

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
MAESTRÍA EN FÍSICA



CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE AIN CRECIDAS
POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO
MAESTRO EN FÍSICA

PRESENTA:

EDGAR AGUSTIN CONTRERAS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CRISTO MANUEL YEE RÉNDON

CULIACÁN, SINALOA JUNIO 2024



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



Dedicatoria

Gracias al esfuerzo que mis padres han realizado para apoyarme desde que tengo memoria, he podido alcanzar mis logros y pequeñas victorias personales. Quiero expresar mi total agradecimiento a mi familia por su constante apoyo, confianza y amor en todas mis metas y objetivos personales. Sin ustedes, esto no hubiera sido posible. Además, quiero reconocer a mis profesores, colegas y amigos por las valiosas lecciones, conocimientos y experiencias que me han compartido y me han servido para crecer profesionalmente.

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a mi director de tesis, el Dr. Cristo Manuel Yee Rendón, por su apoyo desde el primer momento en que manifesté mi interés por ingresar al posgrado de física. Su generosidad al compartir sus conocimientos, su tiempo y su disponibilidad han sido fundamentales para la realización de este trabajo.

Asimismo, al Dr. Gelacio Atondo Rubio por sus conocimientos en el laboratorio de óptica y su paciencia durante mi formación desde la licenciatura en física. Al Dr. Jesús Roberto Millán Almaraz, cuyo apoyo en el desarrollo de equipo electrónico fue crucial para llevar a cabo las caracterizaciones ópticas. A mi colega de laboratorio, la licenciada en física Carmen Lizet Estefani Seminario Panta, le agradezco por su compañerismo y colaboración.

Al Dr. Máximo López López y a la Dra. Yenny Casallas por su amabilidad y apoyo durante mi estancia en las instalaciones de Cinvestav Zacatenco, donde pude llevar a cabo gran parte de los resultados. Su disposición para permitirme formar parte de su grupo de trabajo y estar presente en el laboratorio de epitaxia de haces moleculares.

De igual manera, al Dr. Ángel Guillen Cervantes, al Dr. Rogelio Jaime Fragoso Soria, a la Dra. Marlene Camacho Reynoso y al Dr. Mario Alberto Zambrano Serrano por su apoyo en las mediciones necesarias para cumplir con el propósito de este trabajo. Al Dr. Carlos Vázquez López y al Dr. Alfredo Cruz Orea, junto a los miembros de su laboratorio, por las conversaciones que me han regalado para iluminar mi camino en esta investigación.

Gracias a todos los miembros del grupo MBE por siempre responder a mis constantes preguntas. En particular, al M.C. Ángel Leonardo Martínez López, al M.C. Luis Vargas Hernández y a la Dra. Reyna Méndez Camacho.

Agradezco a CONAHCYT (CVU: 1226091) por su apoyo económico que me ha permitido sustentarme y con ello realizar este proyecto de tesis.

En especial, al programa de posgrado de maestría en física de la Universidad Autónoma de Sinaloa, que me ha permitido formarme como estudiante y ofrecerme las facilidades para recibir una educación de calidad.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Investigaciones previas	9
1.2. Hipótesis	12
1.3. Objetivos generales y particulares	12
1.3.1. Generales	12
1.3.2. Particulares	12
1.4. Estructura del documento	13
2. Marco Teórico	14
2.1. Películas delgadas	15
2.1.1. Crecimiento epitaxial	16
2.1.2. Deformación-Estrés	19
2.1.3. Técnicas por evaporación (MBE)	20
2.2. Cristal: Modelo de un semiconductor	24
2.2.1. Espacio Reciproco	25
2.3. Estructura de Bandas electrónicas	26
2.3.1. Semiconductor	27
2.4. Efectos de la luz en un material	28
2.4.1. Reflexión	29
2.4.2. Transmisión	31
2.4.3. Absorción	34
2.5. Objeto de estudio: AlN	38
2.5.1. Estructura Wurtzita	39
3. Arreglo Experimental	43
3.1. Espectroscopia de modulación	43
3.1.1. Espectroscopia de tercera derivada: Fotorreflectancia	44

3.2. Espectroscopia de Raman	46
3.3. Difracción de Rayos X	48
3.3.1. Instrumentación	48
3.3.2. Configuración 2θ - ω	49
3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
3.4.1. Fundamentos Físicos	50
3.4.2. Configuración	50
3.5. Microscopia de fuerza Atómica (AFM)	51
3.5.1. Modo de contacto	52
3.6. Parámetros de rugosidad	53
3.7. Método de Síntesis: Epitaxia por haces moleculares (MBE)	54
3.7.1. Geometría del diseño	56
3.7.2. Depósito	57
3.7.3. Incorporación	60
3.7.4. Proceso de depósito de las muestras	60
4. Resultados	62
4.1. Análisis estructural	65
4.1.1. Difracción de Rayos X	65
4.1.2. Espectroscopia Raman	72
4.2. Análisis morfológico	78
4.2.1. Microscopio de fuerza atómica (AFM)	78
4.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	83
4.2.3. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)	86
4.3. Análisis óptico	88
4.3.1. Espectroscopia de modulación	88
4.3.2. Aplicación de EM	92
4.3.3. Reflexión	96
4.4. Conclusiones	100
Bibliografía	102

Resumen

En esta tesis se llevó a cabo un estudio para la caracterización de películas de nitruro de aluminio depositadas sobre sustrato de silicio (111) a través de la técnica de epitaxia por haces moleculares. Las películas fueron depositadas a diferentes temperaturas de crecimiento y flujos de aluminio, y se buscó encontrar aquellas condiciones óptimas de crecimiento de calidad para su futura aplicación en la formación de algún dispositivo optoelectrónico. Esta caracterización se llevó a cabo con la realización de estudios estructurales (difracción de rayos X y espectroscopía Raman), morfológicos (microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido) y ópticos (espectroscopía de modulación y reflexión).

Se encontraron valores de parámetros de red de las películas, la deformación presente en ellas y valores de estrés. Se encontraron valores de rugosidad en la superficie de las muestras y la composición química presente en ellas. Finalmente, se encontraron valores de la energía de la banda prohibida.

Finalmente, se llegó a la conclusión de que las mejores condiciones de depósito son a una temperatura de 850°C y a un flujo de $1,91 \times 10^{-7}$ Torr. Se logró obtener la dependencia del flujo de la celda de aluminio en los parámetros encontrados, en particular el valor de banda prohibida, la rugosidad de la superficie y su cristalinidad.

Se espera que este trabajo y sus resultados aporten e iluminen futuras investigaciones para que se puedan realizar crecimientos de mejor calidad de este material que tiene propiedades muy interesantes y aplicaciones en el área de esterilización.

Abstract

This thesis presents a study for the characterization of aluminum nitride films deposited on a silicon (111) substrate using the technique of molecular beam epitaxy. The films were deposited at different growth temperatures and aluminum fluxes, aiming to find the optimal growth conditions for high-quality films for future application in the development of optoelectronic devices.

The characterization was carried out through structural studies (X-ray diffraction and Raman spectroscopy), morphological studies (atomic force microscopy and scanning electron microscopy), and optical studies (modulation and reflection spectroscopy).

Lattice parameter values, the strain present in the films, and stress values were determined. Surface roughness values of the samples and their chemical composition were calculated. Finally, band gap energy values were obtained.

It was concluded that the best deposition conditions are at a temperature of 850°C and an aluminum flux of $1,91 \times 10^{-7}$ Torr. The dependence of the aluminum cell flux on the parameters found, particularly the band gap value, surface roughness, and crystallinity, was established.

It is hoped that this work and its results will contribute to and guide future research, enabling the growth of higher quality films of this material, which has very interesting properties and applications in the field of sterilization.

Capítulo 1

Introducción

Hoy en día, estamos rodeados por dispositivos electrónicos, desde el celular que seguramente el lector posee hasta las luces que iluminan las ciudades por la noche, dando lugar a esas hermosas imágenes de nuestro planeta tomadas desde el espacio por satélites. La realidad es que esta tecnología la encontramos en prácticamente todos los aspectos de nuestra vida: desde el entretenimiento, la educación, la salud, el transporte, hasta la seguridad. La existencia de esta clase de aparatos se debe a los materiales que los constituyen: los semiconductores.

El término fue utilizado por primera vez por Alessandro Volta en un artículo suyo presentado a la Royal Society de Londres el 14 de Marzo de 1782 ^[1] al describir como ciertos materiales presentaron una *naturaleza semiconductor* al descargar de manera lenta la perilla de un electrómetro sin embargo el primer registro de un comportamiento semiconductor es atribuido a Michael Faraday en 1833 ^[2] al darse cuenta como el sulfuro de plata, un material que a temperatura ambiente tiene una conductividad pobre, al ser calentado a 175°C aumentó de manera considerable, sin embargo fue a partir de inicios del siglo pasado cuando se empezaron a desarrollar dispositivos aprovechando sus propiedades.

Como contexto, el 6 junio de 2024 *The Semiconductor Industry Association* (SIA) anunció que las ventas en la industria de semiconductores del mes de abril en 2024 en el mundo fueron acerca de 46,400 millones de dólares, un aumento del 15,8% en comparación con abril de 2023 además junto a *World Semiconductor Trade Statistics* (WSTS) se estima una cantidad de \$611,200 millones de dólares en ventas globales de semiconductores al fin de año. En 2025, se prevé que las ventas globales alcancen los 687,400 millones de dólares.

De entre los distintos sectores donde los semiconductores juegan un rol importante, en los últimos años en el área de salud, potenciado por el fenómeno de la pandemia del COVID-19 en 2020, ha aumentado en gran medida el interés de obtener dispositivos emisores de luz (LED) operando en el rango del ultravioleta profundo (UVD) de manera eficiente y económica. Se ha reportado la desactivación rápida del *SARS-CoV-2* ante la exposición de UVD a 280 ± 5 nm^[3], además de otros microorganismos como las bacterias *L. innocua* y *E. coli*^{[4][5][6]}.

Se están realizando grandes esfuerzos por diversos grupos, para alcanzar una mayor eficiencia de LED en el UVD. Actualmente, la eficiencia cuántica externa (EQE) es pobre para longitudes menores a 270, donde aún no se supera el 10 %^[7]. EQE está definido como la razón de números de fotones emitidos por número de electrones inyectados mientras que IQE (eficiencia cuántica interna) es el número de fotones generados entre electrones inyectados. Entre los posibles materiales para producir LED-UVD, los nitruros del grupo III-V (AlN, GaN y InN) son prometedores^[8] debido a que estos materiales están libres de contaminantes como el arsénico, mercurio o plomo, su rigidez y con la combinación de AlN y GaN puede barrer prácticamente todo del espectro ultravioleta llegando hasta los 210nm^[9]. Los retos más importantes por resolver para los Leds basados en AlGaIn son: 1) una alta densidad de dislocaciones en los materiales (es necesario^[10] obtener menores a 10^8 cm⁻²), 2) la concentración de huecos con el dopaje tipo *p* y 3) eficiencia de extracción de luz (LEE)^[9]. En estas estructuras el rol que tiene las capas de AlN es importante por lo que es necesario maximizar la cristalinidad de ellas.

El presente trabajo tiene como fin encontrar las condiciones óptimas de crecimiento para películas delgadas crecidas por la técnica de epitaxia por haces moléculas. Se ha investigado como la temperatura de crecimiento influye en la calidad de las películas. El estudio abarca caracterizaciones estructurales para determinar la cristalinidad de las películas, ópticas para determinar que la energía de la banda prohibida y morfológicas que son síntoma de la calidad de crecimiento y un factor importante al momento de realizar heteroestructuras. Se han empleado técnicas no destructivas como espectroscopia de modulación, reflectividad, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de Raman, microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

1.1. Investigaciones previas

Síntesis de AlN

El nitruro de aluminio (AlN) fue sintetizado por primera vez en 1862 por F. Briegleb y A. Geuther al momento de hacer reaccionar aluminio fundido con gas de nitrógeno [11]. Después de la síntesis inicial, la investigación sobre AlN no avanzó significativamente durante las primeras décadas del siglo XX. La atención se centró en otros materiales. En 1956 por Kohn y asociados de la Oficina de Minas de los EE.UU encontraron incidentalmente pequeños cristales de nitruro de aluminio mientras trabajaban a altas temperaturas^[12] Acorde a M. T. Duffy^[13] (1978) las principales técnicas empleadas para el crecimiento de AlN en las décadas de los sesenta eran; pulverización catódica reactiva, la sublimación y el depósito químico en fase de vapor (CVD) siendo este último con diferencia el más empleado. K. M. Taylor y Camille Lenie (1960)^[12] probaron dos métodos para formar los cristales: (1) inducir recristalización de polvo de nitruro de aluminio en una atmosfera de nitrógeno y (2) vaporizar polvo metálico de aluminio en un ambiente de nitrógeno. En H.D. WITZKE^[14] (1962) generaron monocristales de AlN por sublimación haciendo reaccionar Al y N_2 donde se trabajó a la temperatura de 1400 hasta 2000°C. A.J. Shuskus et.al. (1973)^[15] reportaron la primera preparación de monocristales de AlN por ‘pulverización catódica’ con blancos en gas de amoníaco. A finales de los 80 e inicios de los 90 empezaron los primeros estudios de AlN a partir las técnicas de epitaxia de epitaxia de haces moleculares (MBE) y depósito químico en fase de vapor de metal organicos (MOCVD). Hoy en día, las técnicas más empleadas son^[16]; MBE, pulverización catódica (dc o rf), depósito por Láser Pulsado (PLD) y MOCVD. Recientemente se está empezando a emplear el depósito por capas atómicas (ALD).

