


Figura 4.37: Mapa de franjas de moiré numéricas en un QD de InN sin recubrimiento

Por otra parte, las zonas próximas a la superficie del QD presentan dos familias de franjas inclinadas que corresponden a moiré de tipo rotacional, y que provienen de la interferencia con las reflexiones $\{hhh\}$ de las fases cúbicas incluídas en la máscara. Las regiones con franjas inclinadas hacia la derecha vienen de la interferencia con las reflexiones incluídas en la parte superior de la máscara, y las inclinadas hacia la izquierda, con las reflexiones incluídas en la parte inferior. La proporción entre las dos orientaciones es 50:50 en la mayoría de los QDs estudiados. Así, se observa que las fases cúbicas forman una capa que envuelve completamente el núcleo de InN-w, lo que sugiere que, en condiciones ambientales, el InN-w se ha transformado en fases cúbicas, originándose esta transformación desde la superficie. Sin embargo, en estos mapas no se pueden separar la fase InN-zb de la fase formada por In_2O_3 . Las franjas de moiré numéricas revelan la contribución de ambas fases, ya que comparten una posición similar en la zona del espacio recíproco donde se toma la máscara, y por tanto no se puede seleccionar una reflexión principal del InN-zb sin que a su vez incluya información de la fase de In_2O_3 . Afortunadamente, la complejidad de la celda unidad del In_2O_3 produce reflexiones menores, aunque significativas, alejadas de las reflexiones principales que comparten posición con el InN-zb, y así hay reflexiones que se pueden asignar inequívocamente a cada orientación del óxido. Sin embargo, la intensidad de estas reflexiones es demasiado débil

como para aplicar nuevamente el algoritmo de fase geométrica con éxito. Por ello, se construyeron distintos patrones de máscaras de Bragg tomando únicamente y de forma separada las contribuciones de cada cristal de In_2O_3 . La Figura 4.38 muestra la reconstrucción RGB basada en el apilamiento de tres imágenes de origen representando las componentes roja, verde y azul. Las áreas de color rojo corresponden a la FFT inversa de la máscara de Bragg formada por circunferencias rojas en la Figura 4.33 que no coinciden con ninguna otra reflexión. Se procedió de igual forma con el patrón de circunferencias verdes, mientras que la componente azul es el fondo. La figura muestra una clara deposición preferencial del In_2O_3 en la capa exterior que envuelve el núcleo de InN-w , con una proporción para ambas orientaciones en torno al 50:50.

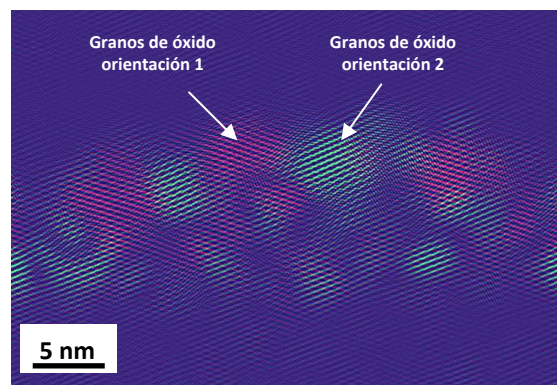


Figura 4.38: Imagen RGB reconstruída donde se observa la localización espacial de los distintos granos de óxido

En resumen, la comparación entre muestras de QDs de InN , con y sin recubrimiento de GaN , almacenadas durante un período de 36 meses ha mostrado cambios estructurales con respecto a la fase InN-w original. La capa de recubrimiento de GaN preserva a los QDs de InN de la atmósfera manteniendo su estructura hexagonal, mientras que en los QDs de InN sin recubrimiento, la parte exterior pasa a estar formada por fases cúbicas donde el In_2O_3 es el principal constituyente. Así, se origina una transformación gradual desde la estructura hcp hasta la estructura fcc, lo cual se podría explicar mediante la aparición de una fase metaestable de InN-zb altamente

dopado con oxígeno que actuaría como fase intermedia entre el InN-w y el In_2O_3 .

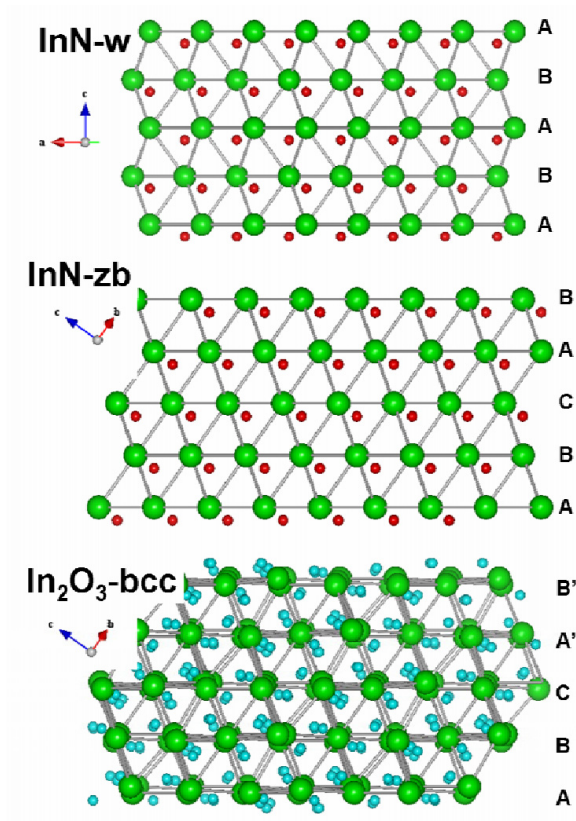


Figura 4.39: Modelo esquemático de cristales de InN-w, InN-zb y In_2O_3 . Se muestra la secuencia de apilamiento de la subred de In (átomos verdes) en las fases de InN (átomos de N en rojo) y In_2O_3 (átomos de O en azul)

La Figura 4.39 recoge las configuraciones atómicas de estos tres cristales orientados en la misma dirección que se utilizó para las medidas TEM. Las esferas rojas, verdes y azuladas indican los átomos de indio, nitrógeno y oxígeno respectivamente. Las líneas no mantienen correspondencia con los enlaces entre el In y el elemento no metálico, sino que simplemente se utilizan para describir la secuencia de apilamiento. El In_2O_3 tiene una estructura tipo CaF_2 donde la subred de cationes In^{+3} forman una estructura cuasi-fcc. Si nos olvidamos inicialmente de los aniones,

podemos considerar que las capas de In sufren una transformación de fase desde la estructura hcp hasta la cuasi-fcc. El proceso que da lugar a esta transformación puede ser descrito mediante un esfuerzo de cizalla aplicado a cada par de planos hexagonales a lo largo de las direcciones hcp $[\bar{1}100]$ que transforma la estructura hcp con apilamiento *ABAB* en estructura fcc con apilamiento *ABCABC* a lo largo de la dirección $[111]$. La fuerza motriz para esta transformación es la gran diferencia entre la entalpía de formación del InN-w ($\sim 31,5$ kcal/mol) [47] y del In_2O_3 (~ 221 kcal/mol) [48] que induce la absorción química de los átomos de oxígeno desde la superficie [40], y la pequeña diferencia con la entalpía de formación de la fase InN-zb ($\sim 6,1$ kcal/mol) [49]. Así, la incorporación progresiva de átomos de oxígeno junto con la baja energía para la desorción de nitrógeno [50] propician la configuración de una fase cúbica rica en oxígeno metaestable, que termina con la formación de la fase termodinámicamente estable, In_2O_3 .

IV.9. Conclusiones

Se han conseguido crecer muestras de puntos cuánticos de InN con y sin recubrimiento de GaN mediante MOVPE. Los QDs sin recubrir tienen forma de pirámide hexagonal truncada, con una relación de aspecto (altura/diámetro) de 1/6, una distribución de áreas tipo gaussiana y una densidad relativamente baja.

Los patrones de franjas de moiré que aparecen en todos los QDs cuando se observan en visión planar se utilizaron para estimar el porcentaje de relajación plástica de las estructuras, mostrando que en promedio están próximas a la relajación total (97% de la tensión inicial debida al desajuste reticular). Este alto grado de desajuste reticular está directamente relacionado con la generación de una red de dislocaciones de desajuste en la intercara InN/GaN, confirmada mediante HRTEM, y que a pesar de su alta densidad no genera dislocaciones de propagación en el interior de los QDs.

Se ha llevado a cabo una completa caracterización de esta red de MDs mediante la aplicación del algoritmo de fase geométrica a micrografías HRTEM en visión planar, mostrándose que consiste en tres familias de MDs que se propagan a lo largo de las tres direcciones principales $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sin interacción entre ellas ni generación de nodos. Además, las MDs tienden a

doblarse cuando se encuentran próximas al borde del QD, formando pequeños segmentos de dislocaciones de propagación y resultando por tanto otra red de dislocaciones, ahora de propagación, rodeando el QD.

La inclusión de una capa de recubrimiento de GaN crecido a baja temperatura provoca cambios morfológicos significativos en los QDs, con una disminución de la relación de aspecto a 1/10. Aunque la altura de los QDs no varía, sí lo hace su diámetro medio y además tiene lugar una dispersión en la distribución de áreas. Por otra parte, la capa de recubrimiento, también completamente relajada, produce un reordenamiento de las MDs en la intercara QD/sustrato con la consiguiente disminución en el grado de relajación plástica de la heteroestructura.

Todos los QDs de InN nuclean preferencialmente sobre dislocaciones de propagación de tipo arista pura, que se encuentran en el sustrato de GaN y no se propagan al interior de los QDs. Por tanto, el mecanismo de nucleación de estos QDs tiene que diferir notablemente de los modelos clásicos de Stranski-Krastanow o Burton-Cabrera-Frank.

Finalmente, los QDs de InN sin recubrir sufren un proceso de envejecimiento por exposición a condiciones ambientales. La comparación entre muestras con 36 meses de antigüedad con y sin recubrimiento muestran cambios en la estructura wurzita original. Mientras que la capa de recubrimiento de GaN preserva a los QDs de la exposición a condiciones ambientales y por tanto no se observan cambios, en la estructura sin recubrir se forma una capa de fases cúbicas con In_2O_3 como principal constituyente. La aplicación del algoritmo de fase geométrica ha permitido obtener mapas de fases en las heteroestructuras, mostrando que están formadas por un núcleo de InN hexagonal rodeado de fases cúbicas. Por tanto tiene lugar una sustitución gradual de la subred hcp a una estructura fcc, y se sugiere la aparición de InN cúbico cinc-blenda altamente dopado con oxígeno como fase intermedia.

REFERENCIAS

- [1] V. Lebedev, V. Cimalla, T. Baumann, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys. **100**, 094903 (2006)
- [2] B. Maleyre, O. Briot, S. Ruffenach, J. Cryst. Growth **269**, 15 (2004)
- [3] Y. G. Cao, M. H. Xie, Y. Liu, Y. F. Ng, H. S. Wu, S. Y. Tong, Appl. Phys. Lett. **83**, 25 (2003)
- [4] B. Maleyre, S. Ruffenach, O. Briot, B. Gil, A. Van der Lee, Superlattices Microst. **36**, 517 (2004)
- [5] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, Appl. Phys. Lett. **83**, 14 (2004)
- [6] J. R. Kremer, D. N. Mastronarde, J. R. McIntosh, J. Struct. Biol. **116**, 71 (1996)
- [7] Mercury Computer Systems Inc., Mérignac, Francia
- [8] D. B. Williams, C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy, vol. III", Plenum Publishing Corporation, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1996
- [9] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A **243**, 299 (1951)
- [10] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **5**, 48 (1949)
- [11] C. M. Pina, U. Becker, P. Risthaus, D. Bosbach, A. Putnis, Nature **395**, 483 (1998)
- [12] J. L. Rouvière, J. Simon, N. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, Appl. Phys. Lett. **75**, 2632 (1999)
- [13] E. Bauser, H. Strunk, J. Cryst. Growth **51**, 362 (1981)
- [14] E. A. Beam, Tesis Doctoral, Carnegie Mellon University, Pittsburgh (PA), Estados Unidos, 1989
- [15] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990)
- [16] Y. Ebico, S. Muto, D. Suzuki, S. Itch, K. Shiramine, T. Haga, Y. Nakata, N. Yokoyama, Phys. Rev. Lett. **80**, 2650 (1998)

- [17] G. R. Bell, T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, T. S. Jones, *Phys. Rev. B* **61**, R10 551 (2000)
- [18] J. Simon, R. Langer, A. Barski, N. T. Pelenakos, *Phys. Rev. B* **61**, 7211 (2000)
- [19] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, T. Pelenakos, G. Fishman, *Phys. Rev. B* **58**, 989 (1998)
- [20] F. Ernst, *Mater. Scie. Eng. A* **223**, 126 (1997)
- [21] R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillip, O. Brandt, G. E. Crook, K. Ploog, *Ultramicroscopy* **49**, 273 (1993)
- [22] S. Kret, P. Ruterana, A. Rosenauer, D. Gerthsen, *Phys. Status Solidi B* **227**, 247 (2001)
- [23] P. L. Galindo, K. Slawomir, A. M. Sánchez, J. Y. Laval, A. Yañez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben, S. I. Molina, *Ultramicroscopy* **107**, 1186 (2007)
- [24] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998)
- [25] M. J. Hÿtch, T. Plamann, *Ultramicroscopy* **87**, 199 (2001)
- [26] A. Rosenauer, T. Remmele, D. Gerthsen, K. Tillmann, A. Forster, *Optik* **105**, 99 (1997)
- [27] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, P. Dluzewski, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 8979 (2002)
- [28] L. A. Zepeda-Ruiz, D. Maroudas, W. H. Weinberg, *Surf. Scie.* **418**, L68 (1998)
- [29] H. Yamaguchi, J. G. Belk, X. M. Zhang, J. L. Sudijono, M. R. Fahy, T. S. Jones, D. W. Pashley, B. A. Joyce, *Phys. Rev. B* **15**, 1337 (1997)
- [30] J. P. Hirth, J. Lothe, "Theory of Dislocations", Wiley, Nueva York (NY), Estados Unidos, 1982
- [31] D. Hull, D. J. Bacon, "Introduction to Dislocations", Pergamon, Oxford, Reino Unido, 1984
- [32] S. Kret, P. Dluzewski, G. Maciejewski, V. Potin, J. Chen, P. Ruterana, G. Nouet, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 910 (2002)

- [33] F. Ernst, Mater. Sci. Eng. A **223**, 126 (1997)
- [34] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Phys. Rev. B **61**, R7846 (2000)
- [35] A. G. Bhuiyan, K. Sugita, K. Kasashima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, V. Y. Davydov, Appl. Phys. Lett. **83**, 4788 (2003)
- [36] T. L. Tansley, C. P. Foley, J. Appl. Phys. **60**, 2092 (1986)
- [37] M. Wintrebert-Fouquet, K. S. A. Butcher, Motlan, Phys. Status Solidi C **7**, 2785 (2003)
- [38] X. Xu, P. Specht, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber, C. Kisielowski, Appl. Phys. Lett. **87**, 092102 (2005)
- [39] S. Y. Kwon, Z. Ren, Q. Sun, J. Han, Y. W. Kim, E. Yoon, Bo H. Kong, H. K. Cho, Il J. Kim, H. Cheong, Appl. Phys. Lett. **91**, 234102 (2007)
- [40] Motlan, E. M. Goldys, T. L. Tansley, J. Cryst. Growth **241**, 165 (2002)
- [41] K. S. A. Butcher, T. L. Tansley, Superlattices Microst. **38**, 1 (2005)
- [42] P. H. Jouneau, P. Stadelmann, Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausana, Suiza
- [43] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, J. Sol. Stat. Chem. **135**, 140 (1998)
- [44] J. G. Lozano, F. M. Morales, R. García, V. Lebedev, Ch. Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, Appl. Phys. Lett. **90**, 091901 (2007)
- [45] E. Kurimoto, M. Hangyo, H. Harima, M. Yoshimoto, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, K. Kisoda, Appl. Phys. Lett. **84**, 212 (2004)
- [46] R. H. Wang, Q. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai, L. M. Peng, Micron. **38**, 362 (2007)
- [47] R. D. Jones, K. Rose, J. Phys. Chem. Sol. **48**, 587 (1987)
- [48] B. R. Natarajan, A. H. Eltoukhy, J. E. Greene, T. L. Barr, Thin Solid Films **69**, 217 (1980)

-
- [49] A. Zoroddu, F. Bernardini, V. Fiorentini, P. Ruggerone, Phys. Rev. B **64**, 045208 (2001)
- [50] Y. Huang, H. Wang, Q. Sun, J. Chen, J. F. Wang, Y. T. Wang, H. Yang, J. Cryst. Growth **275**, 1073 (2005)

CAPÍTULO V:

Estudio de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con alto contenido en indio

V.1. Introducción	187
V.2. Estructura de las muestras estudiadas	188
V.3. Caracterización estructural	189
V.4. Determinación estadística de las constantes elásticas de InN y GaN	190
V.5. Cálculo de los coeficientes elásticos para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	196
V.6. Determinación de la composición de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a partir de medidas de deformación	202
V.7. Espesor crítico para capas de InGaN sobre GaN (0001).....	214
V.8. Conclusiones	223
REFERENCIAS	225

V.1. Introducción

Al igual que sucede con el InN , el crecimiento de epicapas del compuesto ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de buena calidad cristalina sigue siendo un reto para la comunidad científica, en lo que a contenidos medios y altos en In se refiere. Pese a su gran interés en el campo de la optoelectrónica como base para la fabricación de sensores o emisores operando desde el azul-verde hasta el infrarrojo, son pocos los grupos que han conseguido fabricar capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con $x > 0,4$ [1-8], si bien las estructuras resultantes presentan separación de fases y una alta densidad de defectos estructurales, y en consecuencia características ópticas pobres en la mayoría de los casos.

Por otra parte, la tensión ejercida sobre estas estructuras debido al desajuste reticular, como forma de energía interna, tiene una profunda influencia en el crecimiento y en sus propiedades ópticas y electrónicas, ya que puede variar la estructura de bandas energéticas del material incluso para una misma composición dada. Sin embargo, al mismo tiempo, la relajación de esta tensión mediante la introducción de defectos puede tener consecuencias desastrosas en su funcionalidad. Uno de los parámetros fundamentales en un semiconductor es su parámetro reticular, por lo que la capacidad de controlarlo (controlar la tensión sobre la estructura en definitiva), y convertirlo en un parámetro de diseño tendría una influencia directa en otros muchos parámetros como el ancho de banda de energía prohibida, la densidad de portadores y su movilidad, o campos eléctricos internos. Por ejemplo, el control de la tensión en el material que constituye el canal de un transistor puede provocar un aumento muy significativo en la velocidad de los portadores en esa zona [9]. También se ha demostrado que las propiedades ópticas del InGaN varían en función de la magnitud de la tensión biaxial aplicada [10], y que es posible suprimir la separación de fases mediante el control de la deformación elástica [11]. Por tanto, sería de sumo interés predecir y controlar las propiedades elásticas del InGaN ya que suponen un factor clave para la determinación de otros factores como espesores o composiciones químicas con precisión.

Sin embargo, la relativa novedad de las aleaciones binarias y ternarias III-N y la dificultad inherente a su crecimiento hace que no exista todavía un consenso en los datos publicados acerca de sus propiedades mecánicas. Así,

en este capítulo se realiza una revisión exhaustiva y crítica de los datos publicados a este respecto en la bibliografía, y se proponen unos valores aproximados para constantes y coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en todo el rango de composiciones basados en un estudio estadístico. Posteriormente se comprueba la bondad de los parámetros obtenidos aplicándolos: (i) a la determinación precisa de la composición química de la serie de capas estudiadas con distintas concentraciones de In; y (ii) a la obtención del espesor crítico de epicapa para el sistema InGaN/GaN según los modelos más habituales encontrados en la literatura. Estos resultados se corroboran con los obtenidos experimentalmente en este estudio y los presentados por otros autores.

V.2. Estructura de las muestras estudiadas

Las muestras de capas simples de InGaN estudiadas en este capítulo de la presente tesis doctoral fueron crecidas en el *Center for Micro- and Nanotechnology* de la Universidad Técnica de Ilmenau (Alemania) mediante PIMBE sobre sustratos de zafiro, empleando capas amortiguadoras de AlN/GaN. Un esquema simplificado de su estructura se muestra en la Figura 5.1. Las condiciones de crecimiento son equivalentes a las explicadas en el capítulo III para el caso de capas simples de InN, obteniéndose en este caso una serie de 5 muestras (S1 a S5) de capas simples de ~ 25 nm de espesor de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en el rango de composición nominal $0,4 < x < 0,8$, con incrementos de composición de $\sim 10\%$.

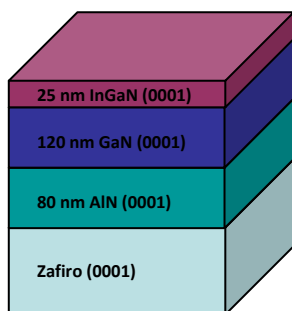


Figura 5.1: Estructura de las muestras analizadas de capas delgadas de InGaN

V.3. Caracterización estructural

Se ha llevado a cabo una caracterización estructural de la serie de muestras descrita mediante CTEM, concluyendo que todas las capas de III-N presentan disposición heteroepitaxial y una buena calidad cristalina, como la que se advierte en la capa de InGaN de la Figura 5.2a que corresponde a una micrografía BF-CTEM de la heteroestructura completa de capas de la muestra S3, con $x=0,6$ nominalmente, si bien las demás muestras presentan en este sentido características idénticas. Los espesores medidos fueron aproximadamente 80 nm para el AlN, 120 nm para el GaN y ~ 25 nm para el InGaN. La reflexión utilizada, 0002 cerca del eje de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$ en condición de dos haces resalta las dislocaciones de propagación con componente de hélice en este tipo de estructuras. La densidad de TDs medida está en torno a $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ en el GaN, y como se observa, la intercara InGaN/GaN actúa como filtro para la propagación de las TDs, que sólo se propagan parcialmente por las capas de InGaN, si bien esta propagación esporádica es indicativa de la coherencia de las intercara indicando la buena heteroepitaxia.

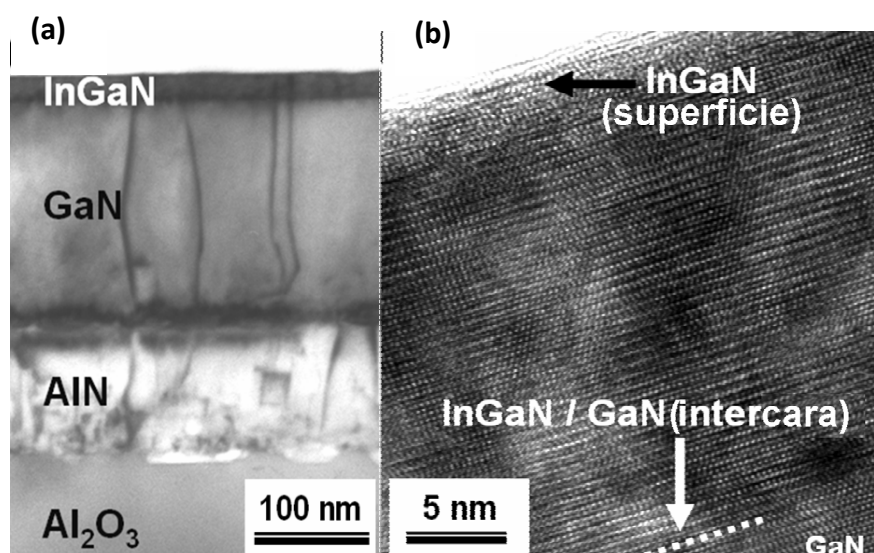


Figura 5.2: (a) Imagen 2B-CTEM de la heteroestructura de capas completa y (b) Micrografía HR-XTEM de la capa de InGaN donde se muestra un ejemplo de la buena calidad cristalina de las capas crecidas

Aparte de estos defectos estructurales, la ausencia de variaciones de contrastes en las distintas capas indica la buena calidad cristalina y la ausencia de grandes diferencias de composición por segregación de fases. La Figura 5.2b muestra una imágenes HR-XTEM de la muestra S3, donde se observa que la capa de InGaN presenta una superficie atómicamente plana y una intercara InGaN/GaN abrupta. En este sentido, la Figura 5.3 muestra imágenes HR-XTEM de las cinco intercaras estudiadas donde se aprecian resultados análogos a los descritos.

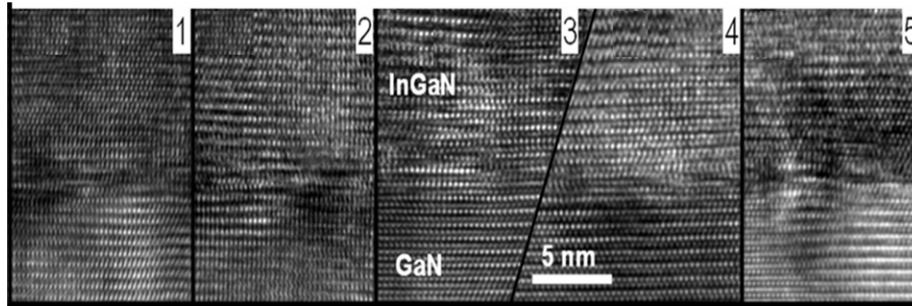


Figura 5.3: Micrografías HR-XTEM de las cinco intercaras InGaN/GaN (muestras S1-S5) donde se observa la coherencia de todas las intercaras.

Sin embargo, el estado de relajación de las capas no se puede extraer de forma directa del estudio de la densidad de dislocaciones en este tipo de micrografías, como sí sucedía para el binario InN, ya que ahora no es posible separar en los parámetros reticulares medidos la contribución de deformación de la de la composición química. La solución propuesta para este problema se expone en el apartado V.6 de este capítulo. En ese mismo apartado se muestran las relaciones heteroepitaxiales encontradas para las estructuras y otros factores obtenidos mediante el estudio de diagramas de SAED. Sin embargo, para llegar a estas soluciones se deben hacer otras consideraciones previas que se tratan en las siguientes secciones V.4 y V.5.

V.4. Determinación estadística de las constantes elásticas de InN y GaN

La correcta elección de las constantes elásticas (C_{ij}) de InN y GaN es un factor clave para posteriormente calcular estos mismos parámetros en

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para cualquier composición. Para ello, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva y se han promediado una parte de los distintos valores encontrados, tanto experimentales como teóricos, de C_{ij} ($ij=11, 12, 13, 33, 44$), eliminando aquellos valores de la población de datos que no se ajustan a una distribución normal. El uso de esta aproximación viene motivado por el hecho de que no existen valores unánimemente aceptados para C_{ij} de GaN y menos aún de InN, ya que hasta la fecha no se ha alcanzado un consenso, y por tanto sería arriesgado considerar únicamente uno de los conjuntos de valores publicados con anterioridad para el InN y el GaN. Además, el uso de la estadística para analizar valores tan dispersos puede permitir una mejor aproximación a los valores verdaderos con un bajo grado de incertidumbre.

Para el caso del GaN, se han considerado 38 conjuntos de C_{ij} previamente publicados; 7 de ellos experimentales [12-18] y 31 obtenidos mediante cálculos teóricos [19-42]. Todos estos valores se resumen en la Tabla V-1.

Tabla V-1: Conjunto de valores de C_{ij} previamente publicados en la bibliografía para el caso del GaN

Año	Referencia	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
1978	[12]	296	130	158	267	24
1996	[13]	390	145	106	398	105
1996	[14]	374	106	70	379	101
1997	[15]	365	135	114	381	109
1997	[16]	377	160	114	209	81,4
1999	[17]	373	141	80	387	94
1999	[18]	373	141	80,4	387	93,6
1994	[19]	396	144	64	476	91
1994	[19]	431	109	64	476	123
1996	[20]	396	144	100	392	91
1996	[21]	369	94,2	66,7	397	-
1997	[22]	346	148	105	389	76
1997	[23]	423	117	64	476	110
1997	[23]	431	109	64	476	116

1997	[24]	396	137	108	373	116
1997	[25]	386	160	141	391	115
1997	[25]	377	183	121	440	70
1998	[26]	350	140	104	376	101
1998	[26]	420	110	66	448	119
1998	[27]	405	132	101	435	115
1998	[28]	370	145	110	390	90
1998	[29]	315	118	96	324	88
1999	[30]	-	-	108	399	-
1999	[31]	410,4	161,4	141,7	413	122,8
2001	[32]	-	-	83	415	-
2001	[32]	-	-	68	354	-
2001	[33]	374,2	141,4	98,1	388,6	98,3
2002	[34]	375	140	104	414	-
2003	[35]	407,7	138	75,2	470,4	102,3
2003	[36]	368	138	127	379	99
2003	[37]	347	154	123	381	81
2003	[37]	343	159	123	379	72
2005	[38]	399	164	136	384	119
2005	[39]	366	139	98	403	97
2005	[39]	322	112	79	354	83
2006	[40]	384,39	128,03	96,58	415,84	98,11
2007	[41]	365	139	101	405	96
2007	[42]	381,9	93,8	80,7	384,4	96,8

Para lograr una mejor estimación estadística, se hicieron las siguientes consideraciones:

(a) Los valores correspondientes a las referencias [12], [19] y [23], no se tuvieron en cuenta ya que no se consideran representativos al presentar valores muy alejados (fuera de la población normal) del resto de entradas equivalentes en la tabla.

(b) El valor de C_{33} de la referencia [16] tampoco se consideró por estar también fuera de rango.

(c) Algunos trabajos ([30] y [32]) solamente reportan valores para C_{13} y C_{33} , con el consiguiente aumento de la población para estos datos.

(d) En la referencia [34] se indica un valor conjunto $C_{11}+C_{12}=515$ GPa, por lo que se ha considerado $C_{11}=375$ GPa y $C_{12}=140$ GPa en el tratamiento estadístico.

Para el caso del InN se siguió una metodología similar, si bien la población de datos es notablemente menor, al tratarse de un material menos estudiado. Del total de 22 conjuntos de datos disponibles, resumidos en la Tabla V-2, (1 experimental [43] y 21 calculados [20-24], [27], [31], [32],[35], [39-42], [44-46]), se desecharon cuatro de ellos ([20], [23], [40], [43]) por razones similares a las descritas anteriormente, es decir, por desviarse del ajuste a una población normal; y el valor de C_{44} en la referencia [31] tampoco se consideró por estar fuera de rango.

Tabla V-2: Conjunto de valores de C_{ij} previamente publicados en la bibliografía para el caso del InN

Año	Referencia	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
1979	[43]	190	104	121	182	-
1996	[21]	243	71,9	52,5	263	-
1996	[20]	271	124	94	200	46
1996	[20]	327	68	21	375	82
1997	[22]	220	120	91	249	36
1997	[23]	327	68	21	375	82
1997	[23]	395	101	21	375	61
1997	[24]	223	115	92	224	48
1998	[27]	257	92	70	278	68
1999	[31]	297,5	107,4	108,7	250,5	89,4
2001	[32]	-	-	88	233	-
2001	[32]	-	-	70	205	-
2001	[35]	223,1	114,9	92	221,6	48
2002	[45]	204	85	72	217	50
2003	[40]	368,51	145,77	123,21	391,07	88,82
2003	[44]	258,6	112,7	71,6	299,8	53,6
2005	[38]	251	89	83	228	82

2005	[39]	229	120	95	234	49
2005	[39]	197	90	78	210	47
2007	[41]	229	118	97	237	49
2007	[42]	228,3	112	94	221	57
2008	[46]	229	115	98	240	49

La no consideración de algunos de los resultados publicados obedece a la razón antes mencionada de que se desea que los distintos conjuntos de C_{ij} se ajusten a una distribución de tipo gaussiana. Para comprobar la normalidad de los distintos grupos independientes de las C_{ij} seleccionadas se les aplicó a cada uno de ellos el test de normalidad de Shapiro-Wilk [47]. Este test es un análisis semiparamétrico de la varianza que detecta un amplio rango de tipos de desviación de la normalidad para un conjunto de datos. Se le considera el test de normalidad más fiable para tamaños de población pequeños o medianos, y el más exacto para poblaciones $n < 50$ [48-51], como es el presente caso. El parámetro estadístico de Shapiro-Wilk, W , se define como:

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^n a_i e_i \right)^2}{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2} \quad (\text{Ec. 5-1})$$

donde e_i son, en este caso, los correspondientes valores de cada C_{ij} , $\bar{e}$ es la media de cada conjunto de C_{ij} , y a_i un conjunto de pesos matemáticos cuyos valores dependen únicamente del tamaño de la muestra n . Una distribución se considera más normal a medida que el estadístico W se aproxima a la unidad. La hipótesis nula de este test es que si $W < W_{n,\alpha}$, el conjunto de valores no se ajusta a una distribución de tipo normal, siendo $W_{n,\alpha}$ un valor tabulado correspondiente a un tamaño de muestra n y a un nivel de significación α .

En la Tabla V-3 se muestran los resultados de la aplicación del test de normalidad de Shapiro-Wilk para cada conjunto de C_{ij} de GaN e InN, para el nivel de significación más común de $\alpha=0,05$. Como se comprueba, para el caso del GaN, todos los parámetros estadísticos de Shapiro-Wilk calculados W son mayores que $W_{n,0,05}$, y por tanto, los C_{ij} considerados se ajustan a una distribución normal de población. Con respecto al InN, se observa que,

aunque muy próximos a los valores críticos, los conjuntos de C_{12} y C_{44} , a este nivel de significación, cumplen la hipótesis nula del test. Sin embargo, variando ligeramente el nivel de significación al también habitual $\alpha=0,01$, para C_{12} $W_{15,0,01}=0,835$ y para C_{44} $W_{13,0,01}=0,814$; y por tanto, a este nuevo nivel de significación, todos los conjuntos de C_{ij} para InN son ajustables a una distribución normal, a excepción de los 13 valores de C_{44} que se encuentran justo en el límite de no cumplir la hipótesis nula del test.