Caracterización del AlN

La estructura de cristal del AlN fue reportado por primera vez por Heinrich Otto en el año 1924, el encontró que el AlN tiene una estructura Wurzita ($a = b \neq c$) teniendo un parámetro de red a está en el rango de 3.110 a 3.113Å y c tiene valores de 4.978 a 4.982 Å^[17]. Hoy en día los valores aceptados^[18] para los parametros de red son $a = b = 3,111\text{Å}$ y $c = 4,978\text{Å}$

El nitruro de aluminio es un material con una banda prohibida ultra ancha (UWBG) con un valor 6.2eV. Martin Feneberg et. al.^[19] han encontrado en bultos de alta calidad por fotoluminiscencia un valor a $T=300^{\circ}\text{K}$ de 6.015eV. Estudios de fotoluminiscencia a cerámicos de AlN, observaron dos amplias bandas en los espectros de la región UV-Luz visible. [20]. Trinkler L y Botter-Jensen realizaron estudios de fotoluminiscencia en polvos tamaño macro y nano [21] con el objetivo de investigar las características espectrales en función del tamaño de estos y compararlos con las cerámicas de AlN en orden de revelar procesos de luz inducida cuando se es reducido del tamaño macro a nano. Las observaciones que se tuvieron fue que para las cerámicas hay dos subbandas PL en 400 y 480nm, este último es predominante mayor en el caso del macro, que caen en el espectro UV-azul, el polvo macro comparte ambas bandas pero en el caso del nano solo aparece el del 480nm. Se llegó a la conclusión de que los defectos del oxígeno disminuyen rápidamente cuando el tamaño de los granos es reducido. Como se aumenta el área superficial respecto al volumen se cree que se debe a defectos *superficiales*.

Shuping Zhang et. al.^[22] han realizado caracterización estructural para bultos de AlN por medio de espectroscopia Raman. Los modos de Raman E_2 (bajo), E_2 (alto) y A_1 (LO) permitidos son visibles cerca de 247cm^{-1} , $656,1\text{cm}^{-1}$ y $888,7\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

En los depósitos de AlN por medio de la técnica de epitaxia de haces moleculares se tiene que dos de los parámetros más relevantes que impactan en la calidad del crecimiento es la proporción de flujos Al/N y la temperatura del sustrato; G. Koblmüller et. al.^[23] estudiaron el impacto de estos parámetros en la morfología de la superficie en películas delgadas. Encontraron tres regímenes de crecimiento, uno rico en N ($\text{Al/N}<1$) y dos regímenes ricos en Al ($\text{Al/N}>1$). Las películas del primer caso presentaron una superficie rugosa mientras que por otro lado, condiciones ricas en Al producen morfologías lisas sin embargo es posible la formación de gotas de Al cuando se tienen relaciones Al/N muy altas y bajas temperaturas. Se llegó a la conclusión que para lograr un crecimiento óptimo de AlN en el régimen intermedio, el flujo de Al se debe limitar a condiciones casi estequiométricas.

Cuando se utiliza Al a altas cantidades reactivas de nitrógeno, en la superficie del silicio se tiende a formar una capa de nitruro de silicio (SiN) amorfa, que deteriora las

capas epitaxiales. Una práctica [24, 25] para evitar la formación de SiN es mediante el depósito de monocapas (ML) de aluminio en la superficie del sustrato antes de que comience el crecimiento del AlN. X.Y. Liua , H.F. Lib[26] realizaron depósitos de hasta 10 monocapas de Al fueron depositadas sobre Si (111) antes del crecimiento de epitaxia para el GaN. Se encontró que el óptimo espesor del Al cambió con la temperatura de depósito. A altas temperaturas ($>640^{\circ}\text{C}$), el espesor de Al por encima de 1 ML y a bajas temperaturas ($< 450^{\circ}\text{C}$), el espesor de Al por debajo de 1 ML proporcionó las mejores capas epitaxiales de GaN.

1.2. Hipótesis

En el presente proyecto se tiene como hipótesis que por medio del empleo de técnicas caracterización ópticas, estructurales y morfológicas es posible encontrar los efectos en la calidad cristalina de los parámetros empleados en el crecimiento de AlN.

1.3. Objetivos generales y particulares

A continuación, se muestra el objetivo que tiene este trabajo por realizar. Luego se puntualizan los pasos llevados a cabo para poder realizarlo.

1.3.1. Generales

Se espera encontrar las condiciones óptimas de crecimiento de películas delgadas de AlN en sustratos de Si(111) utilizando la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE). Las muestras presentan una variación de temperatura de crecimiento (790°C-850°C), un parámetro que juega un rol importante en la calidad de este tipo de depósito. A través de los resultados obtenidos en estudios ópticos (espectroscopía de modulación y reflectancia), estructurales (difracción de rayos X y espectroscopía Raman) y morfológicos (microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido), se concluye cuáles son las mejores condiciones de depósito con el propósito de su futura aplicación en la fabricación de algún dispositivo optoelectrónico operando en el ultravioleta profundo.

1.3.2. Particulares

- Estimar el valor de la energía de banda prohibida (E_g). Este parámetro es importante ya que justifica que el dispositivo a crear opera en el ultravioleta.
- Obtener espectros de reflectancia en UV-visible. Por un lado es posible obtener los espesores de las películas y además nos permite corroborar los valores encontrados de E_g .
- Realizar estudios de difracción de rayos X. Con los picos de los difractogramas

podemos asegurar la estructura de las películas, obtener los valores de los parámetros de red y así hablar de su cristalinidad.

- Realizar mediciones de espectroscopia de Raman con láseres azul ($\sim 488\text{nm}$) y verde ($\sim 532\text{nm}$) y encontrar la ubicación de los modos de los fonones.
- Adquirir imágenes de la morfología presente en la superficie de las películas por microscopía de fuerza atómica y electrónico de barrido. La rugosidad es síntoma de la calidad de crecimiento y juega un rol importante en posteriores depósitos sobre las películas.

1.4. Estructura del documento

El presente trabajo consiste 4 capítulos, a continuación, se explica a detalle el contenido de cada uno de ellos.

- **Capítulo 1 – Introducción**

El capítulo 1 engloba, además de una breve introducción, los objetivos que se buscan lograr, la justificación y motivación que produjeron realizar esta investigación, se tiene un resumen de los antecedentes por tener una relación al presente trabajo y por último la estructura del documento.

- **Capítulo 2 – Teoría** En el capítulo 2 está dividido en dos partes, en la primera parte se manejan conceptos relacionados con el crecimiento de películas delgadas y luego muestra el modelamiento de un sólido cristalino. Con este planteamiento de modelos y conceptos se da contexto y sentido a los valores de las cantidades obtenidas en las mediciones.

- **Capítulo 3 - Arreglo Experimental** La descripción de las técnicas utilizadas se encuentra en el capítulo 3, además de los instrumentos que fueron necesarios para la realización de dichos experimentos.

- **Capítulo 4 - Resultados y Conclusiones** Se presentan los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones y se tiene una breve discusión de los mismos, observaciones puntuales y se habla del futuro trabajo a realizar.

Capítulo 2

Marco Teórico

Las siguientes secciones abarcan una breve exposición de puntos claves teóricos para 1) una introducción al crecimiento de películas delgadas, 2) mostrar el principio de funcionamiento de los arreglos experimentales empleados donde en el siguiente capítulo se muestra más a detalle su composición y 3) presentar modelos que describan el material bajo estudio (AlN).

En la primera parte del siguiente texto tenemos un breve resumen del tema de películas delgadas (definición e importancia), una mención de diferentes técnicas que se pueden aplicar y un enfoque en los crecimientos de evaporación de naturaleza del MBE. Luego se plantea el modelo de un cristal para describir un sólido y las implicaciones que tiene esto en el comportamiento de los electrones que lo conforman llevando a la formación de bandas de energía, un modelo que explica las propiedades ópticas de los materiales y además se describe la interacción de un haz de luz con un material en donde se mencionan algunos fenómenos asociados a los resultados buscados y obtenidos. Finalmente se habla del material a estudiar en función de los puntos mencionados anteriormente.

2.1. Películas delgadas

Hoy en día las películas delgadas tienen importantes aplicaciones en el mundo tecnológico gracias a sus propiedades que surgen por sus dimensiones y además de la estructura de sus elementos. Una película delgada es definida^[27] como una capa delgada sólida (por lo general menores a $1\mu\text{m}$) la cual cubre algún otro material que sirve de plataforma para su crecimiento que se llama sustrato y además el depósito de elementos (átomos, moléculas o iones) que la conforman es de manera controlada y ordenada desde el inicio del proceso. Hay que puntualizar que las propiedades que exhiben estos materiales no surgen de su espesor (pero sí que se manifiestan por este último) sino del proceso en que los átomos se enlazan para formar capas continuas.

Las consecuencias de poseer un espesor pequeño es que surgen mecanismos de interferencia óptica en las interfaces del material, aumenta la resistividad, el efecto túnel se presenta a través de capas aislantes entre otras características. La manera y escala de estas propiedades depende como ya se mencionó de la manera de llegada de los átomos y como se terminan incorporando que a su vez depende de la técnica empleada para el crecimiento. Las técnicas de crecimiento podemos dividir las de la siguiente manera [28]

1. **Depósito físico.** Describe un conjunto de técnicas de depósito de vacío donde no hay procesos químicos. Se caracteriza porque un material va de la fase condensada a vapor y luego de vuelta a una película delgada en fase condensada. Las técnicas más comunes son pulverización catódica y evaporación.

a) **Evaporación vacío.** Este tipo de técnicas operan a presiones bajas, es decir, a alto vacío (HV) (10^{-3} Torr \rightarrow 10^{-9} Torr). La excepción son los sistemas de epitaxia por haces moleculares (MBE), que llegan a operar a presiones aún más bajas, del orden de 10^{-11} Torr, lo que se conoce como ultra vacío (HUV).

b) **Pulverización catódica.** Esta técnica crece películas delgadas mediante el bombardeo de iones energéticos a un cuerpo llamado "blanco", produciendo la evaporación de sus átomos.

2. **Depósito química** Los métodos químicos en la generación de películas delgadas

se basan en uno de dos mecanismos: por un lado, se utiliza una fuente eléctrica; y por otro, se utilizan reacciones químicas dentro de un ambiente de vacío.

- a) Depósito vapor químico (CVD). El depósito químico de vapor es una técnica donde, a partir de un compuesto volátil, se reacciona con otras especies de gas para producir el material a usarse en el sustrato. No es necesario operar en vacío.
- b) Depósito electroquímico. El electrodepósito se refiere a métodos en los que a la solución se le hace pasar una corriente eléctrica; así, la película, por lo general un metal o un óxido, es depositada sobre alguno de los electrodos dentro de la solución.

2.1.1. Crecimiento epitaxial

La etimología de la palabra epitaxia tiene su origen en el griego con las palabras *epi* y *taxis* que significan *encima* y *de manera ordenada* respectivamente, en el contexto de ciencia de materiales se refiere a una clase de crecimiento donde las capas del material a depositar están orientadas en cierta dirección respecto al sustrato, el cual posee una gran cristalinidad. En la práctica uno suele decir que la estructura que se está creciendo copia la geometría de la capa última del sustrato o la última capa ya depositada. Por tanto, una característica importante antes de crecer es considerar que las dimensiones del sustrato sean lo más cercanas a la estructura por crecer ya que de existir una importante diferencia se darán defectos a lo largo del crecimiento, como vacantes, átomos intersticiales o impurezas. La diferencia entre los parámetros de red entre el sustrato (a_S) y el material a depositar (a_D) produce una deformación definida por la siguiente relación

$$\epsilon = \frac{a_S - a_D}{a_D} \quad (2.1)$$

Se han desarrollado distintas técnicas para crecer películas por epitaxia; epitaxia en fase de vapor (VPE), epitaxia en fase líquida (LPE) y también epitaxia por haces moleculares (MBE) la técnica empleada en este trabajo se hablará más a detalle en la

siguiente sección. Este modo de crecimiento produce estructuras de alta calidad por lo que algunas se utilizan en la industria de semiconductores.