Igualmente, es conocido que para un conjunto de n medidas independientes (aplicable a n conjuntos independientes de C_{ij} provenientes de diferentes fuentes bibliográficas), con la misma desviación estándar, σ , el error asociado a la media, $\sigma_{\bar{e}}$, corresponde a la expresión [52,53]:

$$\sigma_{\bar{e}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{Ec. 5-2})$$

Los valores de la media así calculados, mostrando el número apropiado de cifras significativas para los distintos conjuntos de C_{ij} de InN y GaN se listan también en la Tabla V-3.

Tabla V-3: Test de normalidad de Shapiro-Wilk para los grupos de C_{ij} seleccionados, así como su valor medio con el error asociado para el caso del GaN y del InN

Test W para las C_{ij} seleccionadas en GaN				
C_{ij}	n	W	$W_{n,0,05}$	Media
C_{11}	30	0,96653	0,927	374±4
C_{12}	30	0,94319	0,927	138±4
C_{13}	33	0,96161	0,931	101±4
C_{33}	32	0,94584	0,930	395±5
C_{44}	28	0,96895	0,924	98±3
Test W para las C_{ij} seleccionadas en InN				
C_{ij}	n	W	$W_{n,0,05}$	Media
C_{11}	15	0,94526	0,881	237±7
C_{12}	15	0,86685	0,881	106±4
C_{13}	17	0,93237	0,892	85±3
C_{33}	17	0,93634	0,892	236±6
C_{44}	13	0,81265	0,866	53±3

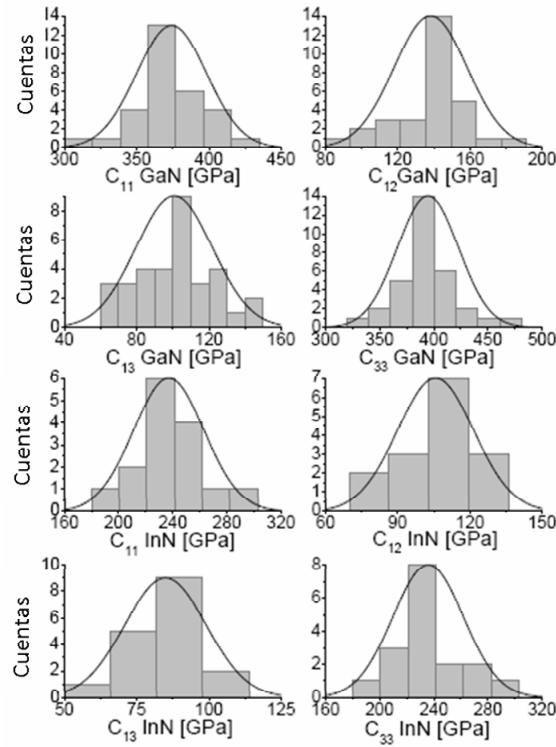


Figura 5.4 : Histogramas correspondientes a los valores de las constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} y C_{33} de GaN e InN seleccionadas para la estadística

Finalmente, en la Figura 5.4 se recogen los histogramas correspondientes a los distintos C_{ij} , donde el comportamiento normal de las poblaciones seleccionadas es claramente visible.

V.5. Cálculo de los coeficientes elásticos para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Una vez establecidas las constantes elásticas para InN y GaN, es posible emplearlas para la determinación de diversas constantes elásticas de utilidad no sólo para estos binarios, sino para sus correspondientes compuestos ternarios asociados $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en el rango completo de composiciones. Si se considera la teoría para medios elásticos anisótropos para el caso de elementos III-N con estructura wurzita, en el sistema de coordenadas donde el eje z se sitúa a lo largo de la dirección de crecimiento

(0001) (y por tanto el plano de coordenadas x-y concide con el plano basal), hay que considerar tres relaciones de Poisson posibles dependiendo de la dirección de la tensión aplicada. Así, los módulos de Poisson (ν_{ij}) definidos como el cociente entre la deformación transversal (i) y axial (j), asumiendo la aplicación de una tensión uniaxial se pueden expresar como:

$$\nu_{zx} = \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}} ; \nu_{xz} = \frac{C_{13}(C_{11} - C_{12})}{C_{33}C_{11} - C_{13}^2} \quad \text{y} \quad \nu_{xy} = \frac{C_{33}C_{12} - C_{13}^2}{C_{33}C_{11} - C_{13}^2} \quad (\text{Ecs. 5-3 a 5-5})$$

Otros parámetros, como el coeficiente de relajación de deformación biaxial (R^B), el coeficiente de deformación hidrostática (R^H) y el coeficiente de Poisson isótropo (R^N) se calculan a partir de las expresiones:

$$R^B = \frac{\epsilon_c^B}{\epsilon_a^B} = \frac{-2 \cdot C_{13}}{C_{33}} ; R^H = \frac{\epsilon_c^H}{\epsilon_a^H} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2 \cdot C_{13}}{C_{33} - C_{13}} ; R^N = \frac{-2 \cdot \nu}{1 - \nu} \quad (\text{Ecs. 5-6 a 5-8})$$

donde ν es el módulo de Poisson en el caso isótropo y ϵ indica el valor de la deformación en las direcciones c (z) o a (x o y).

Las constantes reticulares del InGaN relajado (a_0 y c_0) en el rango completo de composiciones cumplen la ley de Vegard [54] entre los valores correspondientes a los binarios puros InN y GaN [55,56]. Por otro lado, desde el punto de vista macroscópico, la rigidez o la elasticidad de un sólido es proporcional a la energía de enlace entre sus átomos, esto es, a la resistencia a la separación entre átomos adyacentes. Keyes [57] encontró que las constantes elásticas de muchos semiconductores compuestos III-V son función de sus parámetros reticulares, y otros autores han comprobado y confirmado la linealidad de las constantes elásticas en compuestos ternarios [58,59]. Por tanto, para los cálculos considerados en este apartado se asume que las constantes elásticas del InGaN siguen la misma ley de Vegard, también en concordancia con otros trabajos [60-62], y por tanto se puede expresar:

$$C_{ij}^{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = x \cdot C_{ij}^{\text{InN}} + (1-x) \cdot C_{ij}^{\text{GaN}} \quad (\text{Ec. 5-9})$$

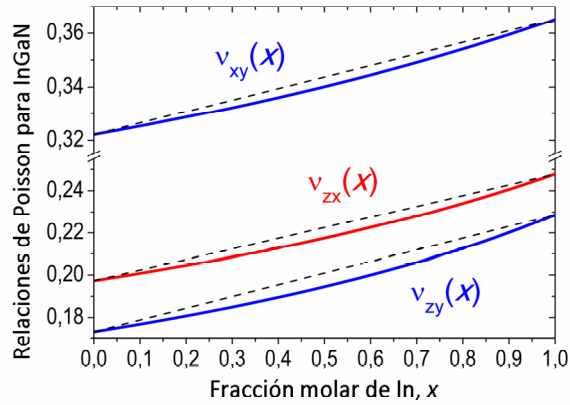


Figura 5.5: Módulos de Poisson para todo el rango de composición obtenidas a partir de los C_{ij} calculados

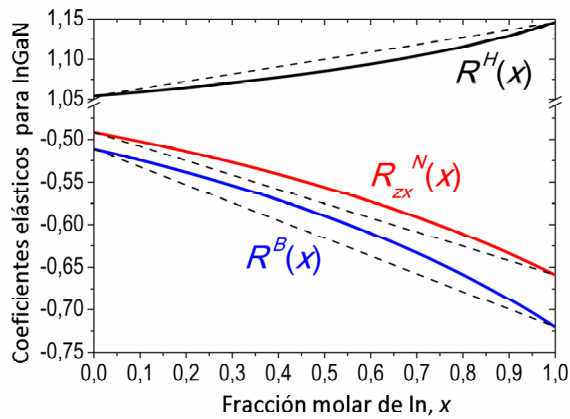


Figura 5.6: Coeficientes elásticos para todo el rango de composición obtenidas a partir de los C_{ij} calculados

En este sentido, para cada par de fracciones molares de $\text{InN}(x)\text{-GaN}(1-x)$ de un compuesto ternario InGaN , la interpolación lineal de las constantes elásticas individuales permitirá calcular los valores interpolados de los módulos de Poisson, del coeficiente de Poisson, del coeficiente de relajación biaxial y del coeficiente hidrostático para cualquier composición. Usando los valores obtenidos estadísticamente para C_{ij} de GaN e InN en la sección anterior, se construyeron las Figuras 5.5 y 5.6. Resulta claro que si se asume un cambio lineal en las constantes elásticas, resulta una dependencia no lineal con la composición de los coeficientes $v_{ij}(x)$, $R^B(x)$, $R^H(x)$ y $R^N(x)$. Sin embargo, con anterioridad, para muchos compuestos se han interpolado linealmente distintos coeficientes, como es el caso del coeficiente de Poisson a partir de los valores de los binarios puros (ver los ajustes lineales representados también en sendas figuras con líneas discontinuas). Esto

supone una fuente de error (por ejemplo, para calcular la composición a partir de componentes de deformación biaxial e hidrostática conocidas). Cabe mencionar que en la Figura 5.6 se representa únicamente el valor de $R_{zx}^N(x)$ usando como valor de entrada ν_{zx} , con lo que la expresión resulta:

$$R_{zx}^N = \frac{-2 \cdot \nu_{zx}}{1 - \nu_{zx}} = \frac{-2 \cdot C_{13}}{C_{11} + C_{12} - C_{13}} \quad (\text{Ec. 5-10})$$

En la Tabla V-4 se recogen los valores de los módulos de Poisson y coeficientes elásticos calculados a partir de los valores medios de C_{ij} calculados en el apartado anterior tras la revisión bibliográfica y ajuste a la normalidad para el InN y GaN.

Tabla V-4: Valores de los módulos de Poisson y coeficientes elásticos calculados utilizando los valores medios de C_{ij} calculados estadísticamente para GaN y InN

	ν_{zx}	ν_{xz}	ν_{xy}	R_{zx}^N	R^B	R^H
GaN	0,197	0,173	0,322	-0,49	-0,51	1,05
InN	0,248	0,229	0,370	-0,66	-0,72	1,15

Como comparación, la Tabla V-5 muestra los cálculos equivalentes para todos los conjuntos de C_{ij} para cada fuente bibliográfica descrita en el apartado previo para GaN; y la Tabla V-6 presenta los cálculos equivalentes para el InN. En todos los casos, la diferencia en cifras significativas entre autores proviene de la diferencia en cifras significativas del error absoluto calculado mediante derivadas parciales considerando una propagación lineal del error.

Tabla V-5: Valores de los módulos de Poisson y coeficientes elásticos calculados para el GaN utilizando los valores previamente publicados, recogidos en la Tabla V-1

Año	Referencia	ν_{zx}	ν_{xz}	ν_{xy}	R_{zx}^N	R^B	R^H
1978	[12]	0,371	0,49	0,18	-1,184	-1,18	1,01
1996	[13]	0,198	0,180	0,323	-0,53	-0,49	1,11
1996	[14]	0,146	0,137	0,258	-0,369	-0,341	1,10
1997	[15]	0,228	0,208	0,305	-0,60	-0,59	1,02
1997	[16]	0,212	0,38	0,31	-1,091	-0,54	3,25

1999	[17]	0,156	0,135	0,349	-0,413	-0,369	1,15
1999	[18]	0,156	0,135	0,349	-0,413	-0,369	1,15
1994	[19]	0,119	0,087	0,35	-0,269	-0,269	1,00
1994	[19]	0,119	0,102	0,238	-0,269	-0,269	1,00
1996	[20]	0,185	0,174	0,32	-0,51	-0,45	1,16
1996	[21]	0,145	0,130	0,231	-0,338	-0,338	1,00
1997	[22]	0,213	0,168	0,377	-0,54	-0,54	1,00
1997	[23]	0,119	0,099	0,262	-0,269	-0,269	1,00
1997	[23]	0,119	0,102	0,238	-0,269	-0,269	1,00
1997	[24]	0,203	0,206	0,29	-0,58	-0,51	1,20
1997	[25]	0,258	0,243	0,326	-0,721	-0,70	1,06
1997	[25]	0,216	0,155	0,436	-0,55	-0,55	1,00
1998	[26]	0,212	0,181	0,346	-0,55	-0,54	1,04
1998	[26]	0,125	0,111	0,244	-0,295	-0,284	1,04
1998	[27]	0,188	0,166	0,284	-0,464	-0,46	1,00
1998	[28]	0,214	0,187	0,336	-0,56	-0,54	1,05
1998	[29]	0,222	0,204	0,313	-0,59	-0,57	1,06
1999	[30]	-	-	-	-0,54	-	-
1999	[31]	0,249	0,237	0,31	-0,69	-0,66	1,06
2001	[32]	-	-	-	-0,400	-	-
2001	[32]	-	-	-	-0,384	-	-
2001	[33]	0,190	0,168	0,333	-0,50	-0,47	1,10
2002	[34]	0,202	0,169	0,326	-0,502	-0,51	0,99
2003	[35]	0,137	0,109	0,318	-0,319	-0,318	1,00
2003	[36]	0,251	0,237	0,293	-0,67	-0,67	1,00
2003	[37]	0,246	0,203	0,37	-0,65	-0,65	0,99
2003	[37]	0,245	0,197	0,39	-0,65	-0,65	1,00
2005	[38]	0,242	0,237	0,33	-0,71	-0,64	1,17
2005	[39]	0,194	0,161	0,337	-0,49	-0,48	1,01
2005	[39]	0,182	0,154	0,31	-0,446	-0,45	1,00
2006	[40]	0,189	0,165	0,292	-0,466	-0,47	1,00
2007	[41]	0,200	0,166	0,335	-0,50	-0,5	0,99
2007	[42]	0,170	0,166	0,211	-0,422	-0,41	1,04

Tabla V-6: Valores de los módulos de Poisson y coeficientes elásticos calculados para el InN utilizando los valores previamente publicados, recogidos en la Tabla V-2

Año	Referencia	ν_{zx}	ν_{xz}	ν_{xy}	R^N_{zx}	R^B	R^H
1979	[43]	0,41	0,52	0,22	-1,33	0,85	-1,40
1996	[21]	0,238	0,30	0,35	-0,94	-0,62	1,95
1996	[20]	0,053	0,045	0,205	-0,11	-0,112	1,00
1996	[20]	0,168	0,148	0,264	-0,40	-0,40	1,00
1997	[22]	0,268	0,196	0,465	-0,73	-0,73	1,00
1997	[23]	0,053	0,045	0,205	-0,112	-0,112	1,00
1997	[23]	0,042	0,042	0,253	-0,112	-0,088	1,28
1997	[24]	0,272	0,24	0,42	-0,82	-0,75	1,17
1998	[27]	0,201	0,174	0,31	-0,50	-0,50	1,00
1999	[31]	0,269	0,33	0,24	-0,87	-0,74	1,32
2001	[32]	-	-	-	-0,76	-	-
2001	[32]	-	-	-	-0,68	-	-
2001	[35]	0,272	0,24	0,42	-0,83	-0,75	1,18
2002	[45]	0,249	0,219	0,34	-0,66	-0,66	1,00
2003	[40]	0,194	0,145	0,32	-0,48	-0,48	1,00
2003	[44]	0,244	0,267	0,40	-0,73	-0,65	1,20
2005	[38]	0,272	0,23	0,27	-0,81	-0,75	1,14
2005	[39]	0,272	0,237	0,43	-0,74	-0,75	0,99
2005	[39]	0,239	0,212	0,32	-0,63	-0,63	1,00
2007	[41]	0,280	0,24	0,36	-0,82	-0,78	1,09
2007	[42]	0,276	0,26	0,41	-0,85	-0,76	1,20
2008	[46]	0,285	0,25	0,38	-0,82	-0,80	1,04

Es un hecho claro que las constantes elásticas de los autores no considerados en la estadística son los que ofrecen valores de módulos y coeficientes más desviados de los obtenidos en este trabajo. Para el caso del GaN, los primeros cálculos realizados por Kim *et al.* [19] muestran los valores más bajos (e iguales) para R^B y R^N , y el no tenerlos en cuenta se justifica además en que los mismos autores propusieron posteriormente valores mejorados de las constantes elásticas que dan lugar a valores más realistas de relaciones y coeficientes elásticos [22]. La propuesta de Schlifgaarde *et al.* [23], también descartada, ya que se basa en métodos de cálculo similares a

los empleados por Kim *et al.* para proponer sus primeros resultados. Igualmente, ya se vio que los valores experimentales para C_{ij} de Savastenko *et al.* [12] no eran representativos, y como ejemplo el valor derivado de R^B es muy alto comparado con el esperado. Lo mismo ocurre cuando se usa el valor de C_{33} de Schwarz *et al.* [16]. Por otra parte, los cálculos *ab initio* de R^B y R^H que no consideran constantes elásticas para GaN dan valores de salida de -0,457 y 1,014, próximos a los esperados [63].

Para el caso del InN, uno de los cálculos de Kim *et al.* [20] y los dos de Schlifgaarde *et al.* [23] proporcionan valores bajos de R^B y R^N . Por el contrario, los C_{ij} de Lei *et al.* [40] conducen a valores de R^B y R^N no lejos de lo esperado, si bien las constantes elásticas individuales que proponen son demasiado altas y se alejan del rango propuesto. En los valores experimentales propuestos por Sheleg y Savastenko [43], la desviación de los coeficientes esperados es muy alta, dando lugar por ejemplo a un valor positivo poco congruente de R^B . Además, se debe advertir que los cálculos de coeficientes elásticos de Majewski *et al.* [63], sin empleo de constantes elásticas, proporcionan valores de $R^B=-0,793$ y $R^H=1,174$ para InN, muy próximos a los aquí propuestos.

V.6. Determinación de la composición de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a partir de medidas de deformación

En esta sección se pretende mostrar la bondad de las constantes elásticas propuestas en el apartado anterior, empleándolas para el cálculo preciso de la composición química de una serie de capas de InGaN con distintas concentraciones de In. Para realizar una primera comparación de la composición de las epicapas, independientemente de la estimación que se pretende realizar por medidas no analíticas, se realizaron medidas analíticas de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) en modo STEM, tomando series de 10 espectros para cada muestra en zonas alejadas aproximadamente 100 nm entre sí. Así se consigue tener una buena percepción de la homogeneidad química de cada una de las capas de InGaN. Cada espectro se recogió no de forma focalizada en un punto, sino promediando la señal proveniente del área integrada dentro de una ventana de dimensiones $5 \times 5 \text{ nm}^2$, manteniendo constante el número de cuentas en

todas las medidas para que se pudiesen comparar directamente las intensidades absolutas de los picos. Se estimó el cociente relativo de intensidad de los picos InL_α y GaK_α y se analizaron los espectros mediante el software “INCAEnergy®” [64] en modo de cuantificación sin estándar. Se mostró operando de esta forma que la dispersión de cada grupo de medidas es del mismo orden que la precisión de la técnica (<1,5%). Los espectros correspondientes a cada muestra y los resultados obtenidos para la fracción molar de InN medido por EDX, x^e , se resumen en la Figura 5.7. El pico correspondiente al silicio proviene de los listones de soporte empleados en la preparación de las muestras XTEM.

Cabe mencionar que la aplicación de EDX a las muestras preparadas en XTEM elimina la ambigüedad de las señales originadas por los efectos volumétricos provenientes de la pera de interacción en la muestra como ocurre en microscopía electrónica de barrido o en TEM en muestras preparadas en visión planar. En este caso particular, al tratarse de espesores muy pequeños (25 nm) sería imposible discernir la señal de la epicapa de las correspondientes al pseudosustrato.

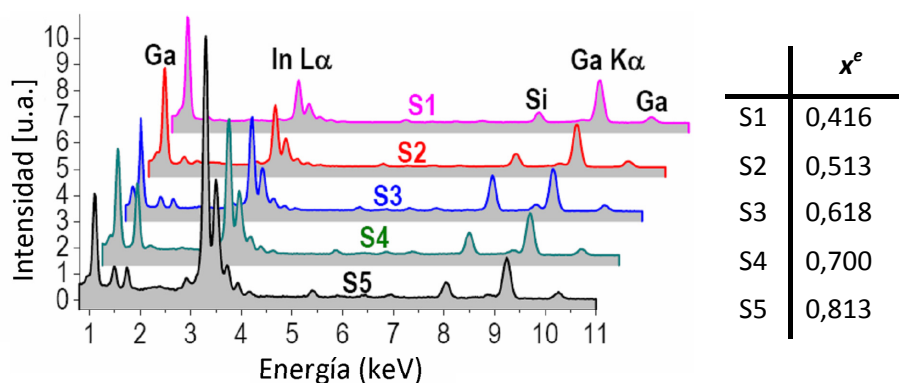


Figura 5.7: Espectros EDX correspondientes a cada muestra y valor de x^e obtenido por este método

En este contexto, resulta de especial importancia el poder adquirir datos estructurales con una alta resolución en las mismas zonas en las que se han tomado los espectros de EDX. Con este propósito se ha aplicado una metodología para determinar las características estructurales de las muestras de capas de InGaN basada en un análisis de los diagramas de difracción de

electrones de área seleccionada (SAED). Con este objeto, los diagramas SAED se registraron para las heteroestructuras completas zafiro/AlN/GaN/InGaN, con aperturas que permiten abarcar zonas con un diámetro de aproximadamente 500 nm, y para la intercara GaN/InGaN con aperturas que permiten selecciones de ~ 50 nm. Las placas fotográficas obtenidas se escanearon con una resolución de 1000 píxels por pulgada, de tal forma que se permitiera obtener imágenes de 8-bits de alta resolución donde los puntos de difracción muestran perfiles de intensidad de tipo gaussiano. Las reflexiones o puntos de difracción poseen un alto rango dinámico de brillo, de tal forma que es posible determinar el centro de determinadas reflexiones con una precisión de 1 píxel. En las condiciones de operación empleadas (voltaje de aceleración de 120 kV y longitud de cámara $L \approx 80$ cm), y con la digitalización nominal, 1 píxel equivale a $1061,9632 \text{ \AA}^{-1}$ en el espacio recíproco, lo que corresponde a $0,00094 \text{ \AA}$ en el espacio real, y por tanto a una resolución de $\sim \pm 0,001\%$. En los resultados expuestos en este capítulo, los parámetros reticulares de las distintas capas monocristalinas y tensadas de InGaN se obtuvieron comparando las distancias relativas en el espacio recíproco entre sus reflexiones y las asociadas al sustrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que se supone completamente relajado, y por tanto con constantes de red $a=4,75971 \text{ \AA}$ y $c=12,99353 \text{ \AA}$ [65].

La Figura 5.8a muestra un diagrama de difracción típico de la heteroestructura completa $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3/(0001)\text{AlN}/(0001)\text{GaN}/(0001)\text{InGaN}$, donde se observa un perfecto alineamiento de las reflexiones, y por tanto, buena calidad de la heteroepitaxia de los nitruros entre sí y con respecto al zafiro del sustrato. Los diagramas están exentos de reflexiones extras, indicativas de defectos estructurales extendidos, segregación de fases o modulación de composición. Es posible indexar las distintas reflexiones correspondientes a cada uno de los materiales, como se indica en la Figura 5.8b (recuadro de la Figura 5.8a), y obtener así información de los parámetros c y a de cada capa. La fila vertical de reflexiones alineadas de la izquierda Figura 5.8b sirve como ejemplo para ilustrar el método de medida. La imagen de mapa de bits de la Figura 5.9 muestra la intensidad de las reflexiones (00018) del zafiro y (0008) de los distintos nitruros. La correspondencia entre píxels y $\text{\AA}^{-1}$ es notable para las reflexiones del zafiro e InGaN en la escala de intensidades, mostrando una resolución de un píxel. Para el caso de AlN o

GaN, si se trabajara con reflexiones que tuvieran mayores índices, éstas aparecerían más abruptas y su máximo sería fácilmente discernible con más precisión. No obstante, para el estudio que se propone sólo sería necesaria una alta resolución en el zafiro y en el InGaN. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla V-7.

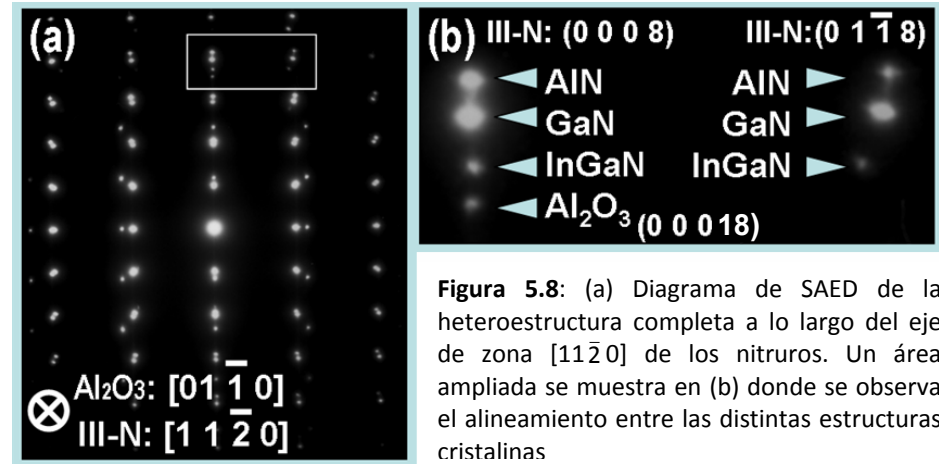


Figura 5.8: (a) Diagrama de SAED de la heteroestructura completa a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$ de los nitruros. Un área ampliada se muestra en (b) donde se observa el alineamiento entre las distintas estructuras cristalinas

Tabla V-7: Valores de los parámetros reticulares a y c medidos para las muestras S1-S5 mediante SAED usando el zafiro como referencia

Muestra	c (Å)	a (Å)
S1	5,4445	3,2753
S2	5,4624	3,3456
S3	5,5470	3,3678
S4	5,5663	3,4142
S5	5,6115	3,4677

En este punto es posible comprobar que no existe una relajación total de las capas, ya que la razón c_0/a_0 nominal para las composiciones medidas no varía de forma lineal entre los valores correspondientes a estructuras no deformadas de GaN ($c_0/a_0=1,626$) [66] y de InN ($c_0/a_0=1,612$) [67], sino que presenta un valor medio de $\sim 1,64$.

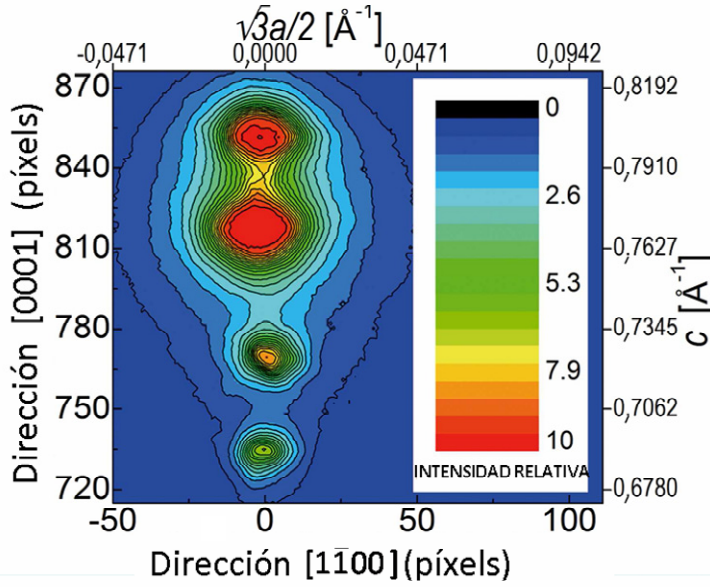


Figura 5.9: Imagen de mapa de bits que muestra la intensidad relativa de brillo para las distintas reflexiones asociados a la estructura de S3

Dado que las capas presentan una alta calidad cristalina, se espera que la distorsión tetragonal en la dirección de crecimiento sea únicamente de tipo biaxial. El plano basal en las estructuras III-N wurzita es básicamente isótropo, con un comportamiento casi cúbico a la deformación, y por tanto la teoría de elasticidad isótropa es aplicable en este caso. Bajo esta condición, el coeficiente de deformación perpendicular y paralelo experimental, $R^S = (\epsilon_c / \epsilon_a)$, debería coincidir con el llamado coeficiente de relajación de deformación biaxial, $R^B = (-2C_{13} / C_{33})$. El cumplimiento de la ley de Vegard entre GaN y InN para los parámetros reticulares y las constantes elásticas de InGaN wurzita se ha comentado en secciones previas; y teniendo ahora en cuenta todo lo anterior, es posible expandirla de la forma (Ec. 5-11):

$$-2 \frac{x \cdot C_{13}^{\text{InN}} + (1-x) \cdot C_{13}^{\text{GaN}}}{x \cdot C_{33}^{\text{InN}} + (1-x) \cdot C_{33}^{\text{GaN}}} \times \frac{a - (x \cdot a_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_0^{\text{GaN}})}{x \cdot a_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_0^{\text{GaN}}} = \frac{c - (x \cdot c_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot c_0^{\text{GaN}})}{x \cdot c_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot c_0^{\text{GaN}}}$$

Sustituyendo en la ecuación los valores de las constantes de red para InN y GaN relajados, y las constantes elásticas calculadas estadísticamente en la sección anterior: $C_{13}^{\text{InN}} = 85$, $C_{13}^{\text{GaN}} = 101$, $C_{33}^{\text{InN}} = 236$, $C_{33}^{\text{GaN}} = 395$; se puede

concluir que la fracción molar de InN (x) en una capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deformada biaxialmente es la única solución entre 0 y 1 de la siguiente ecuación de tercer grado, que relaciona x como función únicamente de dos variables: los parámetros reticulares medidos a y c , como sigue:

$$Ax^3+Bx^2+Cx+D=0 \quad (\text{Ec. 5-12})$$

con:

$$A=-34,61$$

$$B=-553,68+16,60 \cdot a+55,55 \cdot c$$

$$C=-1088,81+61,13 \cdot a+368,97 \cdot c$$

$$D=9869,52-1047,37 \cdot a-1259,42 \cdot c$$

En la Tabla V-8 se resumen los valores de composición química obtenidos para los parámetros reticulares medidos en cada capa de InGaN . Los valores de composición calculados con la ecuación cúbica expuesta anteriormente, x^c , el valor derivado del cociente de deformación experimental R^s , los valores de composición medidos por EDX, x^e también se incluyen en esta tabla.

Tabla V-8: Valores medidos por SAED para los parámetros reticulares del InGaN , los valores de composición calculados, x^c , más el valor derivado del cociente de deformación experimental R^s y los valores de composición medidos por EDX, x^e

Muestra	c (Å)	a (Å)	R^s	x^c	x^e
S1	5,4445	3,2753	-0,571	0,404	0,416
S2	5,4624	3,3456	-0,589	0,502	0,513
S3	5,5470	3,3678	-0,615	0,624	0,618
S4	5,5663	3,4142	-0,641	0,699	0,700
S5	5,6115	3,4677	-0,686	0,813	0,813

Los estudios similares al que se expone aquí, donde se correlaciona estructural y químicamente R^S , son muy escasos. De hecho, no se han encontrado datos publicados para $x > 0,28$, los cuales serían útiles para poder establecer una buena comparación. Sin embargo, se calcularon o recalcularon empleando las constantes reticulares consideradas en este trabajo los valores de deformación paralela y perpendicular en InN y GaN para los datos publicados por otros autores, obtenidos a partir de técnicas analíticas como espectroscopía de dispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) [61,68-74], espectroscopía de masa de iones secundarios (*Secondary Ion-Mass Spectroscopy*, SIMS) [127] o espectroscopía analítica de rayos X (*Analytical X-ray Spectroscopy*, AXS) [75] con el fin de obtener valores de R^S comparables. Estos valores de R^S para varias composiciones de InGaN validados química y estructuralmente se pueden comparar con los valores de R^B propuestos, y el resultado se muestra en la Figura 5.10. En ella se muestran, en la gráfica inferior mediante puntos negros, los valores calculados de R^S a partir de los datos obtenidos en la bibliografía en función de la composición para valores bajos de In. Estos datos representados con puntos negros se desgranán en la mitad superior de la gráfica. En general la población de valores de R^S encontrada en la bibliografía no difiere mucho del carácter puramente biaxial (R^B). Sin embargo, no es fácil determinar si los valores de R^S son a veces distintos de los de R^B por el hecho de que las capas estén sometidas a tensiones hidrostáticas debidas a su inferior calidad cristalina en comparación con las aquí estudiadas, o si el error en las composiciones químicas obtenidas por estos autores puede afectar al cálculo de R^S de tal forma que se separe considerablemente del valor de R^B . De hecho, muchas de las capas o estructuras cuánticas de InGaN estudiadas en esos casos presentaban segregación de fases o subcapas con diferentes estados de tensión.