Dependiendo de las condiciones de crecimiento tenemos que los crecimientos pueden darse en los 3 siguientes mecanismos: modo capa por capa, crecimientos por islas (Volmer-Weber) y por último una mezcla de los dos primeros donde inicialmente es capa por capa, pero luego da lugar a la formación de islas. Si la deformación se mantiene mínima ($\epsilon < 2\%$) tenemos el crecimiento se da capa por capa, pero a medida que vaya aumentando se puede dar alguno de los otros mecanismos en función de que tan grande sea ϵ .

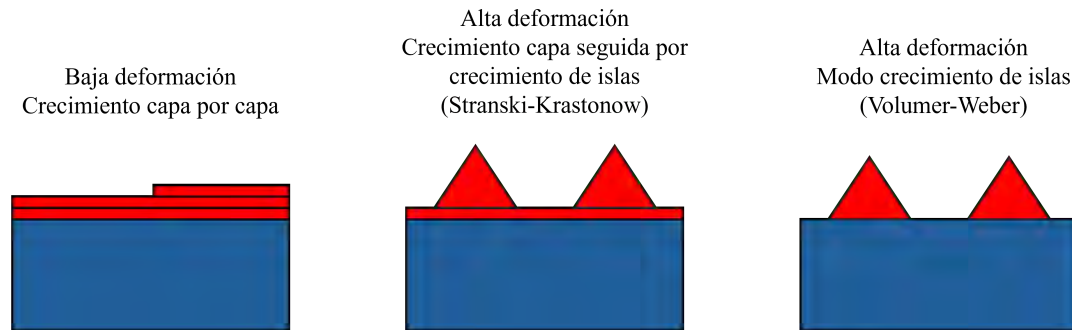


Figura 2.1: Modos de crecimiento. El modo por capas suceden a bajo deformación $\epsilon < 2\%$, mientras que los otros dos mecanismos se dan cuando ϵ sea mayor.

Al existir una deformación ϵ se produce una tensión en las capas de crecimiento y a medida que se van aumentando las capas la energía asociada a la tensión también va aumentando hasta que la energía sea mayor que la energía de enlace químico por lo que será más favorable que se generen dislocaciones. Es difícil determinar en qué momento se empezarán a formar las dislocaciones, ya que depende de parámetros de condiciones de crecimiento y la cinética sin embargo podemos asumir inocentemente que a partir de cierta altura crítica (h_c) se empezarán a formar las dislocaciones. Existen varios modelos que presuponen ciertas condiciones, de manera simple podemos tomar como primera aproximación que h_c viene dada por la siguiente ecuación

$$h_c \approx \frac{a_S}{2|\epsilon|} \quad (2.2)$$

Sustratos

Una de las dificultades a superar en el crecimiento de nitruros del grupo III-V es

Compuesto	Estructura	Parámetros de red (nm)	Parámetro de red hexagonal	Diferencia (%) atómica (nm)	Ref
GaN	HCP	0.3189 / 0.5185	0.3189	-2.4145	[30]
ZnO	HCP	0.3249 / 0.5206	0.3249	-4.2167	[31]
6H-SiC	HCP	0.3077 / 1.511	0.3077	1.137	[32]
Zafiro	HCP	0.4765/1.298	0.4765	-34.69	[30]
			0.2747	13.287	[33][34]
Si	FCC	0.5431	0.384	-18.958	[33]
LiAlO ₂	Tetragonal	0.5169 /0.6267	0.3186	-2.323	[35][36]

Cuadro 2.1: Ejemplos de sustratos empleados para el crecimiento de estructuras basadas en AlN en fase hexagonal

obtener películas de gran calidad debido a la falta de sustratos que posean parámetros de red y térmicos similares a ellos. El rol de un sustrato en un crecimiento de epitaxia es similar al de los cimientos en un edificio, por lo que la elección de este es importante. En el crecimiento de películas delgadas, donde existe una incompatibilidad entre las estructuras cristalinas, se generan dislocaciones de tornillo simultáneamente con dislocaciones por desajuste. El desempeño de los dispositivos electrónicos se ve afectado por la presencia de estos defectos.

Existen diversos materiales que pueden funcionar como plataforma para el crecimiento de los nitruros; SiC (carburo de silicio), Si (silicio), Al_2O_3 (óxido de aluminio o zafiro), ZnO (óxido de zinc), LiGaO₂ entre otros. Los mejores resultados se han obtenido a partir de SiC y zafiro, desafortunadamente son materiales caros para su uso en la industria a gran escala. En el cuadro 2,1 se pueden observar una serie de posibles candidatos como sustrato acompañado del porcentaje de diferencia entre las redes, una observación importante es el porcentaje tan alto que tiene el silicio de incompatibilidad con el AlN. Es sabido que AlN crecido sobre sustratos de zafiro y SiC contienen altas densidades de dislocaciones; alrededor de $10^{10} cm^{-2}$ [29]

2.1.2. Deformación-Estrés

Cuando un sólido sufre de una deformación, el arreglo de átomos que lo conforma es modificado y el sistema deja de estar en equilibrio. Así, surgen fuerzas internas que quieren regresar al sistema a su estado original, estas fuerzas internas se conocen como estrés. El tensor de elasticidad conecta las deformaciones de un material con el estrés. En el escenario en que las deformaciones son pequeñas y el límite elástico no es alcanzado, la ley de Hooke es utilizada para describir la relación deformación-estrés, esto queda expresado como

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.3)$$

Utilizando la notación de Voigt: $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, $yz = zy \rightarrow 4$, $zx, xz = 5$ y $xy = yx \rightarrow 6$, podemos representar como un matriz 6×6 el tensor de elasticidad. Además, los elementos independientes del tensor C_{ijkl} pueden reducirse en función de la simetría del cuerpo. En el caso de la estructura wurtzita^[37] el tensor C_{ijkl} viene dado

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Con $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. Resulta que la dureza del AlN en la estructura wurtzita es isotrópico en el plano hexagonal, así la deformación cuando el crecimiento es en la dirección c causado por incompatibilidad del parámetro de red y térmico es a lo largo del plano. Por lo tanto cuando hay una falta de fuerza en la dirección de crecimiento y como el material se relaja de manera libre en esta dirección, se tiene que $\epsilon_1 = \epsilon_2$, lo que también implica que $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_a$ y $\sigma_3 = \sigma_c = 0$. Un homogéneo estrés biaxial es descrito como lo anterior, $\sigma_a \neq 0$ y $\sigma_c = 0$. Los elementos de la diagonal del tensor estrés^[38] vienen dados como

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= (C_{11} + C_{12})\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{zz} \\ \sigma_{zz} &= 2C_{13}\epsilon_{xx} + C_{33}\epsilon_{zz}\end{aligned}\tag{2.5}$$

Las deformaciones ϵ_a y ϵ_c están relacionadas a partir del coeficiente de relajación biaxial, R_B , como

$$\epsilon_c = -R_B\epsilon_a = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\epsilon_a\tag{2.6}$$

Juntando las ultimas dos ecuaciones llegamos a la relación del estrés-deformación a lo largo del eje c

$$\sigma_a = -\frac{Y}{R_B}\epsilon_c = -\frac{C_{33}}{2C_{13}}\left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}}\right)\tag{2.7}$$

donde Y es el módulo biaxial.

2.1.3. Técnicas por evaporación (MBE)

Las técnicas de evaporación consisten básicamente de cámaras (una o más) que se encuentran dentro de un vacío evacuado por bombas y además poseen fuentes de evaporación. Para un crecimiento de calidad en estas técnicas el parámetro más importante es el vacío, i.e. la presión en la cámara de crecimiento.

Los dos parámetros que caracterizan al vacío son 1) el camino medio libre (λ) del haz de átomos y la presión parcial (p_r) en la cámara. Estas dos cantidades están asociadas de manera que si aumenta la presión p_r se debe asegurar que λ sea menor a la distancia de las fuentes de evaporación (d) a la superficie del sustrato. Por lo general, en la mayoría de los sistemas MBE L suele ser menor a 20cm, en el caso particular del equipo utilizado en este estudio $d \sim 15cm$. Las suposiciones ordinarias de la teoría cinética de gases de un gas ideal nos permiten definir a λ como la distancia media recorrida por las moléculas entre colisiones consecutivas, explícitamente

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi nd^2}\tag{2.8}$$

En donde d es el diámetro molecular y n es la concentración del gas de moléculas. Por otro lado, podemos relacionar la presión p_r y la temperatura T a partir de la siguiente expresión

$$n = \frac{p}{k_B T} \quad (2.9)$$

En donde k_B es la constante de Boltzmann ($\approx 1,381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$). Como se mencionó previamente el sistema MBE opera en el ultravacío, el motivo de ello es para garantizar que los elementos contaminantes en la cámara no sean adsorbidos en la superficie de la película. A continuación presentamos una aproximación simple del comportamiento de los átomos a partir de los parámetros mencionados donde surge esta necesidad del vacío. Partiendo que el haz de átomos y el gas residual forman una mezcla de gases tenemos que λ viene dado como

$$\lambda_h^{-1} = \sqrt{2\pi n_h d_h^2} + \pi n_r d_{hr}^2 \sqrt{1 + v_r^2/v_h^2} \quad (2.10)$$

Con

$$d_{hr} = \frac{d_h + d_r}{2} \quad (2.11)$$

Donde los subíndices h y r se refieren al haz y gas residual respectivamente mientras que v, n, d a la velocidad, concentración y diámetro de las moléculas de dicho subíndice. Por lo general v_r es mucho menor que v_h . Así

$$n_r = \frac{\lambda_h^{-1} - \sqrt{2\pi n_h d_h^2}}{\pi d_{hr}^2} \quad (2.12)$$

Y juntando 2,9 con la ecuación anterior tenemos una expresión para la presión del gas residual.

$$p_r = k_B T \frac{\lambda_h^{-1} - \sqrt{2\pi n_h d_h^2}}{\pi d_{hr}^2} \quad (2.13)$$

Dentro de la literatura tenemos que para el crecimiento de GaAs^[39], los parámetros en la ecuación anterior 2,13 lleva a tener presiones en el orden $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$. Sin embargo, además se debe considerar el escenario donde las partículas en la cámara se impregnen

nuevamente a la superficie. Para que se cumpla la condición anterior se implica que la presión relativa calculada anteriormente sea multiplicada por un factor extra. Uno puede llegar^[39] a que la presión residual necesaria es del orden del 10^{-11} Torr.

Hay que agregar que durante un crecimiento la presión aumenta debido el incremento de temperatura de las celdas. En un crecimiento con la celda del As abierta la presión puede llegar hasta presiones del orden de 10^{-6} Torr.

Celdas de efusión de Knudsen ideal

Los haces de átomos empleados en los sistemas MBE son generados por celdas de efusión tipo Knudsen. La efusión^[40] es el proceso de expulsión de un gas de un contenedor a través de un agujero pequeño, idealmente sin espesor. La ley de Graham describe el comportamiento de la tasa de efusión que es proporcional al inverso de la masa molar. En cambio, una celda de efusión de Knudsen es un confinamiento isotérmico con un pequeño agujero a comparación de las dimensiones del cuerpo que encierra al gas que posee una presión de equilibrio (p_e). Idealmente el orificio es tan poco grueso que los átomos al escapar por el no sufren de dispersión. La ecuación de Knudsen^{2,14}, relaciona el flujo de efusión Φ , el número de átomos (ΔN) escapando de un área A por un intervalo Δt , con la diferencia de presiones p_e y la presión de la cámara del MBE (p_c) y la temperatura del gas T :

$$\Phi = \frac{\Delta N}{A\Delta t} = \frac{dN}{Adt} = (p_{eq} - p_v) \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = 3,51^{22} \times \frac{p_e}{\sqrt{MT}} \quad (2.14)$$

donde sustituimos los valores tanto del número de Avogadro y la contante de Boltzmann. M es el peso molar. Como la presión dentro de la cámara de crecimiento está en un ultra vacío en realidad se ha prescindido de p_v en la última relación. Las dimensiones de 2,14 son [$m^{-2}s^{-1}$].