También hay que considerar que el valor calculado de R^S es muy sensible a pequeños cambios en los valores de entrada, tanto de deformaciones como de composición. De hecho, se observó que tomando como fijos los valores de los parámetros reticulares propuestos por varios autores, y permitiendo variar los valores de composición dentro de unos márgenes que podrían equivaler a los márgenes de error de la técnica correspondiente, se conseguía que $R^S(x)$ se aproximase a $R^B(x)$. Algunos de

estos casos se visualizan también en la mitad superior de la Figura 5.10., donde se presentan tres ejemplos de cálculo de R^S correspondiente a unos mismos datos y una pequeña variación de los valores medios de x propuestos por RBS. Los valores correspondientes a los datos originales y recalculados se conectan por flechas. Como ejemplo, Zhou *et al.* [73] midieron una fracción molar de In $x=0,044$ para pozos cuánticos de InGaN , con un valor correspondiente $R^S=-0,56$. La posibilidad de que $x=0,045$ hace que cambie el valor de R^S a $R^S=-0,49$, mientras que el valor que se espera de R^B para esa composición es de $-0,52$, es decir, un valor intermedio. En otro trabajo [72], la asunción de un valor $x=0,175$ en lugar del publicado $x=0,170$ cambia el valor estimado de R^S desde $-0,60$ hasta $-0,50$, aproximándose a la línea azul de R^B . Los tres puntos relacionados con el estudio de O'Donnell *et al.* [68] corresponden a la misma capa delgada de InGaN de 45 nm , pero empleando el valor propuesto $x=0,10$, y dos nuevos ligeramente diferentes, $x=0,101$ y $x=0,1025$. El resultado es que los valores de R^S en un caso se aproximan y en el otro sobrepasan el valor de $R^B(x)$ asociado. El último ejemplo corresponde a los valores publicados por Pereira *et al.* [69], quienes encontraron un valor medio $x=0,119$ en una capa de InGaN sobre GaN compuesta por dos subcapas, donde la región cercana a la intercara es casi pseudomórfica y la región correspondiente a la superficie está prácticamente relajada. De acuerdo con sus medidas de RSB, se calcula a partir de la ecuación anteriormente propuesta $x=0,1250$ para la subcapa pseudomórfica y $x=0,1195$ para la relajada. Si se considera que el área de la intercara proporciona una señal de XRD tres veces mayor que la de la superficie, se obtiene un valor promedio $x=0,12$ para la capa completa, una desviación con respecto al valor publicado por estos autores que está dentro del error de la técnica RSB. De esta forma, los valores de R^S calculados para ambos valores se encuentran cerca de la línea correspondiente a R^B , uno con un valor superior y otro con un valor inferior. En conclusión, pequeñas variaciones de $\pm 1\%$ en el valor de x pueden llegar a producir variaciones de hasta $\pm 0,25$ en el valor calculado de R^S , lo cual puede llevar a evaluaciones de composición erróneas.

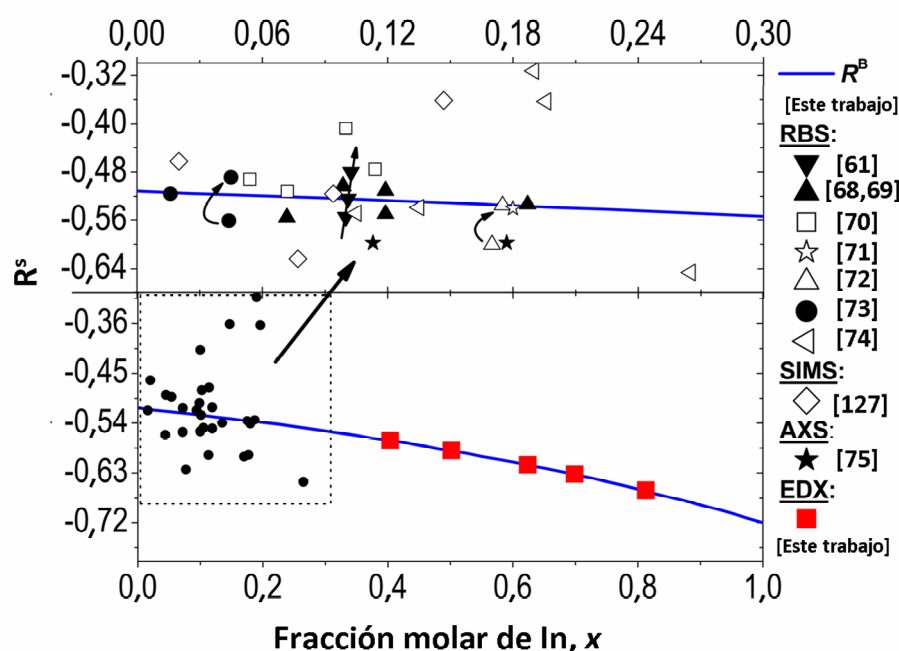


Figura 5.10: Valores calculados de R^S representados en función de la composición química establecida según distintos métodos. La línea continua corresponde a los valores de R^B

En este sentido, a lo largo del tiempo se han ido acumulando en la bibliografía errores que han sido fuentes de imprecisión en la determinación de la composición en InGa_N, provocando sub o sobreestimaciones que pueden exceder el 15%. Entre ellos se pueden destacar los siguientes:

- El uso de conjuntos erróneos de constantes elásticas anisótropas (C_{ij}), lo que implica el cálculo de valores de módulos de Poisson y coeficientes elásticos incorrectos (ν , R^N , R^B y R^H). Como se tuvo en cuenta en la revisión estadística, varias medidas y cálculos que muestran grandes desviaciones en lo que a constantes elásticas se refiere deberían ser desechados porque pueden llevar a errores significativos en los cálculos de los correspondientes coeficientes elásticos. Algunos autores han hecho énfasis en este aspecto alertando acerca de la necesidad de evitar para los cálculos valores poco realistas o representativos desde el punto de vista físico, como los reportados por Sheleg *et al.* [43] para InN o Savastenko *et al.* para GaN [12]; y que de

forma inapropiada han sido considerados de forma extendida como referencias en otros trabajos [76-78].

- *El uso de diferentes parámetros reticulares para GaN o InN relajado como base para cálculos de deformación.* Existen en la bibliografía medidas en estructuras de GaN de alta calidad, como las de Moram *et al.* [66] ($c_0=5,1850 \text{ \AA}$, $a_0=3,1884 \text{ \AA}$) que aquí se han tomado como referencia. Sin embargo, otros resultados han propuesto valores ligeramente diferentes aunque también parecen rigurosos [79-83]. De forma similar para el InN, para este capítulo se han empleado los valores propuestos recientemente Paszkowicz *et al.* [67] ($c_0=5,70374 \text{ \AA}$, $a_0=3,53774 \text{ \AA}$); si bien existe una amplia variedad de propuestas [84-87]; alguna de las cuales [88] muestra un valor de referencia c_0 para el InN relativamente desviado con respecto a valores previamente publicados. Estos autores se basan en la asunción de que sus capas estudiadas presentan una textura porosa y columnar, lo que debería conllevar un mayor grado de relajación al tener mayores superficies libres y menor superficie de contacto con el sustrato. Sin embargo, en otros resultados expuestos por el mismo grupo sobre capas de InN de $10 \mu\text{m}$ de espesor se muestran valores parecidos a los a_0 esperados, pero de c_0 considerablemente desviados. En conclusión, las constantes reticulares medidas en GaN e InN supuestamente relajados muestran grandes fluctuaciones según se atiende a diversos autores, y por tanto resulta difícil determinar su valor verdadero. Estas diferencias pueden llevar a variaciones en valores calculados de R^S de hasta $\pm 0,25$ [89]; lo cual, según la Figura 5.10, pueden llevar a errores en la estimación de composiciones que abarquen el rango casi completo de concentraciones de In.

- *La consideración de que el módulo elástico es invariante con la composición.* Algunos autores asumieron que las capas de InGaN con alto o bajo contenido en In están relajadas o se comportan elásticamente como si fueran InN o GaN estequiométrico respectivamente, es decir, no consideran cambio en las propiedades elásticas con cambios de composición. Por ejemplo, Stepanov *et al.* [90] consideraron un valor constante $\nu_{zx}=0,17$ para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con $0 < x < 0,2$, e incluso referencias usadas en este trabajo contemplan que $\nu=0$ para $0 < x < 0,33$. En otros tipos de ternarios también se

han realizado aproximaciones similares por ejemplo para determinar la fracción molar de AlN en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [91].

- *El uso de interpolaciones lineales para obtener los valores de $v(x)$, $R^N(x)$, $R^B(x)$ y $R^H(x)$ en InGaN (ver líneas punteadas en la Figura 5.6) entre sus valores correspondientes para los binarios InN y GaN . Esta hipótesis es común [92,93], en lugar de considerar que estos valores están afectados por dependencias no lineales. De los resultados expuestos en este trabajo se deduce que el contenido de indio estimado al interpolar linealmente las constantes C_{ij} (lo que supone un valor no lineal de R^B con la composición) es siempre mayor que el estimado al interpolar linealmente R^B . Como ejemplo, para una capa biaxialmente tensionada con $R^B \approx 0,60$, se tendría $x \approx 0,40$ asumiendo la interpolación lineal de R^B , y $x \approx 0,55$ considerando dependencia no lineal; es decir, una subestimación del 15% en su fracción molar de InN .*

- *El uso del módulo de Poisson en lugar del uso más apropiado en estos casos de $R^B(x)$. Algunos grupos han tratado la distorsión elástica de la celda unidad según una aproximación puramente isótropa, sustituyendo el cociente de deformación biaxial $2C_{13}/C_{33}$ por $2C_{12}/C_{11}$ [89,94], o usando $R_{zx}^N(x)$ en lugar de $R^B(x)$; lo que puede provocar diferencias en la estimación de composiciones de hasta un 20%. Probablemente, la confusión proviene del hecho de que la aproximación isótropa considera un único valor genérico de la módulo de Poisson (ν) para cualquier dirección $x=a$, $y=b$ y $z=c$. Así, para el caso de una tensión biaxial en el plano basal ($\sigma_x = \sigma_y$ y $\sigma_z=0$) se asume [95]:*

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}(1-\nu) \quad \text{y} \quad \varepsilon_z = -\frac{\sigma_x}{E}2\nu \quad (\text{Ecs. 5-13 a 5-14})$$

y por tanto:

$$\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} = \frac{-2\nu}{1-\nu} \quad (\text{Ec. 5-15})$$

donde E es el módulo de Young del material considerado casi-cúbico. Sin embargo, para el caso de materiales con estructura tipo wurzita, se puede considerar un modelo parcialmente anisótropo que como se mencionó anteriormente considera que el plano basal es puramente isótropo pero no así el plano prismático, y por tanto hay que realizar una distinción entre

relaciones de Poisson según las direcciones (Ecs. 5-3 a 5-5). En el caso de tensión biaxial, aplicable a los sistemas aquí estudiados se tiene:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E_{xx}}(1 - \nu_{xy}) \quad \text{y} \quad \varepsilon_{zz} = -\frac{\sigma_{xx}}{E_{xx}} 2\nu_{xz} \quad (\text{Ecs. 5-16 a 5-17})$$

y entonces:

$$\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{-2\nu_{xz}}{1 - \nu_{xy}} \quad (\text{Ec. 5-18})$$

En consecuencia, el valor correcto de R^N , en lugar del comúnmente usado R_{zx}^N debería ser R_{xy-xz}^N :

$$R_{xy-xz}^N = \frac{-2\nu_{xz}}{1 - \nu_{xy}} = \frac{-2C_{13}}{C_{33}} \quad (\text{Ec. 5-19})$$

que de hecho coincide con la expresión para $R^B(x)$ y que es la que se propone aquí para su uso en los cálculos.

- *Confusiones en las expresiones de relaciones o coeficientes elásticos calculados*, de tal forma que la nomenclatura empleada puede llevar potencialmente a error. Simplemente a modo de ejemplo, algunos autores citan valores de R^B o R^N como si se tratara de ν y viceversa. Igualmente, en muchos casos, el término R^B , donde “B” se refiere a biaxial, ha sido designado como r [96], D [97-99], K [100], b [88], $\xi(x)$ [101] o incluso ν [60,102,103].

- *El cálculo directo de la composición a partir de medidas de longitud de onda de emisión* [104]. Se sabe que estructuras de InGaN con idéntica composición pueden emitir a longitudes de onda distintas si se encuentran en distintos grados de relajación [105]. Además, la expresión que liga composición con anchos de banda de energía prohibida es relativamente antigua, y las mejoras propuestas aún no han llegado a consenso [56,106]. De hecho, el arqueamiento (*bowing*) del ancho de banda de energía prohibida del InGaN en función de su composición todavía es un tema de intenso debate. Algunos trabajos muestran que la energía de la radiación emitida medida por fotoluminiscencia y el ancho de banda de energía prohibida varían linealmente con la composición [69], pero también se han llevado a cabo otros estudios teóricos y experimentales para determinar el parámetro

de *bowing* del InGaN debido a efectos no lineales asociados a la formación del ternario [62].

- *Otros*, como (i) la estimación de composiciones nominales evaluadas a partir de razones de flujo implementadas por los crecedores; (ii) el cálculo de composiciones a partir de las medidas del parámetro c únicamente, asumiendo capas relajadas cuando es posible que no hubieran superado el espesor crítico; (iii) la consideración de que la Ley de Vegard no es válida para parámetros reticulares [107] o constantes elásticas [90,92] del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

V.7. Espesor crítico para capas de InGaN sobre GaN (0001)

Las constantes elásticas propuestas son también empleadas para la determinación del espesor crítico de capa (*Critical Layer Thickness*, CLT) del InN, GaN y el ternario InGaN, ya que en estas determinaciones uno de los módulos de Poisson tiene un papel fundamental en las expresiones más comunes para el cálculo de CLT. Como ya se mencionó en capítulos previos de la presente tesis doctoral, el espesor crítico se define como aquél para el cual la tensión de cizalladura crítica resuelta se hace lo suficientemente grande como para formar o deslizar una dislocación de desajuste, en este caso entre la epicapa de InGaN y el pseudosustrato de GaN, impidiendo el crecimiento pseudomórfico. Se consideran y comparan aquí tres modelos clásicos para la determinación del CLT, como son el de Mathews-Blakeslee (*MB*) [108] (basado en un equilibrio mecánico), el de People y Bean (*PB*) [109] (basado en un balance energético) y el de Fischer *et al.* (*F*) [110]. Las ecuaciones que relacionan para cada modelo el espesor crítico de capa (h_c) frente al contenido de $\text{In}(x)$ del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ son:

$$h_c(x)_{MB} \approx \left(\frac{|\mathbf{b}(x)| \cdot (1 - \cos^2 \theta(x) \cdot \nu(x))}{8\pi \cdot (1 + \nu(x)) \cdot f(x) \cdot \cos \lambda(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{4 \cdot h_c(x)}{|\mathbf{b}(x)|} \right) \quad (\text{Ec. 5-20})$$

$$h_c(x)_{PB} \approx \left(\frac{1 - \nu(x)}{1 + \nu(x)} \right) \cdot \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{|\mathbf{b}(x)|^2}{a_0(x)} \right) \cdot \left(\frac{1}{f^2(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{h_c(x)}{|\mathbf{b}(x)|} \right) \quad (\text{Ec. 5-21})$$

$$h_c(x)_F \approx \left(\frac{|\mathbf{b}(x)| \cdot \cos \lambda(x)}{2f(x)} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{1 - (1 - \cos^2 \theta(x) \cdot \nu(x))}{4\pi(1 + \nu(x)) \cos^2 \lambda(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{h_c(x)}{|\mathbf{b}(x)|} \right) \right) \quad (\text{Ec. 5-22})$$

donde $\nu(x)$ es el módulo de Poisson $\nu_{zx}(x)$ del InGaN ; $f(x)$ es el desajuste reticular entre la capa y el sustrato; $a(x)$ es el parámetro reticular del InGaN relajado a_0^{InGaN} ; $b(x)$ es el módulo del vector de Burgers en el InGaN ; $\lambda(x)$ es el ángulo entre el vector de Burgers y la dirección en la intercara perpendicular a la línea de dislocación; y $\theta(x)$ es el ángulo entre la línea de dislocación y su vector de Burgers. Se ha considerado que la magnitud de cada uno de estos parámetros descritos es variable con la composición x . Hay que mencionar que la ecuación empleada para el modelo MB es una versión refinada basada en una formulación posterior desarrollada por Matthews, Blakeslee y Mader [111,112]. También hay que aclarar que todas estas formulaciones se realizaron considerando sistemas cúbicos isótropos y asumiendo tensiones uniaxiales, y que un modelo bidimensional que considere coeficientes de deformación biaxiales (R^N o R^B) debería arrojar mejores resultados. Sin embargo, asumiendo que los nitruros hexagonales crecidos sobre planos (0001) de otros materiales hexagonales con buena calidad cristalina son mayormente isótropos en sus planos basales, y será ahí donde se sitúen las dislocaciones de desajuste, entonces es posible considerar como válidos estos modelos siempre y cuando se escojan cuidadosamente los correspondientes sistemas de deslizamiento y líneas de dislocación.