Knudsen^[41] expuso que el flujo angular de un material evaporándose de un crisol con un área A es

$$\frac{d^2\Phi}{dt d\sigma} = 1,12 \times 10^{22} A \frac{p_e}{\sqrt{MT}} \frac{\cos \theta \cos \phi}{L^2} \quad (2.15)$$

Así mismo en el caso de que la celda está por debajo del sustrato, el número de moléculas adsorbidas en el sustrato puede ser escrita en función del coeficiente de pegado (S):

$$\frac{d^2\Phi}{dt d\sigma} = 1,12 \times 10^{22} A \frac{p_e}{\sqrt{MT}} \frac{S}{L^2} \quad (2.16)$$

El principal problema de la técnica de Knudsen es que sólo se puede aproximar una celda ideal con un orificio de paredes infinitamente delgadas que produzca un flujo molecular libre. En la práctica, se deben utilizar orificios de espesor finito además de que las relaciones obtenidas están bajo el supuesto de que L sea mucho menor a λ , esto implica también que como el orificio al tener un diámetro d se debe cumplir también que

$$\frac{\lambda}{D} \gg 1 \quad (2.17)$$

Esta cantidad se conoce como número de Knudsen. Hay trabajos concluyen que para los supuestos sean validos el número de Knudsen deben ser mayor a 20^[42].

2.2. Cristal: Modelo de un semiconductor

Cualquier sólido está conformado por la unión de muchos átomos, por el orden del número de Avogadro (N_A) $\sim 10^{23}$ átomos por cm^3 , que interactúan entre ellos, por lo que describir el comportamiento del conjunto resulta una tarea más que difícil. Así tenemos la existencia de modelos que ayudan a superar estas dificultades a partir de ciertos supuestos y simplificaciones. Asumiremos que el arreglo de partículas que conforma a un sólido es ordenado de tal manera que es posible construirlo en su totalidad con un *molde* mínimo que es capaz de llenar todo el espacio sin superponerse. Un material con esta estructura se conoce como *crystal*.

Un cristal es el resultado de la composición de una estructura cristalina y una base. Una estructura cristalina es un conjunto de puntos que llenan el espacio en donde todos los puntos son generados a partir de la relación: $\mathbf{R} = \mathbf{a}_1 m_1 + \mathbf{a}_2 m_2 + \mathbf{a}_3 m_3$ donde $\{\mathbf{a}_i\}$ son vectores dados y $\{m_i\}$ son números enteros. En el espacio existen 14 estructuras cristalinas que se conocen como formas de Bravais. Una base o *motif* es un conjunto de vectores que representan a los átomos o elementos molde del material y están asociados cada punto de la estructura cristalina. Una consecuencia importante que satisfacen los puntos de una estructura cristalina es que el vecindario es el mismo para todos, así es indistinguible un punto de otro. En la figura de abajo se tiene una representación gráfica de un cristal compuesto por una estructura cristalina más una base.

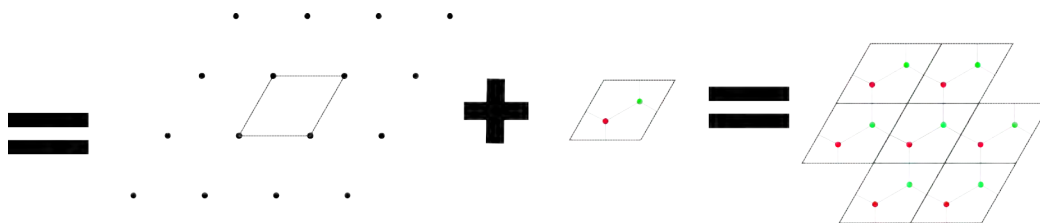


Figura 2.2: Cristal panel de abeja (*Honeycomb* en inglés) obtenido a partir de la combinación de una base con dos elementos y una estructura cristalina triangular.

2.2.1. Espacio Reciproco

Además del concepto de cristal que es una representación del mundo real, es útil trabajar también con su espacio recíproco o también conocido espacio de momentos. Matemáticamente el espacio recíproco es la aplicación de la transformada de Fourier a este espacio real. Físicamente representa los vectores de onda de ondas planas dentro del cristal (electrones). El espacio recíproco también es una estructura cristalina, por sus elementos también son generados por una combinación lineal de vectores $\{b_i\}$ por números enteros, i.e. $\vec{G} = \vec{b}_1 m_1 + \vec{b}_2 m_2 + \vec{b}_3 m_3$, donde $\{m_i\}$ son números enteros. Los vectores del espacio recíproco y del espacio real están relacionados de la siguiente manera

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot |\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot |\vec{a}_3 \times \vec{a}_1|}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.18)$$

Una importante representación de este espacio son las gráficas de energía momento. Donde representamos las energías de los electrones en función del vector \mathbf{k} , como se observa en la figura^{2,3}, la forma de esta gráfica se explicará mas adelante.

Fonones

El vector \mathbf{k} se conoce como momento cristalino, sin embargo, no representa el momento clásico, las unidades de \mathbf{k} son $1/\text{distancia}$ mientras que las del momento lineal son $\text{masa} \times \text{distancia}/\text{tiempo}$. Sin embargo, al momento de analizar cómo se comporta un electrón ante la red cristalina, que se representa como un potencial periódico, uno llega a una ecuación similar a la segunda ley de Newton y donde uno tiene el momento \mathbf{p} uno tiene en su lugar $\hbar\mathbf{k}$, por lo que \mathbf{k} es un momento que representa un electrón efectivo libre dentro de un cristal.

Los átomos del cristal al estar unidos por fuerzas de enlace a otros átomos al perturbarlos provocando un ligero desplazamiento, surgen vibraciones en la red cristalina. Al realizar la correspondencia cuántica de lo que uno espera de manera clásica, en donde uno se tiene modos normales de vibración de frecuencia ω , en cuántica uno se encuentra con eigenestados de energía $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ (una dimensión). Cuando $n = 0$ tenemos el estado base y para $n > 0$ tenemos estados excitados. Cada excitación es conocido como fonón, i.e. una cuantización de vibraciones por lo que posee energía y momento cristalino.

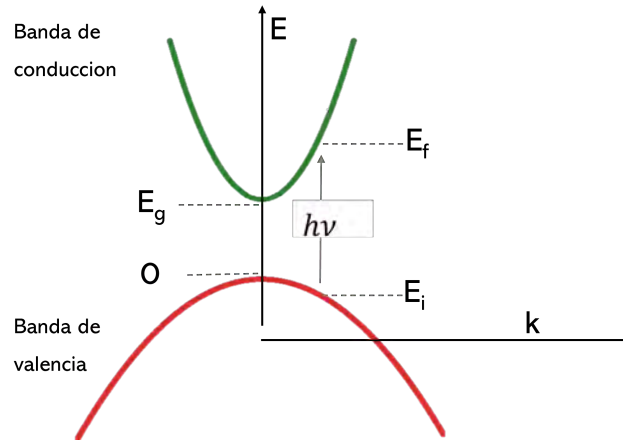


Figura 2.3: Se puede visualizar la transición de banda de permitidas directas. Una recombinación de portadores de carga.

Los fonones suelen ser tratados como partículas (en realidad son cuasipartículas) en estas escalas y son descritas por el factor de ocupación Bose-Einstein (n_B):

$$n_B = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.19)$$

2.3. Estructura de Bandas electrónicas

La estructura de las bandas electrónicas es la descripción de los niveles de energía de los electrones en el material. La importancia de estudiar y describir estas bandas radica en que los electrones participan en los procesos ópticos y térmicos que dan a lugar importantes propiedades de los materiales que forman parte. Hablar de teoría de bandas es hablar, en general, de la relación de dispersión electrónica i.e. cómo se comporta la energía para los electrones dentro del material en función del vector cristalino.

Los electrones de un átomo aislado poseen niveles de energía discretos y ocupan orbitales atómicos sin embargo al momento de acercar N átomos ($N \sim N_A$) los orbitales atómicos se superponen y los niveles de los electrones se separan en $2N$ niveles; por un lado, el principio de exclusión de Pauli y el factor 2 por el spin. La diferencia de energía que hay entre estos subniveles es tan pequeña que es aceptable que estos niveles formen una banda continua de energía. Esta descripción es por lo general correcta para los electrones de los últimos niveles que son los que participan en los enlaces. Sin

embargo, entre estas bandas de energía surgen separaciones entre ellas, llamadas bandas prohibidas que representan niveles de energía prohibida para los electrones.

Muchas propiedades (ópticas, eléctricas) de los materiales se debe en gran medida al valor de esta separación de energía y así también se puede definir si un material es conductor, aislante o semiconductor en términos de esta banda energética. Lo descrito anteriormente se puede visualizar en la siguiente figura^{2,4}.

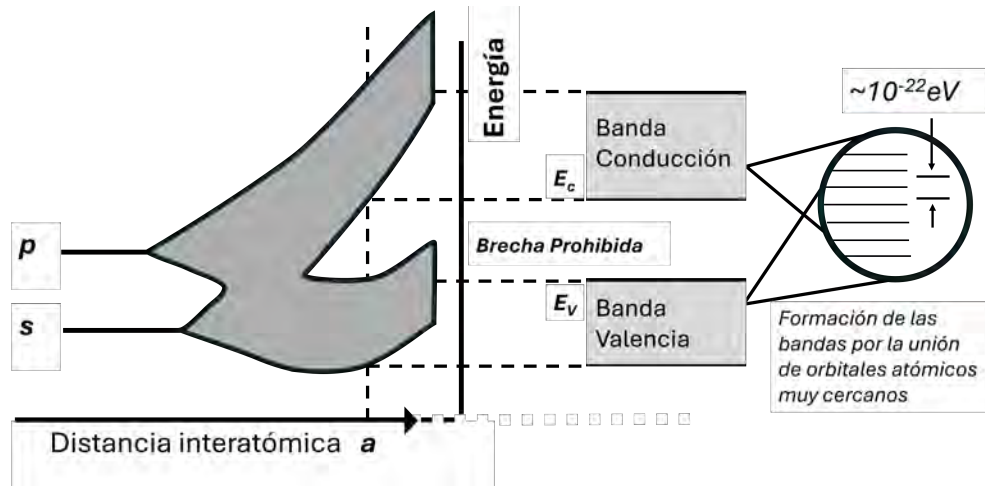


Figura 2.4: Formación de las bandas de energía a partir de la separación de los orbitales atómicos s y p a $2N$ niveles de energía muy que son considerados continuos.

2.3.1. Semiconductor

Estas bandas se van *llenando* por los electrones del material de menor a mayor a energía. Cuando $T = 0$ tenemos que el llenado de las bandas se realiza sin dejar huecos en ellas, así se presentan dos escenarios, uno es en donde la última banda de energía es parcialmente llenada y en el otro se llena en su totalidad, como se muestra en la siguiente figura 2,5.

La última banda que está llena de electrones se llama banda de valencia y la banda superior se conoce como banda de conducción que puede estar vacía o no, la separación de energía es lo que se conoce como brecha de energía (E_g).

Tenemos el principio que los electrones de una banda llena no pueden participar en una corriente eléctrica. Con esta imagen se entiende porque un llamamos a un

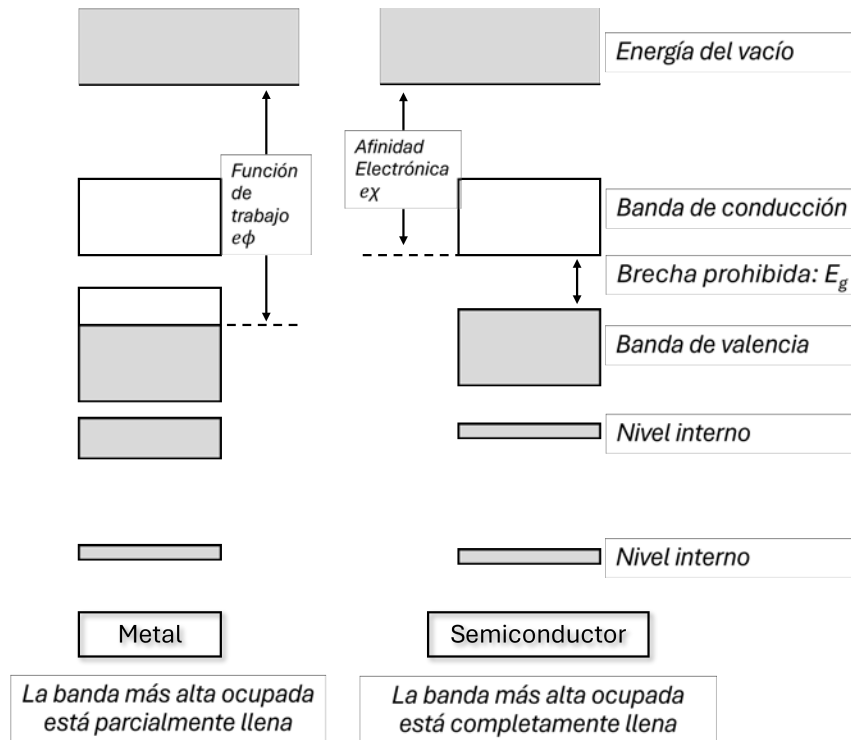


Figura 2.5: Llenado de bandas de energía a $T = 0$.

conductor un material que tenga parcialmente llena su banda de conducción y en el caso de estar vacía se conoce como aislante. A medida que aumenta la temperatura electrones de la banda de valencia adquieren energía suficiente ($\approx E_g$) para brincar a la banda de conducción. Un material semiconductor tiene poca conductividad a temperatura ambiente sin embargo puede aumentar por ordenes de magnitud. En la literatura uno puede encontrar que definan un material semiconductor como aquel que tiene el E_g entre 0.7eV y 4eV. Como en cualquier semiconductor, la calidad y los esfuerzos de las películas pueden alterar los resultados.

2.4. Efectos de la luz en un material

La luz al hacerse incidir a un material le ocurren varios procesos que se puede agrupar en los siguientes 3; primero parte de la luz es rebotada hacia fuera de la superficie (reflexión), los fotones remanentes pueden o bien escapar del material (transmisión) o ser asimilados por los elementos que conforman el sólido (absorción). En los siguientes

párrafos se presentan las características necesarias para este trabajo.

2.4.1. Reflexión

El comportamiento de la luz es descrita por las ecuaciones de electromagnetismo de Maxwell. Al analizar las condiciones de frontera para el campo eléctrico y magnético incidente a una superficie que separa materiales isotópicos con diferentes coeficientes de refracción ¹ observa que la función de onda que representa al haz se parte en divide en 2 dando la reflexión y la propagación donde la intensidad de estos está en función de una serie de parámetros.

Coefficiente de refracción

Al hacer incidir luz a la superficie del material, parte de la potencia de ella es dividida en dos; una es reflejada y la otra es propagada a través del material. Esta razón se expresa a partir del coeficiente de refracción, o reflexión, denominado R . Se puede expresar esta cantidad también en función de los coeficientes de Fresnel. En el escenario, cuando el haz se hace incidir de manera normal a la superficie de un sólido, R queda expresado como.

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.20)$$

Donde k es el coeficiente de extinción y n es el índice de refracción del material.

Efectos de interferencia

Cuando la luz se propaga a través de dos materiales que tienen diferentes coeficientes de refracción, en la interfaz entre ellos parte de la luz es reflejada y por superposición surgen efectos de interferencia constructiva y destructiva. Analizando la ecuación de onda plana que describe una onda electromagnética

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.21)$$

se tiene que al propagarse a través del material su fase va variando. En el caso de

¹Es igual en todas partes, este modelo sirve como primera aproximacion y es facil ver el motivo de la existencia de estos fenomenos.

que el haz es normal a la superficie de la película con espesor L , se tiene que la fase de la onda está expresado como

$$\theta = \frac{n}{c}\omega l = 2\pi\frac{n}{\lambda}l \quad (2.22)$$

Interferencia constructiva surge cuando se cumple que:

$$l = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (2.23)$$

e interferencia destructiva:

$$l = \frac{(2m+1)\lambda}{4n} \quad (2.24)$$

donde m es un entero.

Así es posible obtener un estimación del espesor de la película al evaluar los espectros de refracción a partir de la distancia entre dos máximos o mínimos $\lambda_{1,2}$ y el índice de refracción

$$l = \frac{\cos\theta}{n\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)} \quad (2.25)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia. La descripción del caso general está dado por las matrices de Fresnel^[43].

Perturbación por campo eléctrico

Cuando se aplica un campo eléctrico externo (\mathbf{E}_p) a un material se modifica su función dialéctica (ϵ). Así obtuvimos una nueva función dialéctica $\epsilon_p(\mathbf{E}_p)$, podemos expresar el cambio de la función $\Delta\epsilon = \epsilon_p(\mathbf{E}_p) - \epsilon$.

Cuando el campo eléctrico \mathbf{E}_p no posee la periodicidad de la estructura cristalina tenemos que se rompe la simetría traslacional, los electrones por tanto son acelerados en la dirección del campo. Este rompimiento tiene efectos importantes.

Como se observó, en un cristal se forman bandas de energía en los límites de la zona de Brillouin y por tanto se permiten absorciones de fotones dando transiciones de energía para los electrones. Estas transiciones son verticales en general.

Al momento de aplicar un campo eléctrico externo el hamiltoniano del sistema, H , es la suma del no perturbado, $H_0 = K + V(\mathbf{r})$ y la perturbación, $H_p = e\mathbf{E}_p \cdot \mathbf{r}$, el número k deja de ser un *número cuántico* por lo que las funciones de Bloch de mezclan y las transiciones dejan de ser verticales. Si la perturbación es débil solamente se mezclarán funciones próximas a la transición original.

La función dieléctrica es modificada dando un cambio $\Delta\epsilon$ complejo que ha sido aproximada a derivadas de alto orden de la no perturbada.

$$\Delta\epsilon^{ij}(\mathbf{E}_p, \Gamma, E) \simeq \frac{e^2 \hbar^2 \mathbf{E}_p^k \mathbf{E}_p^l}{24E^2} (\mu^{-1})^{kl} \frac{\partial^3}{\partial E^3} (E^2 \epsilon^{ij}(\Gamma, E)) \quad (2.26)$$

2.4.2. Transmisión

La transmisión de la luz es una propiedad del material que permite el paso de los fotones a través de él. El coeficiente de transmisión, T , es una cantidad que representa la eficiencia de este proceso. Está definido como la razón entre la potencia del haz que se transmite entre el haz incidente.

Antes del descubrimiento de la mecánica cuántica ya se tenía conocimiento de fenómenos de difracción de los materiales. Cuando una onda llega (incidente) a un material interacciona con el material, esta interacción la podemos modelar a partir de un potencial periódico que cubre a las partículas del sistema, por tanto, acorde a la Regla de Oro de Fermi, la tasa de transición $\Gamma(\vec{k}, \vec{k}')$ por unidad de tiempo para que se disperse del estado \vec{k} al \vec{k}' , la cual viene dado por

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \quad (2.27)$$

Asumiendo que el potencial del cristal en cuestión sea periódico el termino en brackets se puede escribir como el siguiente producto

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[\int_{\text{celda}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right] \quad (2.28)$$

El segundo termino se conoce como *factor de estructura* y está relacionado con la intensidad de dispersión I del plano (hkl) satisfaciendo $(I_{hjk} \propto |S_{hkl}|^2)$.

El primer término en corchetes es 0 a menos \mathbf{k} y \mathbf{k}' satisfagan la condición de Laue, es decir que el vector diferencia entre ellos pertenece a la red recíproca de latencia ($\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$), que conlleva a la conservación del momento cristalino. La condición de Laue es equivalente a la formulación de difracción de Bragg.

En otras palabras, cuando los haces de luz difractados en general tienen diferentes fases, esto se debe a que cada haz tuvo un camino óptico distinto y las distancias son distintas por lo quedan 'desincronizados'. Al superponerse va haber interferencias, algunas constructivas y destructivas, y solo aquellos haces que este en fase con el haz incidente inicial sobreviven, el resto queda eliminado. De la figura 2,6 podemos observar un análisis en dos dimensiones de las condiciones que debe cumplir un haz en fase. Los trazos de camino óptico **A** y **B** deben ser un múltiplo de la longitud de onda del haz inicial, λ , para que así las ondas sean equivalentes, también es posible observar que esta distancia se puede escribir en términos del ángulo de incidencia y la distancia que separa los planos de átomos, dándonos la famosa formulación de Bragg 2,29.

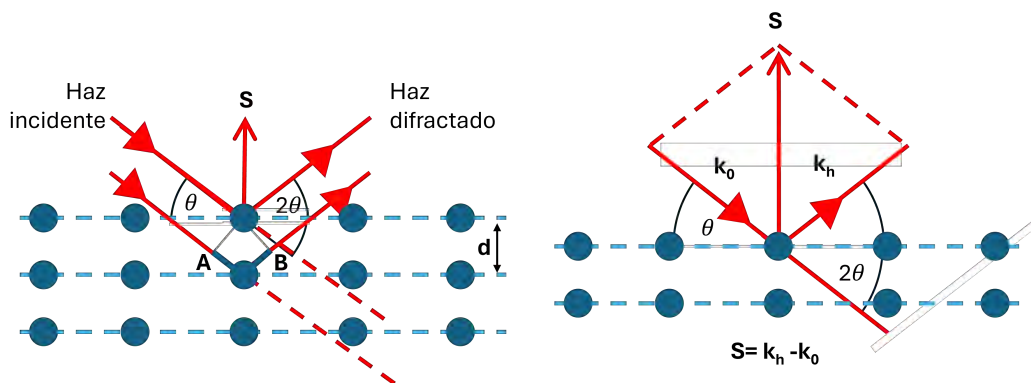


Figura 2.6: Representación gráfica de la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.29)$$

En nuestro análisis esta la suposición que λ es igual o menor a la distancia entre los planos esto está justificado por las ecuaciones de Laue donde soluciones para θ están prohibidas para $\lambda > d$.

De tener una pantalla se observarían líneas horizontales producto de la llegada de los haces difractados que cumplen con la formulación de Bragg. La generalización en 3

dimensiones se muestra en la figura 2,7 en donde los planos forman líneas verticales, horizontales y círculos, donde estos últimos son la proyección de conos, en los puntos donde coincidan estas curvas tendremos interferencia constructiva y será posible detectar fotones difractados, queda claro de la imagen que no cualquier ángulo de incidencia permitirá construcciones.

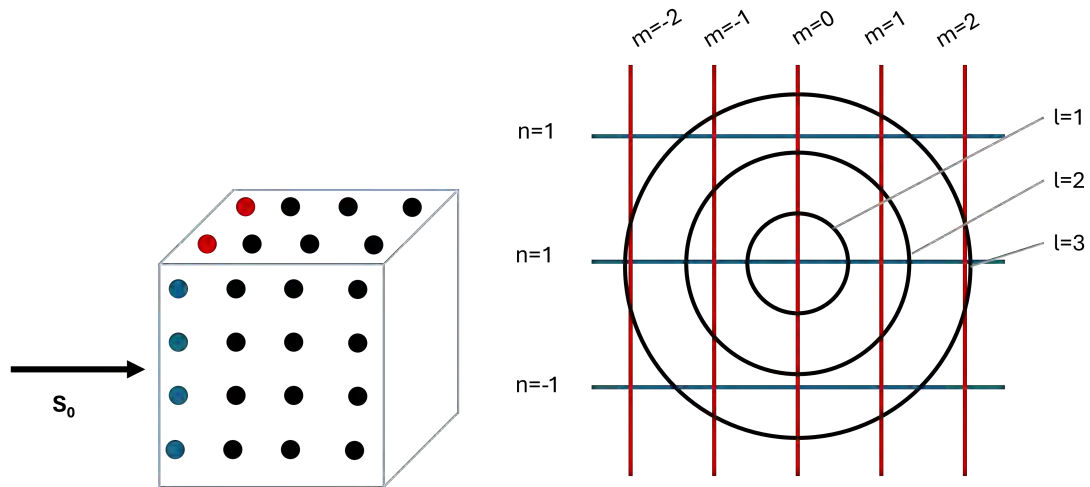


Figura 2.7: Difracción en 3 dimensiones

Dispersión de la luz por moléculas

Cuando luz monocromática no absorbente es transmitida a través de un material sin ninguna perturbación sin embargo existe la posibilidad que fotones del haz se dispersen por las moléculas en el arreglo. Cuando la colisión del fotón es de tipo elástica la energía del fotón dispersado e incidente es la misma, i.e. la frecuencia del fotón incidente ν_i es la misma del disperso ν_d . Gran parte del número de colisiones son de esta naturaleza. Esta dispersión se conoce como Rayleigh. La intensidad del número de fotones disperso es proporcional ν^4 ². Sin embargo, en otras ocasiones la colisión es inelástica y el fotón no tiene la misma frecuencia que la de entrada, esta es la señal de Raman.

Efecto Raman

Sir C. V. Raman en 1928 realizó una serie de experimentos llegando a la conclusión

²de hecho esta es la razón más aceptada porque el cielo sea azul. La luz blanca del sol es dispersa y ya que la frecuencia del color azul es mayor

de que cuando luz monocromática de frecuencia ν_0 es empleada, en el espectro de luz dispersada existe una serie de líneas de frecuencia desplazadas ($\Delta\nu$) respecto a la señal primaria, Rayleigh, independientes de ν_0 y son características de cada material. Hay cambios $\Delta\nu$ negativos y positivos las cuales son espejo entre ellos, el cambio negativo más intenso que el positivo, este último tiene decaimiento exponencial en la frecuencia.