No obstante, aún no se ha alcanzado un acuerdo en la elección de los parámetros apropiados para el sistema InGaN/GaN con el fin de ser implementados posteriormente en los modelos de CLT. Pereira *et al.* [56, 113] consideraron únicamente $h_c(x)_{PB}$ y la primera aproximación de $h_c(x)_{MB}$, únicamente para el sistema de deslizamiento basal tomando $|\mathbf{b}| = a_0^{\text{GaN}}$. La idea extendida de considerar $|\mathbf{b}|$ como un valor constante tiene como base la aproximación realizada en los trabajos originales de CLT, si bien en el caso que se expone se ha considerado más oportuno tomarlo como proporcional al parámetro reticular de cada epicapa de InGaN justo en el momento que comienza la relajación. Sin embargo, se ha podido comprobar que el uso de un valor constante de $|\mathbf{b}|$ apenas cambia la solución representada en las gráficas posteriormente calculadas. En este sentido, Park *et al.* [114] emplearon $h_c(x)_{PB}$ y $h_c(x)_{MB}$ tomando $|\mathbf{b}| = (a^{\text{InGaN}}/\sqrt{2})$; y Lu *et al.* [115] utiliza la

expresión para $h_c(x)_F$ con $|\mathbf{b}|=a_0^{GaN}$ y $\lambda=\pi/3$ (el sistema A en la Figura 5.11). Holec *et al.* [116] consideraron los tres modelos de espesor crítico en sus aproximaciones isotropa y anisótropa, con el sistema de deslizamiento piramidal, y una magnitud de $|\mathbf{b}|$ basada en un balance tridimensional de energía que tiene en cuenta los posibles vectores de Burgers en el plano-c hexagonal. Igualmente, muchos otros trabajos pueden estar afectados por inexactitudes a la hora de determinar la composición química por las razones expuestas en apartados anteriores, lo que puede dar lugar a cálculos de espesor crítico equívocos [117-119].

También existe notable discrepancia con respecto a las posibles combinaciones de MDs y sistemas de deslizamiento a considerar para esta estructura. Por esa razón, y con el propósito de clarificar se ha construido la Figura 5.11. Una primera asunción errónea es considerar [120,121] como una combinación posible el sistema de deslizamiento primario en cristales hexagonales (opción A en la Figura 5.11), donde una dislocación de desajuste con línea de dislocación ($\mathbf{l}_A$) a lo largo de la dirección $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ contenida en el plano basal se desliza por el sistema $\{0001\}\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$. Esto da lugar a unos parámetros a introducir en las ecuaciones de espesor críticos como siguen: $\mathbf{l}_A=\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, $\mathbf{b}_A(x)=\frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle=\mathbf{a}_0(x)$; $\lambda_A(x)=\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \wedge \langle \bar{1}010 \rangle=30^\circ=\pi/6$ y $\theta_A(x)=\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \wedge \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle=120^\circ=2\pi/3$. Otros autores [122,123] describen un mecanismo según el cual, para el sistema InGaN/GaN se generan semilazos de dislocaciones de desajuste en el plano basal a lo largo de las direcciones $\langle \bar{1}100 \rangle$ ($\mathbf{l}_B$ en el sistema "B" de la Figura 5.11), creadas en las primeras etapas del crecimiento y que relajan en torno al 80% de la tensión debida al desajuste reticular. Sin embargo, estos lazos de dislocaciones de desajuste sólo se han observado en sustratos de GaN sobre los que se han creado patrones de mesetas, o cerca de hendiduras donde la intercara se expone como superficie libre. Además, estos fragmentos de MDs están asociados al doblamiento de dislocaciones de hélice que no contribuyen en principio a la relajación. En este caso, el sistema de deslizamiento $\{0001\}\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ con línea de dislocación $\mathbf{l}_B=\langle \bar{1}100 \rangle$ y $\mathbf{b}_B=\frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ da lugar a $\lambda_B(x)=\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \wedge \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle=0^\circ$ y $\theta_B(x)=\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle \wedge \langle \bar{1}100 \rangle=90^\circ=\pi/2$.

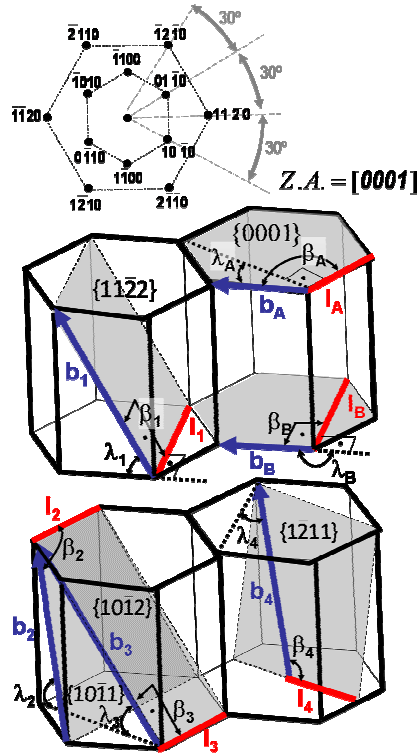


Figura 5.11: Posibles combinaciones de MDs y sistemas de deslizamiento no considerados (A y B) y considerados (1 a 4) para el cálculo de espesor crítico de capa en InGaN wurzita

La razón por lo que no se pueden considerar las opciones A y B como posibles sistemas de deslizamiento en los cálculos para el CLT en el sistema InGaN/GaN es la siguiente: es necesario que exista una tensión de cizalladura crítica resuelta no nula para activar el deslizamiento de una dislocación en un plano determinado. De acuerdo con la ecuación de Peach-Koehler [124], los sistemas de deslizamiento que consideren un plano paralelo (como es el caso del plano basal en las opciones A y B) o perpendicular a la dirección de la tensión no serán operativos para el deslizamiento. Por tanto, para el caso de tensiones biaxiales en sistemas hexagonales crecidos sobre sustratos (0001), sobre los planos basales y prismáticos se ejercerá una tensión de cizalladura resuelta nula. De hecho, existen estudios que demuestran que los planos basales y prismáticos de InGaN o AlGaIn wurzita no son activos para deslizamiento de dislocaciones en esa configuración epitaxial [125,126]. En

este sentido, las mismas referencias [125] y [126] concluyen que los únicos sistemas de deslizamiento activos en los que se puede producir el deslizamiento de una MD desde la superficie libre del InGaN hacia el plano de la intercara son los sistemas de deslizamiento que incluyan planos piramidales. El más favorable de los referidos es el $\{11\bar{2}2\}<\bar{1}\bar{1}23>$ (sistema de la opción 1 en la Figura 5.11). El plano piramidal $\{11\bar{2}2\}$ intersecta la intercara (0001) a lo largo de líneas tipo $I_1=<\bar{1}100>$, y entonces $\mathbf{b}_1(x)=\frac{1}{3}<\bar{1}\bar{1}23>=\mathbf{c}_0(x)+\mathbf{a}_0(x)$, con $|\mathbf{b}_1(x)|=\sqrt{\mathbf{c}_0^2(x)+\mathbf{a}_0^2(x)}$, $\lambda_1(x)=<\bar{1}\bar{1}23>^{\wedge}<\bar{1}\bar{1}20>\sim 58^\circ$ y $\theta_1(x)=<\bar{1}\bar{1}23>^{\wedge}<\bar{1}100>=90^\circ=\pi/2$ en las ecuaciones de CLT. También coinciden en describir un segundo sistema de deslizamiento candidato: el $\{10\bar{1}1\}<\bar{2}113>$ (sistema de la opción 2 en la Figura 5.11), lo que da una dirección de línea $I_2=<\bar{1}2\bar{1}0>$ en la intercara, resultando $\mathbf{b}_2(x)=\frac{1}{3}<\bar{2}113>$, $\lambda_2(x)=<\bar{2}113>^{\wedge}<10\bar{1}0>\sim 62^\circ$ y $\theta_2(x)=<\bar{2}113>^{\wedge}<\bar{1}2\bar{1}0>\sim 75^\circ$. Ya independientemente, Srinivasan *et al.* [125] describe el sistema de deslizamiento $\{10\bar{1}2\}<\bar{1}011>$ (sistema de la opción 3 en la Figura 5.11), dando una dirección de línea $I_3=<\bar{1}2\bar{1}0>$, y por tanto $\mathbf{b}_3(x)=<\bar{1}011>$, con $|\mathbf{b}_3(x)|=\sqrt{\mathbf{c}_0^2(x)+3\mathbf{a}_0^2(x)}$, $\lambda_3(x)=<\bar{1}011>^{\wedge}<10\bar{1}0>\sim 43^\circ$ y $\theta_3(x)=<\bar{1}011>^{\wedge}<\bar{1}2\bar{1}0>=90^\circ$; y Floro *et al.* [126] describe un cuarto y último sistema (en la opción 4 en la Figura 5.11): el $\{1\bar{2}11\}<\bar{2}113>$, con lo que I_4 se encuentra en la dirección $<10\bar{1}0>$, con $\mathbf{b}_4(x)=\frac{1}{3}<\bar{2}113>$, $\lambda_4(x)=<\bar{2}113>^{\wedge}<\bar{1}100>\sim 75^\circ$ y $\theta_4(x)=<\bar{2}113>^{\wedge}<10\bar{1}0>\sim 63^\circ$. Las características de estas combinaciones de MDs y sistemas de deslizamiento se resumen en la Tabla V-9.

Las curvas de espesor crítico para las cuatro opciones de combinaciones de sistemas de deslizamiento y MDs consideradas se representan en la Figura 5.12. Los CLTs más altos se encontraron para el modelo *PB* a las concentraciones de In más bajas; mientras que los valores de CLTs más bajos corresponden al modelo *MB*. En una primera estimación todos los modelos cumplen las observaciones experimentales, ya que las muestras estudiadas, con un espesor de 25 nm y una concentración $0,4<x<0,8$, resultaron estar parcialmente relajadas, en buena concordancia con todas las curvas de la gráfica.

Tabla V-9: Parámetros para las distintas combinaciones de sistemas de deslizamiento y MDs tanto consideradas (1-4) como desechadas (A y B) para su implementación en los distintos modelos de CLT aplicado al sistema $\text{InGaN}/\text{GaN}(0001)$

Opción	Sistema	l de la MD	$\mathbf{b}(\mathbf{x})$	$\lambda(\mathbf{x})$	$\beta(\mathbf{x})$
A	$\{0001\}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$\frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$	30°	120°
B	$\{0001\}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$	$\langle\bar{1}100\rangle$	$\frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$	0°	90°
1	$\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$	$\langle\bar{1}100\rangle$	$\frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$	$\sim 58^\circ$	90°
2	$\{10\bar{1}1\}\langle\bar{2}\bar{1}13\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$\frac{1}{3}\langle\bar{2}\bar{1}13\rangle$	$\sim 63^\circ$	$\sim 75^\circ$
3	$\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$\langle\bar{1}011\rangle$	$\sim 43^\circ$	90°
4	$\{1\bar{2}11\}\langle\bar{2}\bar{1}13\rangle$	$\langle 10\bar{1}0\rangle$	$\frac{1}{3}\langle\bar{2}\bar{1}13\rangle$	$\sim 75^\circ$	$\sim 63^\circ$

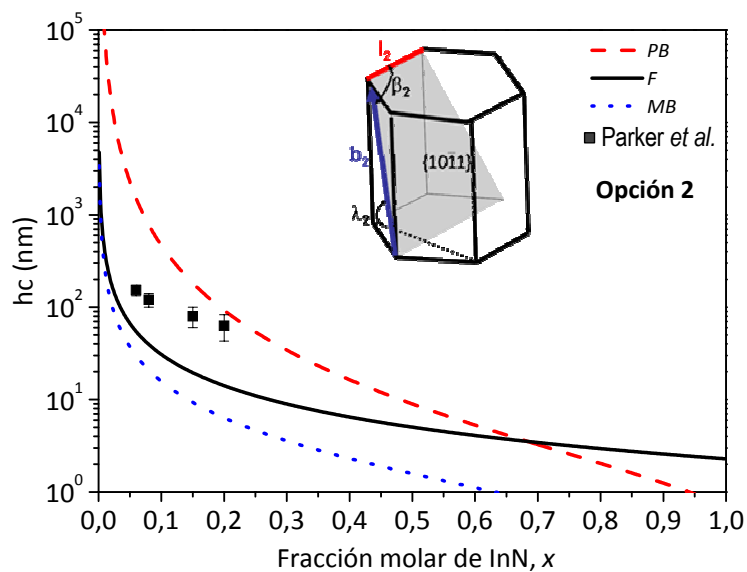
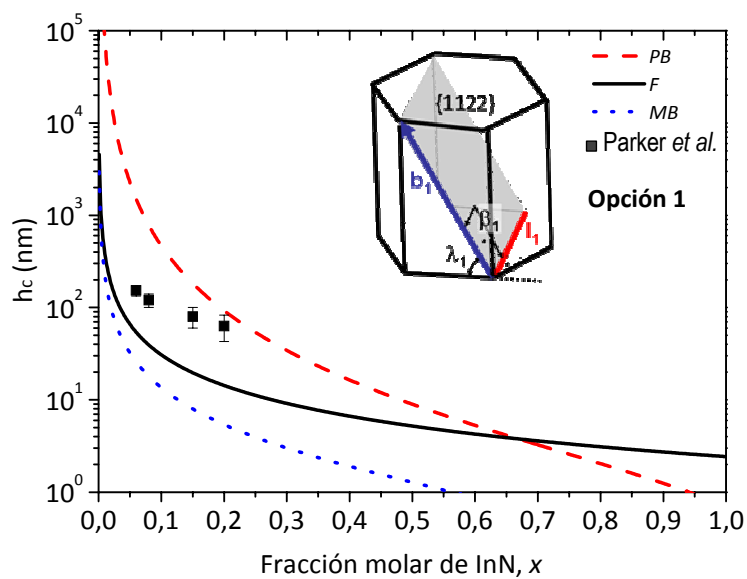
Como se ha discutido a lo largo de secciones previas de este capítulo, muchos de los datos experimentales publicados sobre CLT podrían estar afectados por determinaciones erróneas de la composición química de las capas de InGaN , y por tanto podrían llevar a conclusiones erróneas sobre el CLT del sistema $\text{InGaN}/\text{GaN}(0001)$ [114,116-119]. Sin embargo, sí se podrían considerar más fiables los valores publicados para bajas concentraciones de In , ya que en estos casos el asumir que las capas sean pseudomórficas no implica un error considerable en la determinación del parámetro reticular a , dado que ahora $a^{\text{InGaN}} \approx a^{\text{GaN}}$. En este sentido, Akasaki *et al.* [117] y Wagner *et al.* [127] describieron el crecimiento pseudomórfico de capas de InGaN con $x < 0,15$ y espesores de 40 nm y 30 nm respectivamente, Pereira *et al.* [105] mostraron que capas de InGaN con $x=0,1$ son pseudomórficas para un espesor de 3 nm pero están relajadas a espesores de 200 nm, Park *et al.* [114] crecieron capas de InGaN sobre GaN pseudomórficas con $x=0,035$ hasta un espesor de 250 nm, y Parker *et al.* [118] observaron una disminución del valor de CLT en capas simples de InGaN sobre GaN a medida que aumentaba el contenido en In , desde 130 nm hasta 60 nm en el rango $0,06 < x < 0,20$. Estos últimos resultados se incluyen en forma de cuadrados negros en las gráficas de la Figura 5.11 a modo de comparación.

Por otra parte, existen diversos análisis publicados en la literatura de estructuras simples y múltiples de pozos cuánticos de InGaN/GaN que revelaron la presencia de MDs, y por tanto un crecimiento no pseudomórfico, para un pozo cuántico de InGaN con 3 nm de espesor y $x=0,2$, pero sin embargo no se encontraron MDs en estructuras múltiples con el mismo espesor pero con $x=0,16$. Por el contrario, otros resultados experimentales muestran que para esas mismas estructuras múltiples se supera el valor de CLT para espesores de 4 y 6 nm de InGaN con $x=0,15$ y $x=0,18$ respectivamente [115]. En las observaciones de Reed *et al.* [119] se encontró un espesor crítico cercano a los 100 nm para $x=0,05$, mientras que para $x=0,2$ disminuía hasta un valor cercano a los 10-20 nm. Sin embargo, extraer conclusiones en el caso de estructuras enterradas de InGaN es aún más difícil ya que estos resultados experimentales difieren notablemente entre sí e incluso están parcialmente en desacuerdo. Además, para el cálculo de CLT de estructuras enterradas es necesario emplear ecuaciones distintas a las 5-20 a 5-22.

En conclusión, considerando los resultados publicados por Parker *et al.* [118] y representados por cuadrados negros en las gráficas, se puede deducir de forma aproximada que el modelo de Fischer para el CLT es el que mejor se ajusta a esos resultados experimentales, aunque el ajuste no es completo, mostrando un comportamiento similar para las cuatro opciones analizadas. Los modelos de *MB* y *PB* no ofrecen una buena concordancia con los valores experimentales para ninguna de las opciones de deslizamiento de MDs. Sin embargo, hay que resaltar que se deben tomar con precaución los resultados de CLT aquí considerados de Parker *et al.*, ya que fueron extraídos de forma indirecta a partir de medidas de fotoluminiscencia, considerando que el inicio de la relajación en las estructuras tiene un efecto inmediato y medible sobre sus propiedades ópticas. De hecho, Reed *et al.* [119] mostraron que sus valores de CLT obtenidos mediante PL y medidas de movilidad y conductividad eléctrica diferían entre sí en torno a un 20%.