La señal de Raman está asociada a transiciones vibracionales y rotacionales de las moléculas dispersoras. Si un fotón que se está transmitiendo por un material es dispersado por una molécula de manera inelástica es posible que parte de su energía sea transferido a la molécula haciendo se produzca una transición a un mayor estado excitado haciendo que se produzca un cambio en su frecuencia negativo $\Delta\nu$. Por otro lado, si está la molécula en un estado excitado el fotón absorbe energía de esta haciendo que baje a un nivel menor de energía, así el fotón adquiere una frecuencia $\Delta\nu$ mayor. Además, sabemos que a una temperatura finita la población de estados en niveles de menor energía están mucho más poblados que los de mayor y existe una dependencia exponencial en la energía. De lo anterior vemos porque los $\Delta\nu$ son espejo, los $\Delta\nu$ negativos son más intensos que los positivos y hay un decaimiento exponencial en desplazamiento positivo.

Cabe mencionar que en la detección de la señal de Raman el fenómeno de fluorescencia también es detectado. Como se mencionó en la sección anterior este fenómeno se produce por la absorción de un fotón por lo que su naturaleza es diferente al desplazamiento de Raman. Las líneas en un espectro de Raman asociadas a la fluorescencia se llaman *líneas Stokes* si $\Delta\nu < 0$ y *líneas Anti Stokes* si $\Delta\nu > 0$.

2.4.3. Absorción

Los fotones de un haz incidente al atravesar un material pueden ser asimilados por este al excitar los electrones de un estado de menor a uno de mayor energía. Hay varios procesos de esta naturaleza como la absorción banda-banda, excitones o entre bandas.

La absorción de un material está en función del coeficiente de absorción (α) que está definido de la siguiente manera

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{dI(h\nu)}{dx} \quad (2.30)$$

A continuación, se tiene una breve descripción de ciertos mecanismos dentro del material que dan este fenómeno

Absorción fundamental

Se denomina absorción fundamental a la absorción entre bandas; a partir de la extinción de un fotón de la banda de valencia transición a la banda de conducción. Debido a que el momento del momento de un fotón h/λ es mucho menor al momento cristalino h/a el proceso de absorción de un fotón debe conservar el momento del electrón, así las transiciones en las bandas deben ser verticales. Es posible cambiar el momento si en la interacción actúa un fonón sin embargo estos procesos son más difíciles que se den.

Para las transiciones bandas a bandas tenemos diferentes tipos como directas permitidas o indirectas permitidas.

Transición directa permitida

En las transiciones directas no hay cambio del momento del electrón por lo que son transiciones verticales. El electrón excitado inicialmente tiene un valor $E_i < 0$ en la banda de valencia y llega a un valor en la banda de conducción de $E_f > 0$. El valor máximo de la banda de valencia es 0. Como se observa en la figura 2,8 se tiene que se cumple la siguiente relación con E_g

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.31)$$

De manera local las bandas de conducción y valencia son aproximadamente parabólicas, por lo que podemos expresar las energía E_f y E_i en función del momento cristalina como

$$E_f(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_e^*} + E_g \quad (2.32)$$

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_h^*} \quad (2.33)$$

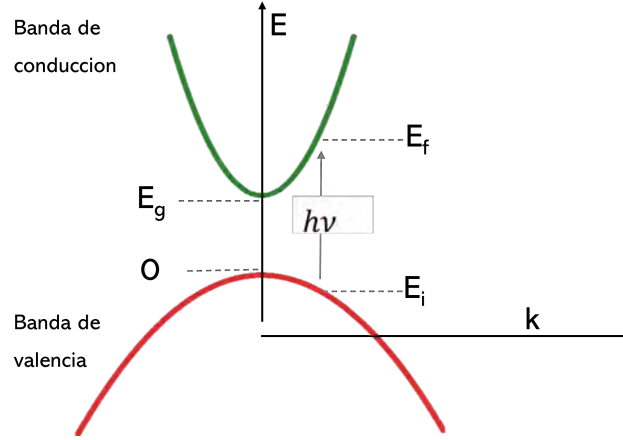


Figura 2.8: Banda de energía, se visualizan las bandas de energía para la banda de valencia y conducción

Sustituyendo 2,32 y 2,33 en 2,31 obtenemos la siguiente relación

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^2 \quad (2.34)$$

Por otro lado la densidad de estados viene dado por

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2.35)$$

Donde m_r es la masa reducida que está dada por $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$. Así el coeficiente de absorción viene dado por

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.36)$$

En realidad, la ecuación anterior es aplicable para otros tipos de absorciones en donde lo que varía es el valor del exponente.

- n = 1/2 Directa permitida
- n = 3/2 Directa prohibida
- n = 2 Indirecta permitida
- n = 3 Indirecta prohibida

³Por convención $m_h^* < 0$ por lo que $|m_h^*| = -m_h^*$

Luminiscencia

Llamamos luminiscencia en solidos a la radiación electromagnética (luz) emitida por un material que tiene una vida media grande al estar en un desequilibrio térmico. Este proceso es a partir de un estado de desequilibrio térmico en donde un electrón excitado se *relaja* y baja a su nivel base, esta transición se puede dar de dos maneras; radiativa y no radiativa. En el proceso radiativo la energía puede ser difundida a partir de vibraciones por el cristal, causar algún cambio estructural entre otros procesos. Este no equilibrio térmico se puede lograr de distintas maneras

1. Fotoluminiscencia: A partir de una excitación de un haz de luz, con una longitud de onda asociada (λ_{ext}), se obtiene una emisión de luz (λ_{ems}) . Por lo general $\lambda_{ext} \leq \lambda_{ems}$. Lo último se conoce como ley de Stokes.
2. Electroluminiscencia: Se origina partir de la aplicación de un campo eléctrico a través del material (No confundir con el efecto de Joule).
3. Cátodoluminiscencia: Surge cuando un haz de electrones con alta energía impugna en una pantalla iluminada.

En la actualidad el concepto de luminiscencia abraza los procesos de fluorescencia y fosforescencia, i.e. Ambos procesos se refieren a la emisión de luz que fue absorbida por el material sin embargo el primero se caracteriza por ser tener un tiempo de vida más corto que el último.

2.5. Objeto de estudio: AlN

El nitruro de aluminio (AlN) pertenece a los nitruros del grupo III-V junto al nitruro de galio (GaN) y nitruro de indio (InN) los cuales presentan las estructuras cristalinas wurtzita (WZ), zinc blenda (ZB) y rocksalt (RS). En condiciones ambiente la fase termodinámicamente estable es la WZ. Es un material que no se encuentra en la naturaleza., i.e. es un compuesto sintético producto del hombre. Es un material cerámico que tiene alrededor un interés importante en la industria de los semiconductores gracias a sus propiedades tan especiales;

1. **Dureza.** Es extremadamente duro con una altura temperatura de fusión más alta que 2000°C. Esta temperatura ha sido medida en un cristal puro 2750-2850 °C en presiones de nitrógeno de 100 y 200 atm,
2. **Alta conductividad térmica** A temperatura ambiente películas de AlN poseen una conductividad térmica $\sim 260 \pm 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, una de las más altas en forma de película delgada^[44], lo que hace que sea deseable para electrónica de potencia ya que son materiales necesarios para disipar el calor en los dispositivos electrónicos y prever un sobrecalentamiento.
3. **Aislante eléctrico** Posee una banda prohibida muy ancha, superando los 6eV, lo que inhibe el flujo de electrones por él y haciendo un gran aislante eléctrico, acorde al texto *Materials Science for Engineers* por James F. Shackelford and Wendelin J. la resistencia del AlN está en el rango a temperatura ambiente entre $10^{12} \rightarrow 10^{14} \Omega$. Es ideal como sustrato para dispositivos electrónicos
4. **Luminiscencia en el ultravioleta** Como se mencionó al inicio del trabajo posee una banda prohibida muy grande, en el rango del ultravioleta por lo que es un material prometedor para la fabricación de dispositivos emisores de luz.

5. **Piezoelectrico** Como su estructura cristalina, al no poseer punto de simetría (como nos referimos más adelante) posee un campo piezoeléctrico lo que ha hecho que encuentre aplicaciones en sensores y actuadores; componentes que transforman energía mecánica en energía eléctrica.

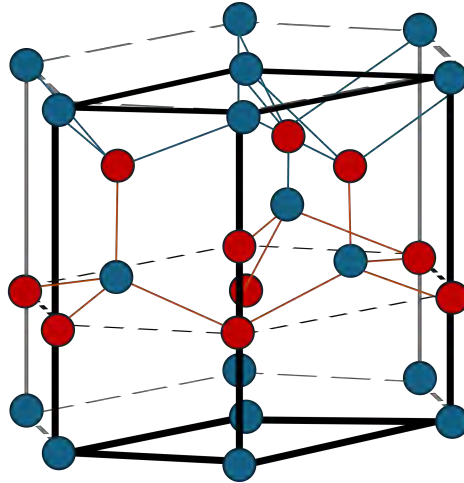


Figura 2.9: Visualización de la estructura de wurtzita

2.5.1. Estructura Wurtzita

La estructura wurtzita (WZ) tiene una celda hexagonal unitaria y así dos parámetros de red a y c , la estructura contiene 6 átomos de cada tipo. Al grupo de simetría que pertenece es C_{6v}^4 en notación de Schoenflies.

Es representada por dos parámetros de estructura cristalina a y c . La primera la longitud de uno de los lados del hexágono que forma la base mientras que el segundo es la altura perpendicular del prisma. El parámetro u es definido como la longitud de enlace del anión-catión (también la distancia del vecino más cercano) dividido por el parámetro c . Idealmente se debe mantener la siguiente relación.

$$u = (1/3)(a^2/c^2) + 1/4 \quad (2.37)$$

Se puede obtener con la interpretación de dos estructuras hexagonal compactas (hcp por sus siglas en inglés; hexagonal closed packed) donde cada una es de un tipo de átomo distinto con un diferencia de altura a lo largo del eje c por una distancia de

(5/8)c. Cada átomo de un *hcp* tiene como vecinos mas cercanos a 4 átomos de la otra *hcp*.

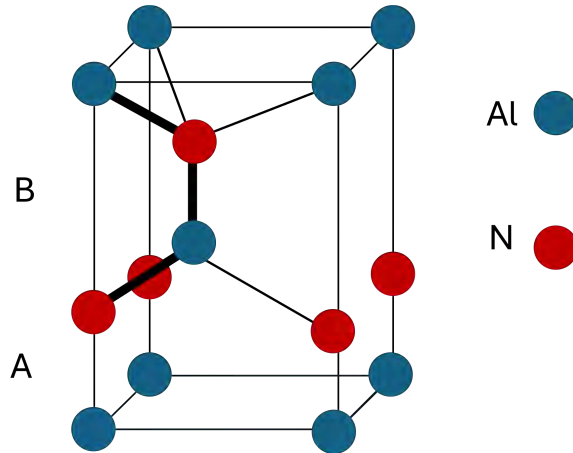


Figura 2.10: Celda unitaria de la estructura Wurtzita

En una estructura ideal wurtzita los valores del ratio axial $c/a=1.633$ y el parámetro interno $u=3/8=.375$. Así los vectores cristalográficos vienen dados por $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$ $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$

La celda unitaria de esta estructura en el espacio recíproco

En la sección anterior el término d en la ecuación de Bragg^{2,29} es la distancia interplanar. De la figura 2,6 es fácil observar esta distancia sin embargo en 3 dimensiones es mas complejo, para el caso de la estructura wurtzita esta viene dado por la siguiente relación

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (2.38)$$

Las reglas de selección (i.e, planos para las cuales existe difracción) del factor de estructura se resumen en la siguiente tabla

- Reflexiones permitidas
 l par y $h + 2k = 3n$, donde n es un entero
- Reflexiones no permitidas
 $h+2k \neq 3n$

Tres superficies y direcciones de especial importancia en nitruros: (0001)_c, (11-20)_a y (1-100)_m planos y las direcciones asociadas a ellos $\langle 1000 \rangle$, $\langle 11 - 20 \rangle$ y $\langle 1 - 100 \rangle$. El plano

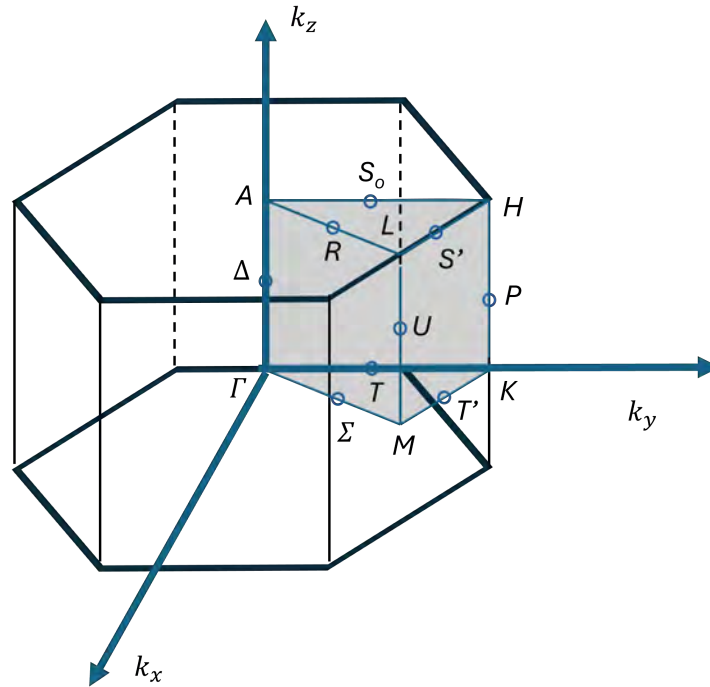


Figura 2.11: Primera zona de Brillouin para la estructura wurtzita, en ellos están denotados puntos de alta simetría

(0001) o plano base es la superficie más comúnmente usada para el crecimiento mientras que los otros dos representan las direcciones primarias utilizadas para las observaciones del RHEED en el MBE además de ser perpendiculares entre sí.

Capítulo 3

Arreglo Experimental

3.1. Espectroscopia de modulación

Las técnicas de espectroscopia de modulación, e.g. fotorreflectancia, electrorreflectancia y termorreflectancia, a diferencia de los métodos tradicionales donde lo que se obtiene es un espectro óptico ⁽¹⁾, se busca la derivada del espectro en función de algún parámetro. Se puede obtener información de propiedades eléctricas, ópticas (absorción, movilidad de electrones, masa efectiva de portadores) asociadas a transiciones interbandas especialmente materiales cristalinos como por ejemplo películas delgadas o pozos cuánticos.

La razón está en que al realizar pequeñas perturbaciones al material se generan cambios en altos puntos de simetría en la estructura de bandas además de que señales *estructuradas* presentan una gran derivada mientras que señales planas sin *estructura* son disminuidas. La modulación se suele dividir en dos clases; en la modulación externa los arreglos experimentales consisten en aplicar una perturbación modulada al objeto de estudio e.g. un campo eléctrico, magnético, rotaciones, cambios de temperatura o presión mientras que la modulación interna modifica un parámetro del haz de excitación como la polarización o su longitud de onda.

El tipo de modulación está limitado a la imaginación de cada uno.

En la modulación externa dependiendo del mecanismo externo que se esté modulando se pueden observar señales de naturaleza de primera o tercera derivada. En técnicas como piezorreflectancia, termorreflectancia y modulación de onda se obtienen señales de primer orden de derivada mientras que si se modula un suficiente débil campo eléctrico

¹Representacion grafica de intensidad de la radiación electromagnética recogida por el arreglo experimental en función de longitud de onda, frecuencia o energía.

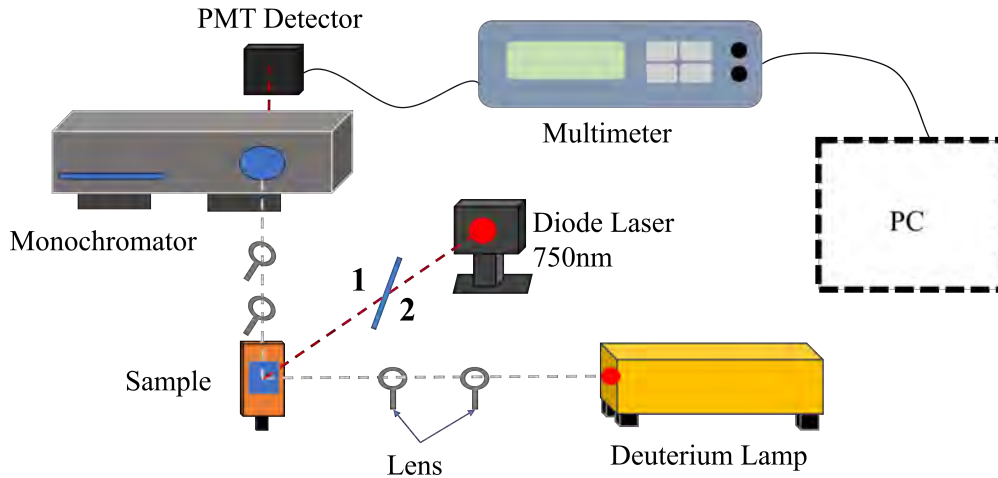


Figura 3.1: Arreglo experimental de la técnica de espectroscopia de modulación. El experimento tiene dos configuraciones: en la configuración 1, el láser de diodo está apagado, pero la lámpara de deuterio está encendida. En la configuración 2, ambas fuentes de luz están activas.

las líneas obtenidas han sido, tanto teóricamente como experimentalmente, relacionadas como derivadas de tercer orden de la función dieléctrica no perturbada.

3.1.1. Espectroscopia de tercera derivada: Fotorreflectancia

En el capítulo anterior se mencionó en la sección de perturbaciones los efectos en la reflectividad de un material ante un campo eléctrico que perturbe la señal, la técnica de fotorreflectancia se basa en este fenómeno.

Esta técnica posee grandes ventajas: 1) no es destructiva y 2) la muestra no requiere preparación previa. El arreglo consiste dos fuentes de luz, la de excitación y modulación. Un haz de perturbación genera un campo electromagnético débil, al ser modulado por un chopper. El haz de luz de excitación por lo general es generado por una lámpara de tungsteno. El haz modulado por un chopper se produce por lo general en el rango de 130 Hz a 260 Hz. La luz reflejada por la película debido a ambos haces es recogida por un detector que convierte la señal en corriente o voltaje. La señal posee dos componentes: AC y DC. La señal AC por lo general es detectada por un Lock in. El cociente AC/DC se gráfica en función de la longitud de onda o energía. En la imagen 3,2 se muestra un arreglo de fotorreflectancia en la configuración brillante.

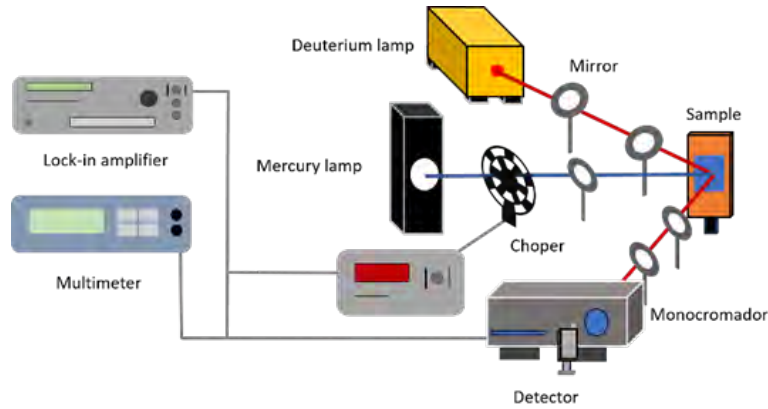


Figura 3.2: Esquema de la configuración de la técnica fotorreflectancia en modo brillante.

Las películas al estar expuestas al ambiente sin contaminadas por elementos que las rodea, en particular el Al acepta fácilmente al oxígeno. Estas impurezas que se adhieren a la superficie generan campo eléctricos y estados de energía localizadas en la interfaz AlN y el aire. Esto a su vez genera una densidad de estados en la superficie ocupados por electrones. Los electrones producen una barrera de potencial que modifica las bandas de conducción y de valencia.

Al perturbar el sistema con un haz de luz con una mayor energía a la banda prohibida del material (AlN) se producen la recombinación de pares hueco-electrón, el campo eléctrico que se mencionó previamente separa estos portadores; el electrón se difunde hacia el interior del material mientras que los huecos compensan la carga generada por los electrones superficiales modificando las bandas de energía y por tanto cambiando la reflectividad.

Acorde al trabajo desarrollado por Aspnes[45] el cambio de reflectividad en el límite de perturbación débil al estar caracterizado por un punto crítico positivo y negativo las curvas satisfacen lo siguiente

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}] \quad (3.1)$$

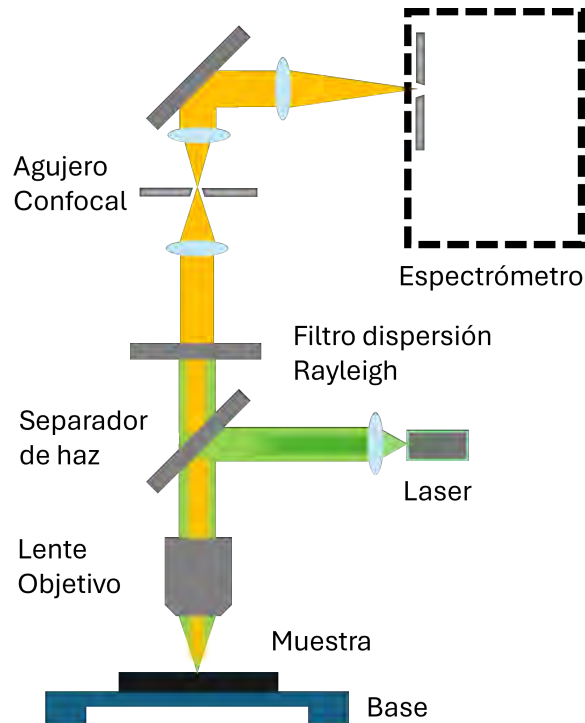


Figura 3.3: En la siguiente figura se observa el arreglo utilizado para la configuración confocal de Raman

3.2. Espectroscopia de Raman

La detección para la medición del fenómeno del efecto de Raman presenta una dificultad debido a la débil señal, comúnmente un fotón entre 10^8 fotones dispersos pertenece a la señal [46]. Sir C. Raman realizó sus mediciones a partir del uso de luz solar, un telescopio para la recolección de luz y sus ojos como detectores. La detección por lo tanto depende fundamentalmente de un arreglo apropiado. En las mediciones presentadas en este trabajo se llevaron a cabo con el equipo NTEGRA SPECTRA, este se puede visualizar en la figura 3,4. .

Los elementos de un arreglo convencional de Raman como se muestra en la figura 3,3 son los siguientes

- 1 - **Láser** Como fuente de excitación para provocar este fenómeno el láser, es idóneo debido a su alta intensidad. Como se mencionó previamente el efecto Raman se produce por la dispersión de luz $h\nu$ que se transmite en un material teniendo una

dependiendo tanto de la potencia como de la longitud de onda empleada. Para la fuente de excitación se utilizó un láser azul de 488nm, como el AlN tiene una brecha prohibida de 6.2eV la longitud utilizada no tiene el inconveniente de ser absorbido por las muestras.

- **2 - Detectores** Generalmente en los arreglos convencionales los fotones colectados son enviados a un espectrómetro óptico que a partir de rendijas de difracción separan los fotones por la longitud asociada para luego pasar por algún sensor que mida la intensidad de estos.
- **3 - Filtro** Por lo general es necesario separar la luz dispersada por efecto Raman y la dispersa por efecto Rayleigh y además la luz del láser reflejada para obtener espectros de Raman con una buena razón señal/ruido. Los filtros ópticos por lo tanto son útiles para llevar a cabo esta tarea.

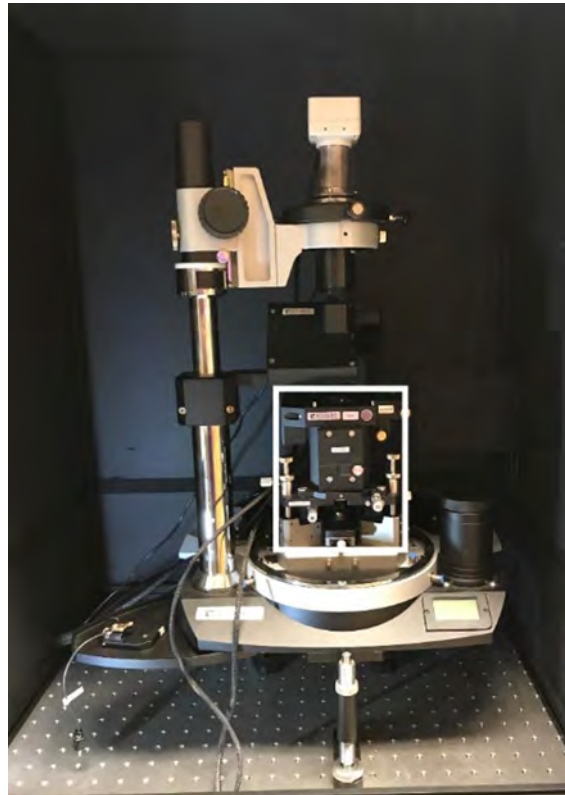


Figura 3.4: Equipo utilizado NTEGRA SPECTRA para la detección de la señal Raman.