Así, los escasos datos publicados en la bibliografía en cuanto a CLT de heteroestructuras de InGaN se deben considerar únicamente como valores aproximados y susceptibles de cambiar en un futuro. Únicamente realizando medidas sobre estructuras cristalinas de alta calidad y con técnicas que

permitan detectar la generación de la primera MD será posible extraer datos de CLT con mayor precisión.



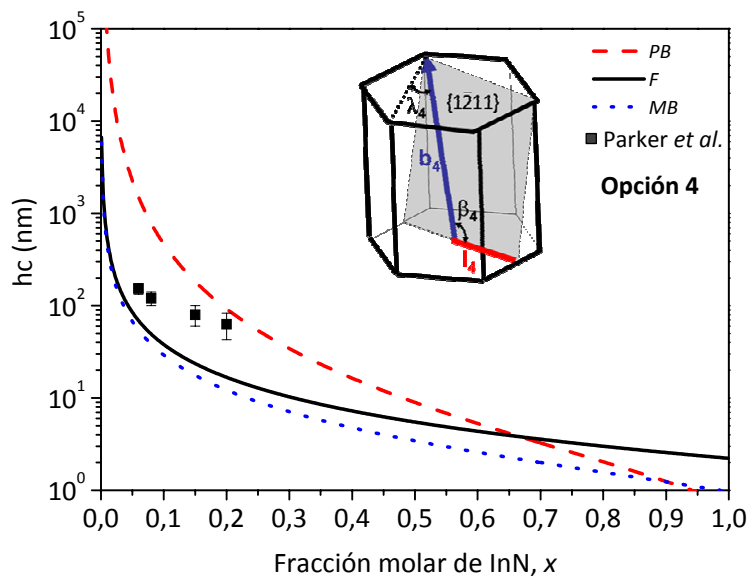
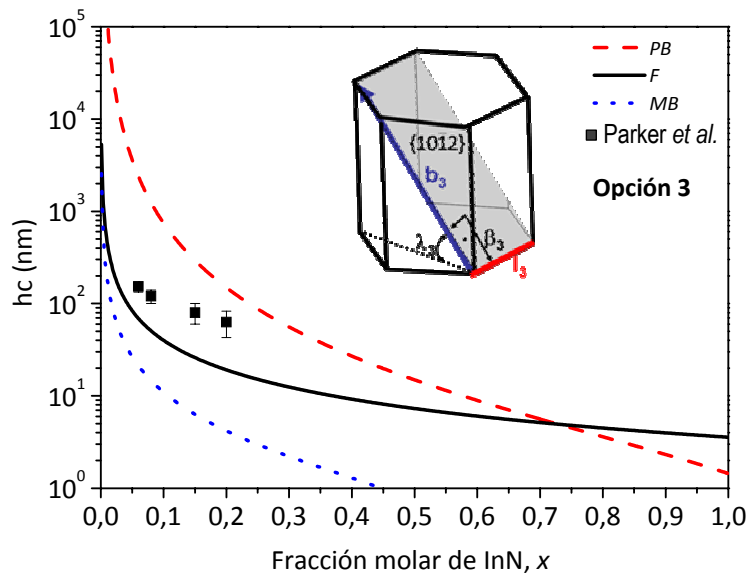


Figura 5.12: Curvas de espesor crítico para los modelos PB , F y MB y las distintas opciones de MDs y sistemas de deslizamiento consideradas 1-4

V.8. Conclusiones

Se han conseguido crecer mediante PIMBE muestras de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parcialmente tensionadas, con x nominalmente en el rango apenas explorado $0,4 < x < 0,8$ sobre pseudosustratos zafiro/ AlN/GaN . Estas epicapas presentan una alta calidad cristalina, con intercaras abruptas, superficies planas y contraste homogéneo, indicativo de ausencia de segregación de fases o alta densidad de defectos cristalinos extendidos.

Para intentar lograr un consenso en lo que respecta a la amplia y dispersa variedad de datos disponibles en la bibliografía, se proponen unas constantes elásticas anisótropas para InGaN wurzita, basándose en un análisis y estudio estadístico de las constantes elásticas para InN y GaN encontradas en una profunda revisión bibliográfica. El método consiste en promediar los valores de conjuntos completos de C_{ij} publicados, ignorando aquellos que no se ajustan a una distribución normal de población según el test de normalidad de Shapiro-Wilk.

Con los valores propuestos, se calcularon los coeficientes elásticos para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ polar en todo el rango de composición, tales como los módulos de Poisson direccionales, y los coeficientes de deformación uniaxial, biaxial e hidrostático, asumiendo la validez de la Ley de Vegard para las constantes elásticas y de red.

Se ha demostrado la bondad de las constantes y coeficientes propuestos mediante su uso para la obtención de una ecuación general empleada para extraer la composición de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ biaxialmente deformadas, midiendo únicamente sus constantes reticulares a partir de diagramas de difracción de alta resolución. Los valores encontrados de esta forma resultaron coincidir con los medidos mediante EDX en modo STEM. En este sentido, se han detectado y discutido errores tradicionalmente acumulados en la literatura y que han dado lugar a sub o sobreestimaciones de valores de composición.

Finalmente, el probado carácter elástico del InGaN se usó para estimar el valor de espesor crítico de capa del InGaN sobre GaN (0001) en función de la composición. Se han considerado tres modelos diferentes y cuatro posibles sistemas de deslizamiento para dislocaciones de desajuste. El

modelo de Fischer *et al.* es el que mejor se ajusta a los escasos valores experimentales de espesor crítico de InGaN sobre GaN encontrados en la bibliografía. No se observaron diferencias sustanciales entre las cuatro opciones de deslizamiento en lo que respecta a este modelo.

REFERENCIAS

- [1] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4742 (2002)
- [2] W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, J. D. Denlinger, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R83 (2006)
- [3] D. Doppalapudi, S. N. Basu, K. F. Ludwig, Jr., T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **84**, 1390 (1998)
- [4] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1089 (1997)
- [5] V. Yu. Davydov, A. Klochikhin, S. Ivanov, J. Aderhold, A. Yamamoto, "Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices", Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2003
- [6] M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki, *Phys. Status Solidi B* **234**, 750 (2002)
- [7] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, Ch. Giesem, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, *J. Cryst. Growth* (enviado)
- [8] M. Kurouchi, T. Araki, H. Naoi, T. Yamaguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, *Phys. Status Solidi B* **241**, 2843 (2004)
- [9] N. Mohta, S. E. Thompson, *IEEE Circ. Dev. Mag.* **21**, 18 (2005)
- [10] N. A. Shapiro, Y. Kim, H. Feick, E. R. Weber, P. Perlin, J. W. Yang, I. Akasaki, H. Amano, *Phys. Rev. B* **62**, R16319 (2000)
- [11] S. Yu. Karpov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 16 (1998)
- [12] V. A. Savastenko, A. U. Sheleg, *Phys. Status Solidi A* **48**, K135 (1978)
- [13] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996)
- [14] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura, *Physica B* **219/220**, 547 (1996)
- [15] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, S. Nakamura, *J. Phys. C* **9**, 241 (1997)

- [16] R. B. Schwarz, K. Khachatryan, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1122 (1997)
- [17] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **85**, 8502 (1999)
- [18] T. Deguchi, D. Ichiryu, K. Toshikawa, K. Sekiguchi, T. Sota, R. Matsuo, T. Azuhata, T. Yagi, S. Chichibu, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **86**, 1860 (1999)
- [19] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **50**, 1502 (1994)
- [20] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 310 (1996)
- [21] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3111 (1996)
- [22] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **56**, 7018 (1997)
- [23] M. van Schilfgaarde, A. Sher, A. B. Chen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997)
- [24] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **82**, 15 (1997)
- [25] P. Zapol, R. Pandey, J. Gale, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9517 (1997)
- [26] K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **84**, 4951 (1998)
- [27] A. A. Marmalyuk, R. K. Akchurin, V. A. Gorbylev, *Inorg. Mater.* **34**, 691 (1998)
- [28] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischerauer, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2400 (1998)
- [29] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 899 (1998)
- [30] W. Shan, J. W. Ager III, W. Walukiewicz, E. E. Haller, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, D. P. Bour, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G3.15 (1999)
- [31] J. A. Chisholm, D. W. Lewis, P. D. Bristowe, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L235 (1999)
- [32] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64**, 045208 (2001)

- [33] R. R. Reeber, K. Wang, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6**, 3 (2001)
- [34] J. M. Wagner, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **66**, 115202 (2002)
- [35] S. Q. Wang, H. Q. Yen, Phys. Status Solidi B **240**, 45 (2003)
- [36] J. Kioseoglou, H. M. Polatoglou, L. Lymperakis, G. Nouet, Ph. Komninou, Comput. Mater. Sci. **27**, 43 (2003)
- [37] J. Nord, K. Albe, P. Erhart, K. Nordlund, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 5649 (2003)
- [38] S. Zhang, N. Chen, Chemical Physics **309**, 309 (2005)
- [39] S. P. Łepkowski, J. A. Majewski, G. Jurczak, Phys. Rev. B **72**, 245201 (2005)
- [40] H. P. Lei, J. Chen, S. Petit, P. Ruterana, X. Y. Jiang, G. Nouet, Superlattices Microst. **40**, 464 (2006)
- [41] S. P. Łepkowski, Phys. Rev. B **75**, 195303 (2007)
- [42] D. K. Pandey, D. Singh, R. R. Yadav, Appl. Acoustics **68**, 766 (2007)
- [43] U. Sheleg, V. A. Savastenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **15**, 1598 (1979)
- [44] K. Wang, R. R. Reeber, Appl. Phys. Lett. **79**, 1604 (2001)
- [45] S. Yu. Davydov, Semiconductors **36**, 41 (2002)
- [46] C. Fulk, W. Walkosz, A. Chatterjee, S. Ogut, C. H. Grein, P. W. Chung, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 193(2008)
- [47] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, Biometrika **52**, 591 (1965)
- [48] W. J. Conover, "Practical Nonparametric Statistics", Wiley, Weinheim, Alemania, 1999
- [49] J. P. Royston, Appl. Statist. **31**, 161 (1982)
- [50] J. P. Royston, Appl. Statist. **31**, 176 (1982)
- [51] J. P. Royston, Appl. Statist. **44**, 44 (1995)

- [52] P. Bevington, D. K. Robinson, "Data reduction and error analysis for the physical sciences", McGraw Hill, Nueva York (NY), Estados Unidos 1993
- [53] Statistics: Vocabulary and symbols, International Organization of Standardization (ISO), Suiza.
- [54] L. Vegard, Z. Phys. **5**, 17 (1921)
- [55] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, P. Yang, Nature Materials **6**, 951 (2007)
- [56] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, E. Alves, Phys. Rev. B **64**, 205311 (2001)
- [57] R. W. Keyes, J. Appl. Phys. **33**, 3371 (1962)
- [58] S. Adachi, "Properties of Aluminum Gallium Arsenide", Short Run Press Ltd., Exeter, Reino Unido, 1993
- [59] L. De Caro, C. Giannini, L. Tapfer, J. Appl. Phys. **79**, 4101 (1996)
- [60] S. P. Łepkowski, Phys. Rev. B **75**, 195303 (2007)
- [61] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, M. E. White, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, Mater. Sci. Eng. B **93**, 163 (2002)
- [62] F. K. Yam, Z. Hassan, Superlattices Microstr. **43**, 1 (2008)
- [63] J. A. Majewski, M. Städele, P. Vogl, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, 16 (1998)
- [64] Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, Reino Unido
- [65] D. M. Többens, Mater. Sci. Forum **378**, 288 (2001)
- [66] M. A. Moram, Z. H. Barber, C. J. Humphreys, J. Appl. Phys. **102**, 023505 (2007)
- [67] W. Paszkowicz, R. Cerny, S. Krukowski, Powder Diffr. **18**, 120 (2003)
- [68] K. P. O'Donnell, J. F. W. Mosselmans, R. W. Martin, S. Pereira, M. E. White, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6977 (2001)
- [69] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, Appl. Phys. Lett. **78**, 2137 (2001)

- [70] L. T. Romano, B. S. Krusor, M. D. McCluskey, D. P. Bour, K. Nauka, Appl. Phys. Lett. **73**, 1757 (1998)
- [71] M. F. Wu, A. Vantomme, S. M. Hogg, G. Lagouche, W. Van der Stricht, K. Jacobs, I. Moerman, Appl. Phys. Lett. **74**, 365 (1999)
- [72] S. Srinivasan, R. Liu, F. Bertram, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya, Y. Nakagawa, Phys. Status Solidi (B) **228**, 41 (2001)
- [73] S. Q. Zhou, M. F. Wu, L. N. Hou, S. D. H. Yao, J. Ma, R. Nie, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, T. J. Yu, G. Y. Zhang, J. Cryst. Growth **263**, 35 (2004)
- [74] G. Kontos, Y. S. Raptis, N. T. Pelekanos, A. Georgakilas, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, Phys. Rev. B **72**, 155336 (2005)
- [75] H. H. Lee, H. W. Jang, D. H. Kim, D. Y. Noha, M. S. Yi, N. M. Tang, K. S. Liang, Physica B **336**, 109 (2003)
- [76] V. S. Harutyunyan, P. Specht, J. Ho, E. R. Weber, Defect Diff. Forum **226**, 79 (2004)
- [77] M. Schuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Aeverbeck, H. Riechert, A. Iberlk, R. Stömmerk, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, A56 (1999)
- [78] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, "Landolt-Börnstein, New Series - Group III Condensed Matter", Springer, Berlín, Alemania, 2001
- [79] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1454 (1992)
- [80] C. M. Balkas, C. Baskeri, R. F. Davis, Powder Diffr. **10**, 266 (1995)
- [81] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, K. Pakula, J. M. Baranowski, S. Porowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, Appl. Phys. Lett. **69**, 73 (1996)
- [82] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano, I. S. T. Tsong, Appl. Phys. Lett. **74**, 357 (1999)
- [83] S. Yamaguchi, M. Kariya, T. Kashima, S. Nitta, M. Kosaki, Y. Yukawa, H. Amano, I. Akasaki, Phys. Rev. B **64**, 035318 (2001)
- [84] W. Paszkowicz, Powder Diffr. **14**, 258 (1999)

- [85] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, *Phys. Status Solidi B* **229**, R1 (2002)
- [86] B. Maleyre, S. Ruffenach, O. Briot, A. van der Lee, *Superlattices Microst.* **36**, 527 (2004)
- [87] M. F. Wu, S. Q. Zhou, A. Vantomme, Y. Huang, H. Wang, H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 275 (2006)
- [88] E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, A. Adikimenakis, A. Georgakilas, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 191918 (2006)
- [89] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R. F. Davis, W. Shan, J. J. Song, *J. Electron. Mater.* **26**, 224 (1997)
- [90] S. Stepanov, W. N. Wang, B. S. Yavich, V. Bougrov, Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **6**, 6 (2001)
- [91] T. Metzger, Tesis Doctoral, Munich Technical University, Munich, Alemania, 1997
- [92] L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, C. Miskys, F. Scholz, *J. Off. Appl. Phys. Lett.* **76**, 578 (2000)
- [93] M. E. Vickers, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, E. J. Thrush, J. S. Barnard, C. J. Humphreys, *J. Appl. Phys.* **94**, 1567 (2003)
- [94] H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Höppler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, H. J. Körner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1504 (1997)
- [95] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, R. F. Davis, *Phys. Rev. B* **54**, 17745 (1996)
- [96] T. L. Song, S. J. Chua, E. A. Fitzgerald, P. Chen, S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1545 (2003)
- [97] C. G. Van de Walle, M. D. McCluskey, C. P. Master, L. T. Romano, N. M. Johnson, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, 274 (1999)

-
- [98] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III, W. Götz, R. S. Kern, J. Appl. Phys. **87**, 7745 (2000)
- [99] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson, C. J. Deatcher, Appl. Phys. Lett. **80**, 3914 (2002)
- [100] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schön, M. Heuken, A. Rizzi, Phys. Status Solidi A **177**, 145 (2000)
- [101] <http://hdl.handle.net/1721.1/3839> (2004)
- [102] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. **68**, 970 (1996)
- [103] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. C. Yoo, K. Kim, Appl. Phys. Lett. **69**, 2358 (1996)
- [104] S. Keller, B. P. Keller, D. Kapolnek, A. C. Abare, H. Masui, L. A. Coldren, U. K. Mishra, S. P. Den Baars, Appl. Phys. Lett. **68**, 3147 (1996)
- [105] S. Pereira, Thin Solid Films **515**, 164 (2006)
- [106] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, C. Trager-Cowan, M. E. White, K. Esona, C. Deatcher, P. G. Middleton, K. Jacobs, W. Van der Stricht, C. Merlet, B. Gil, A. Vantomme, J. F. W. Mosselmans, Mater. Sci. Eng. B, **82** 194 (2001)
- [107] B. T. Liou, C. Y. Lin, S. H. Yen, Y. K. Kuo, Optics Comm. **249**, 217 (2005)
- [108] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974)
- [109] R. People, J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **47**, 32 (1985)
- [110] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, Phys. Rev. Lett. **73**, 2712 (1994)
- [111] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, S. Mader, Thin Solid Films **33**, 253 (1976)
- [112] R. Beanland, D. J. Dunstan, P. J. Goodhew, Adv. Phys. **45**, 87 (1996)
- [113] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, A. D. Sequeira, Appl. Phys. Lett. **81**, 1207 (2002)
-

- [114] S. E. Park, C. R. Lee, J. Cryst. Growth **249**, 455 (2003)
- [115] W. Lu, D. B. Li, C. R. Li, F. Shen, Z. Zhang, J. Appl. Phys. **95**, 4363 (2004)
- [116] D. Holec, P. M. Costa, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, J. Cryst. Growth **303**, 314 (2007)
- [117] I. Akasaki, H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997)
- [118] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, Appl. Phys. Lett. **75**, 2776 (1999)
- [119] M. J. Reed, N. A. El-Masry, C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **77**, 4122 (2000)
- [120] Th. Kehagias, A. Delimitis, Ph. Komninou, E. Iliopoulos, E. Dimakis, A. Georgakilas, G. Nouet, Appl. Phys. Lett. **86**, 151905 (2005)
- [121] A. M. Sánchez, J. G. Lozano, R. García, M. Herrera, S. Ruffenach, O. Briot, D. González, Adv. Funct. Mat. **17**, 2588 (2007)
- [122] R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, F. A. Ponce, H. Omiya, Y. Narukawa, T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **89**, 201911 (2006)
- [123] J. Mei, R. Liu, F. A. Ponce, H. Omiya, T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **90**, 171922 (2007)
- [124] N. Peach, J. S. Koehler, Phys. Rev. **80**, 436 (1950)
- [125] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **83**, 5187 (2003)
- [126] J. A. Floro, D. M. Follstaedt, P. Provencio, S. J. Hearne, S. R. Lee, J. Appl. Phys. **96**, 7087 (2004)
- [127] J. Wagner, A. Ramakrishnan, D. Behr, M. Maier, N. Herres, M. Kunzer, H. Ogloh, K. H. Bachem, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G2.8 (1999)

CAPÍTULO VI:

Conclusiones

VI.1. Estudio de capas simples de InN sobre distintos pseudosustratos	237
VI.2. Estudio de puntos cuánticos de InN sobre GaN/zafiro	238
VI.3. Estudio de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con alto contenido en indio	240

VI.1. Estudio de capas simples de InN sobre distintos pseudosustratos

- Se estudió la calidad de las capas de InN hexagonal producidas sobre un grupo de sustratos que consisten en una base de zafiro sobre la que se disponen capas intermedias de AlN y/o GaN.

- En el rango evaluado de temperaturas de crecimiento se concluye que son las capas de InN crecidas a $T_{\text{subs}}=370$ °C las que presentan la mejor calidad, con una minimización de imperfecciones estructurales y desorientaciones epitaxiales, y mayor calidad de las intercaras.

- Se ha realizado una completa descripción de los distintos tipos de defectos estructurales encontrados en las capas más optimizadas de InN hexagonal, principalmente dislocaciones y fronteras de dominios. La densidad de dislocaciones encontrada para la estructura InN/AlN es de $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, inferior a los previamente descritos en la bibliografía. La heteroestructura zafiro/AlN/GaN/InN es la que muestra una densidad de dislocaciones de propagación menor para espesores similares.

- Se ha discutido el fenómeno de relajación por deformaciones plásticas y elásticas que tiene lugar en las epicapas de 2H-InN crecidas sobre pseudosustratos de AlN/zafiro, en el que interviene la formación de una red compleja de dislocaciones. En el marco de un modelo de crecimiento que tiene en cuenta consideraciones termodinámicas se han propuesto los mecanismos que de forma continua relajan las tensiones. Estas etapas son:

- (i) Relajación plástica mediante la introducción de una primera red de dislocaciones de desajuste geométricas en la intercara InN/pseudosustrato, resultando una deformación residual del 1,55%.
- (ii) Relajación elástica durante la fase de crecimiento de las islas antes de entrar en contacto sin introducción de dislocaciones.
- (iii) Relajación elástica tras la coalescencia parcial de islas debida al incremento de espesor de la capa, a la que se contrapone la relajación plástica producida por la introducción y deslizamiento

de dislocaciones secundarias de desajuste que tienen asociados tramos de dislocaciones secundarias de propagación. El grado de relajación plástica final del InN es del 91%.

- La densidad de TDs decrece exponencialmente durante el crecimiento. La densidad medida en las superficies de epicapas de 2H-InN es un orden de magnitud por debajo del publicado previamente en la literatura, lo que confirma la idea de que las capas son de buena calidad.

- La densidad de portadores decrece con el espesor de la capa de 2H-InN con la misma tendencia que lo hace la densidad de TD, con lo que se deduce que existe una dependencia directa entre la generación de portadores y la densidad de dislocaciones a distintos espesores en las capas de 2H-InN. Se propone que ocurre una ionización no completa de los átomos que se disponen a lo largo de una línea de dislocación aportando aproximadamente 1 electrón por cada tramo de longitud de línea $\lambda=2c_{\text{InN}}$. La movilidad electrónica media en estas capas a temperatura ambiente, por encima de $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, también es de las más altas entre las reportadas hasta el momento.

- Es posible el empleo de una capa de amortiguamiento de In_2O_3 para la obtención de InN cúbico con estructura zinc-blenda. El bajo desajuste reticular entre ambos y la simetría cúbica del sustrato son la fuerza impulsora del crecimiento de InN cúbico.

VI.2. Estudio de puntos cuánticos de InN sobre GaN/zafiro

- Se ha realizado un estudio morfológico y estructural de puntos cuánticos de InN con y sin recubrimiento de GaN crecidos mediante MOVPE.

- Los QDs sin recubrir tienen forma de pirámide hexagonal truncada, con una relación de aspecto 1/6, una distribución de áreas tipo gaussiana y una densidad relativamente baja, del orden de 10^8 cm^{-2} .

- Todos los QDs cuando se observan en visión planar presentan patrones de franjas de moiré. Éstos se utilizaron para estimar el porcentaje de relajación plástica de las estructuras sin recubrir, mostrando que en

promedio están próximas a la relajación total (97% de la tensión inicial debida al desajuste reticular).

- Este alto grado de desajuste reticular está directamente relacionado con la generación de una red de dislocaciones de desajuste geométricas en la intercara InN/GaN, confirmada mediante HRTEM, y que a pesar de su alta densidad ($3,7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$) no genera dislocaciones de propagación en el interior de los QDs.

- Se ha llevado a cabo una completa caracterización de esta red de GMDs mediante la aplicación del algoritmo de fase geométrica a micrográficas HRTEM en visión planar, mostrándose que consiste en tres familias de MDs que se propagan a lo largo de las tres direcciones principales $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sin interacción entre ellas ni generación de nodos.

- Las GMDs tienden a doblarse cuando se encuentran próximas al borde del QD, formando pequeños segmentos de dislocaciones de propagación y resultando por tanto otra red de dislocaciones, ahora de propagación, rodeando el QD.

- La inclusión de una capa de recubrimiento de GaN crecido a baja temperatura provoca:

- Cambios morfológicos significativos en los QDs, con una disminución de la relación de aspecto a 1/10. Aunque la altura de los QDs no varía, sí lo hace su diámetro medio y además tiene lugar una mayor dispersión en la distribución de áreas.
- Un reordenamiento de las MDs en la intercara QD/sustrato con la consiguiente disminución en el grado de relajación plástica de la heteroestructura, que decrece a un 89%.

- Todos los QDs de InN nuclean preferencialmente sobre dislocaciones de propagación de tipo arista pura, que se encuentran en el sustrato de GaN y no se propagan al interior de los QDs. Por tanto, el mecanismo de nucleación de estos QDs tiene que diferir notablemente de los modelos clásicos de Stranski-Krastanow o Burton-Cabrera-Frank.

- Los QDs de InN sin recubrir sufren un proceso de envejecimiento por exposición a condiciones ambientales. La capa de recubrimiento de GaN

preserva a los QDs de la exposición a condiciones ambientales y por tanto no se observan cambios, mientras que en la estructura sin recubrir se forma una capa de fases cúbicas con In_2O_3 como principal constituyente.

- La aplicación del algoritmo de fase geométrica ha permitido obtener mapas de fases en las heteroestructuras, mostrando que están formadas por un núcleo de InN hexagonal rodeado de fases cúbicas. Por tanto tiene lugar una sustitución gradual de la subred hcp a una estructura fcc, y se sugiere la aparición de InN cúbico zincblenda altamente dopado con oxígeno como fase intermedia.

VI.3. Estudio de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con alto contenido en indio

- Se han conseguido crecer mediante PIMBE muestras de capas simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parcialmente tensionadas, con x nominalmente en el rango apenas explorado $0,4 < x < 0,8$ sobre pseudosustratos zafiro/AlN/GaN.

- Estas epicapas presentan una alta calidad cristalina, con intercaras abruptas, superficies planas y contraste homogéneo, indicativo de ausencia de segregación de fases o alta densidad de defectos cristalinos extendidos.

- Se proponen unas constantes elásticas anisótropas para InGaN wurzita, basándose en un análisis y estudio estadístico de las constantes elásticas para InN y GaN encontradas en una profunda revisión bibliográfica. El método consiste en promediar los valores de conjuntos completos de C_{ij} publicados, ignorando aquellos que no se ajustan a una distribución normal de población según el test de normalidad de Shapiro-Wilk.

- Con los valores propuestos, se calcularon los coeficientes elásticos para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ polar en todo el rango de composición, tales como los módulos de Poisson direccionales, y los coeficientes de deformación uniaxial, biaxial e hidrostático, asumiendo la validez de la Ley de Vegard para las constantes elásticas y de red.

- Se ha demostrado la bondad de las constantes y coeficientes propuestos mediante su uso para la obtención de una ecuación general para extraer la composición de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ biaxialmente deformadas,

midiendo únicamente sus constantes reticulares a partir de diagramas de difracción de alta resolución. Los valores encontrados de esta forma resultaron coincidir con los medidos mediante EDX en modo STEM.

- En este sentido, se han detectado y discutido errores tradicionalmente acumulados en la literatura y que han dado lugar a sub o sobreestimaciones de valores de composición.

- Se estimó el valor de espesor crítico de capa del InGaN sobre GaN (0001) en función de la composición, considerando tres modelos diferentes (Matthews-Blakeslee, People-Bean y Fischer) y cuatro posibles sistemas de deslizamiento para dislocaciones de desajuste. El modelo de Fischer es el que mejor se ajusta a los escasos valores experimentales de espesor crítico de InGaN sobre GaN encontrados en la bibliografía, si bien no se observaron diferencias sustanciales entre las cuatro opciones de deslizamiento en lo que respecta a este modelo.

Lista de publicaciones del autor

- F. M. Morales, **J. G. Lozano**, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, "Determinacion of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ composition from strain measurements", Appl. Phys. Lett., *enviado*
- F. M. Morales, **J. G. Lozano**, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, "Elasticity of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and its critical layer thickness on polar GaN", Phys. Rev. B, *enviado*
- **J. G. Lozano**, A. M. Sánchez, R. García, S. Ruffenach, O. Briot, D. González, "Strain relief and nucleation mechanisms of InN quantum dots", Capítulo de libro en "Quantum dots: research, technology and applications", Nova Science Publishers, Hauppauge (NY), Estados Unidos, *en prensa*
- D. González, **J. G. Lozano**, M. Herrera, N. D. Browning, S. Ruffenach, O. Briot, R. García, "Structural changes during the natural aging process of InN quantum dots", J. Appl. Phys., *en prensa*
- V. Lebedev, V. Polyakov, S. Hauguth, V. Cimalla, Ch. Wang, G. Ecke, F. Schwierz, A. Schober, **J. G. Lozano**, F. M. Morales, D. González, Ch. Mauder, O. Ambacher, "Electronic and photodonductive properties of ultrathin InGaN photodetectors", J. Appl. Phys 103, 073715 (2008)
- F. M. Morales, **J. G. Lozano**, R. García, V. Lebedev, Ch. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, "Structure of cubic polytype Indium Nitride layers on top of modified sapphire substrates", Phys. Status Solidi (C) 5, 514 (2008)
- V. Lebedev, Ch. Wang, S. Hauguth, V. Polyakov, S. Schweirz, V. Cimalla, Th. Kups, F. M. Morales, **J. G. Lozano**, D. González, M. Himmerlich, J. A. Schaefer, S. Krischok, O. Ambacher, "Electron transport propoerties of Indium Oxide/Indium Nitride metal-oxide-semiconductor heterostructures", Phys. Status Solidi (C) 5, 495 (2008)
- Ch. Wang, V. Cimalla, V. Lebedev, Th. Kups, G. Ecke, S. Hauguth, O. Ambacher, **J. G. Lozano**, F. M. Morales, D. González, "InN/ In_2O_3 heterostructures", Phys. Status Solidi (C) 5, 1627 (2008)
- **J. G. Lozano**, A. M. Sánchez, R. García, M. Herrera, N. D. Browning, S. Ruffenach, O. Briot, D. González, "Configuration of the misfit dislocations

networks in uncapped and capped InN quantum dots”, Appl. Phys. Lett. 91, 071915 (2007)

- A. M. Sánchez, **J. G. Lozano**, R. García, M. Herrera, S. Ruffenach, O. Briot, D. Gonzalez, “Strain mapping at atomic scale in high mismatched heterointerfaces”, Adv. Funct. Mater. 17, 2588 (2007)

- **J. G. Lozano**, F. M. Morales, R. García, D. González, V. Lebedev, Ch. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, “Cubic InN growth on sapphire (0001) using cubic indium oxide as buffer layer”, Appl. Phys. Lett. 90, 091901 (2007)

- **J. G. Lozano**, A. M. Sánchez, R. García, O. Briot, S. Ruffenach, D. González, “Strain relief analysis of InN quantum dots grown on GaN”, Nanoscales. Res. Lett. 2, 442 (2007)

- **J. G. Lozano**, F. M. Morales, R. García, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, “Evaluation of the influence of GaN and AlN as pseudosubstrates on the crystalline quality of InN layers”, Phys. Status Solidi (C) 4, 1454 (2007)

- V. Lebedev, V. Cimalla, F. M. Morales, **J. G. Lozano**, D. González, Ch. Mauder, O. Ambacher, “Effect of island coalescence on structural and electrical properties of InN thin films” J. Cryst. Growth 300, 50 (2007)

- V. Lebedev, D. Cengher, K. Tonisch, F. Will, Ch. Mauder, O. Ambacher, F. M. Morales, **J. G. Lozano**, D. González, “Coalescence aspects of III-Nitride epitaxy”, J. Appl. Phys. 101, 054906 (2007)

- V. Lebedev, F. M. Morales, V. Cimalla, **J. G. Lozano**, D. González, M. Himmerlich, S. Krischok, J.A. Schaefer, O. Ambacher, “Correlation between structural and electrical properties of InN thin films prepared by molecular beam epitaxy”, Superlattices Microstr. 40, 289 (2006)

- V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, O. Ambacher, F. M. Morales, **J. G. Lozano**, D. González, “Effect of dislocations on electrical and electron transport properties of InN thin films. I. Strain relief and formation of a dislocation network”, J. Appl. Phys. 100, 094902 (2006)

- V. Lebedev, V. Cimalla, T. Baumann, O. Ambacher, F. M. Morales, **J. G. Lozano**, D. González, “Effect of dislocations on electrical and electron transport properties of InN thin films. II. Density and mobility of the carriers”, J. Appl. Phys. 100, 094903 (2006)

- **J. G. Lozano**, A. M. Sánchez, R. García, S. Ruffenach, O. Briot, D. González, "Misfit relaxation of InN quantum dots: Effect of the GaN capping layer", Appl. Phys. Lett. 88, 151913 (2006)
- **J. G. Lozano**, D. González, A. M. Sánchez, D. Araújo, S. Ruffenach, O. Briot, R. García, "Structural characterization of InN quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Phys. Status Solidi (C) 3, 1687 (2006)
- **J. G. Lozano**, A. M. Sánchez, D. González, D. Araújo, S. Ruffenach, O. Briot R. García, "Nucleation of InN quantum dots on GaN by metalorganic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. 87, 263104 (2005)
- M. Herrera, D. González, **J. G. Lozano**, M. Hopkinson, M. Gutiérrez, H.L. Liu, R. García, "An approach to the formation mechanism of the composition fluctuation in GaInNAs quantum wells", Semicond. Sci. Tech. 20, 1096 (2005)
- M. Herrera, D. González, **J. G. Lozano**, M. Hopkinson, M. Gutiérrez, P. Navaretti, H. L. Liu, R. García, "Unfaulting of dislocation loops in the GaInNAs alloy: an estimation of the stacking fault energy", J. Appl. Phys. 98, 023521 (2005)