3.3. Difracción de Rayos X

Como se mencionó en el capítulo anterior en la sección de estructura cristalina, antes del descubrimiento de mecánica cuántica experimentos realizados en la interacción luz con materia dejaron entrever la cristalinidad de ellos. A partir de la ecuación de Laue se encuentra que para poder observar esta interferencia constructiva la longitud de onda debe un poco menor que el parámetro de red, como las escalas de las estructuras electrónicas están en el orden de 10^{-10} m necesario incidir con rayos X. Por otro lado, como se mencionó en el análisis de 3 dimensiones las interferencias constructivas se van a dar en puntos a lo largo de conos, el ángulo de incidencia juega un rol importante ya que en valores específicos se podrán observar puntos i.e. hay configuraciones en los que ningún puntos es visible. La obtención de los puntos por tanto se llega a presentar en un barrido angular del haz incidente por lo tanto hay diversas configuraciones basadas en este hecho, en particular al arreglo empleado en nuestro estudio fue $2\theta-\omega$.

Además de la confirmación de la estructura cristalina de los materiales presentes en ellos, la relación íntima entre las direcciones constructiva y los parámetros de red nos permite calcular los valores de estos últimos utilizando 2,29 y de las reglas de selección del factor de estructura^{2,5,1} que tiene la geometría del objeto de estudio junto a la fórmula de distancia interplanar^{2,38}. Variaciones entre el valor del parámetro de red ideal de muestras que no sufren de deformación, del valor obtenido por los espectros nos permite asociar la calidad del cristal crecido. Defectos como vacancias o dislocaciones son los principales causantes de estas variaciones además del dopaje.

3.3.1. Instrumentación

Los componentes de un arreglo experimental de difracción de rayos X consiste en: una fuente de rayos X, un arreglo óptico para el haz de incidencia, la muestra que está montado sobre un goniómetro, un arreglo óptico que recoja los fotones difractados y un detector o sensor que transforme la señal en un voltaje o corriente para su posterior procesamiento por una computadora. Los elementos son representados gráficamente abajo^{3,5}

Los rayos X por lo general son generados a partir de un tubo de rayos x donde electrones son acelerados por un potencial produciendo una colisión sobre un objetivo metálico. Esto produce una ionización en los átomos del objetivo y se produce una radiación en el orden de las dimensiones del cristal. Por lo general se utiliza cobre como material fuente de esta radiación, este produce los siguientes elementos energéticos: $\text{Cu } K_{\alpha 1}=1.5406\text{\AA}$, $\text{Cu } K_{\alpha 2}=1.544\text{\AA}$, $\text{Cu } K_{\alpha}=1.5418\text{\AA}$, $\text{Cu } K_{\beta}=1.1392\text{\AA}$.

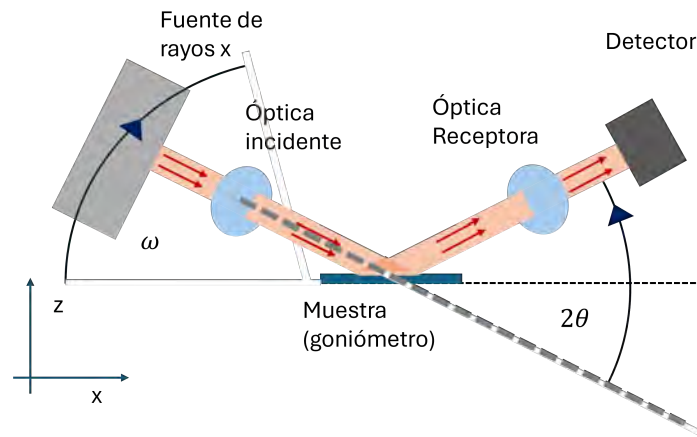


Figura 3.5: Arreglo de difracción de rayos x

3.3.2. Configuración 2θ - ω

En este arreglo la muestra o la fuente de rayos X están rotando sobre un ángulo ω mientras que por otro lado también el detector está rotando un ángulo 2θ de tal manera que se preserva la relación $\omega = \theta$. Estas rotaciones se realizan a través del goniómetro. Una importante consecuencia de la geometría es que el vector \mathbf{S} se mantiene en la misma dirección, perpendicular a la superficie de la muestra, por lo que los planos que cumplan la relación de Bragg² son aquellos que sean paralelos a la superficie. Esto hará que no todos los picos se puedan mostrar y dificultar la obtención de parámetros de red.

²2.29

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para observar la superficie del material es posible emplear luz visible; sin embargo, existe un límite dado por la ecuación de Abbe en la microscopía óptica, que establece la resolución límite que es posible alcanzar. Esta ecuación se expresa como:

$$R = K \frac{\lambda}{n \sin(\alpha/2)} \quad (3.2)$$

donde n es el índice de refracción, α el ángulo de incidencia y λ la longitud de onda de luz utilizada. Se deriva a partir de esta relación para alcanzar resoluciones $< 100nm$ la luz visible no suficiente. Es necesario emplear longitudes menores.

Para ello, es necesario emplear otras técnicas, como la microscopía electrónica de barrido. En 1937, M. von Ardenne construyó el primer sistema de microscopía electrónica de barrido, cuyo fin es poder alcanzar resoluciones que no son accesibles mediante el uso de la luz visible. A diferencia de la microscopía óptica, donde se utilizan fotones, en SEM se utilizan electrones. El nombre de microscopía, por tanto, surge no por el uso de fotones sino por la escala de medición.

3.4.1. Fundamentos Físicos

Gracias al momento que los electrones pueden alcanzar al ser acelerados tienen una longitud asociada mucho menor que la de un fotón y con ecuación 3,2. La interacción de un haz de electrones a un material se puede dividir en dos tipos de colisiones, elástica e inelástica.

3.4.2. Configuración

El equipo de medición en la técnica SEM se suele dividir en 2 zonas; la generación de electrones además de un sistema de alineación y la zona donde se coloca la película junto a los sensores. Como se muestra en la imagen 3,6. Para evitar dispersión de electrones por el aire toda la cámara de análisis y preparación están en un

vacío. Un equipo computacional está conectado a los detectores para la generación de imágenes.

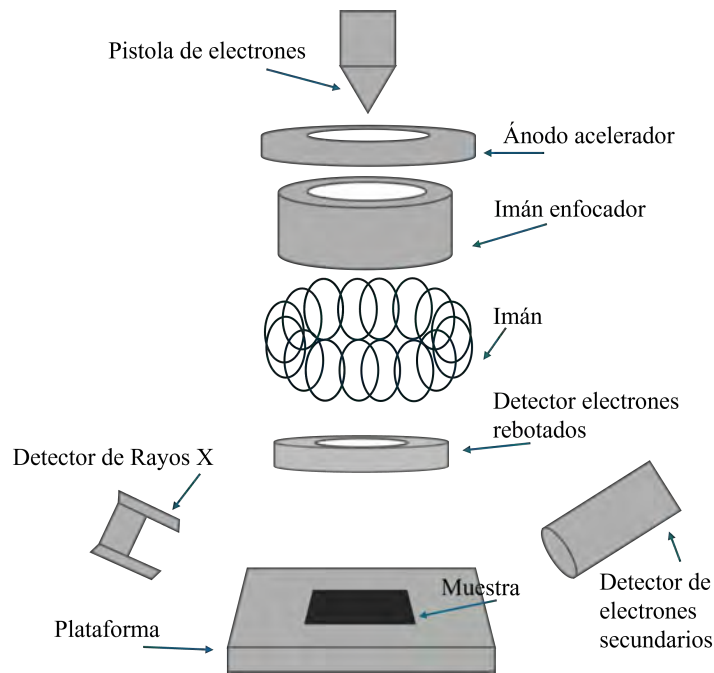


Figura 3.6: Arreglo convencional de SEM.

En el equipo empleado los electrones son generados por filamentos de tungsteno. Como el radio del haz de electrones suele estar en el orden de μm se corrige con el empleo de lentes electromagnéticas que enfocan. Así los electrones al pasar por la lente son enfocados por el campo magnético separando aquellos electrones desviados hacia al eje óptico reduciendo el radio del haz. La imagen obtenida en los resultados es producto de la corriente generada por los electrones

3.5. Microscopía de fuerza Atómica (AFM)

Microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) pertenece a un conjunto de técnicas que se denominan como MSB, i.e. que se trata de una técnica que puede generar una imagen de la superficie de la muestra. Además dependiendo de la configuración es posible medir distintas propiedades, por ejemplo eléctricas, mecánicas y químicas. La técnica es sensible a distintas fuerzas provocadas por la superficie a la punta del equipo, como fuerzas electrostáticas, van der Waals y magnéticas.

AFM es aplicable a casi cualquier tipo de superficie y además tiene la ventaja, sobre otros tipos de microscopia MSB, que el material no necesita ser conductor ni estar crecido sobre un sustrato transparente. Al día de hoy la gran mayoría de equipos AFM consiste en una punta (en el orden de nm) que está sobre una plataforma delgada sobre la cual se incide un láser y de un sensor que mida los fotones reflejados por esta. Lo anterior queda visualizado en la figura^{3,7}.

La invención de este sistema se atribuye a Binnig, Quate y Gerber en 1985 cuando estaban realizando mediciones a superficies de fragmentos de diamante pegadas a una tira de lámina de oro. Desde entonces se han creado variaciones de la misma técnica en donde se asocian diferentes propiedades del material. A continuación se presenta el modo empleado en la caracterización superficial de las películas de AlN.

3.5.1. Modo de contacto

Este modo es el más empleado en la técnica AFM. En este arreglo la punta barre la superficie mientras mantiene una distancia fija a la superficie del material. Esto se logra ajustando la altura teniendo una retroalimentación en función de la intensidad del haz de luz reflejado, este depende de la desviación de la plataforma producto de las fuerzas que sufre la punta de la superficie de la película.

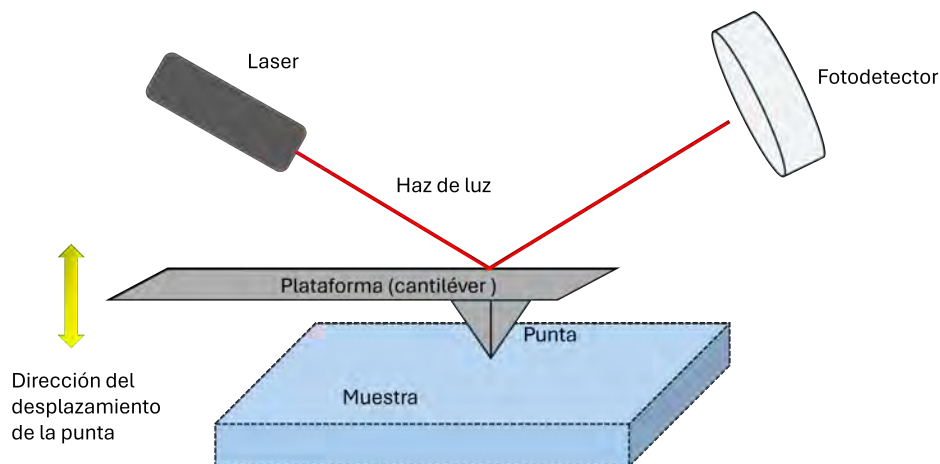


Figura 3.7: Esquema del modo de contacto de AFM

3.6. Parámetros de rugosidad

La rugosidad promedio (R_a) es la altura media de puntos sobre la línea de medición. R_A nos permite una descripción general de la rugosidad en la superficies y encontrar variaciones.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \rightarrow \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y| \quad (3.3)$$

La rugosidad media (R_z) nos permite definir perfiles periódicos con la desventaja que un punto aislado *muy alto* modifica de manera significativa.

$$R_z = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n P_i - \sum_{i=1}^n V_i \right) \quad (3.4)$$

donde n es el número de puntos a lo largo de la línea, donde P_i representa la altura del pico *i-esimo* y V_i la profundidad del valle *i-esimo*. Por lo general $i = 5$.

La rugosidad media cuadrática (R_q) es definido matemáticamente como el promedio del cuadrado de la alturas presentes en el perfil de longitud L .

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |y(x)|^2 dx} \rightarrow \approx \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (3.5)$$

A diferencia R_a , R_q tiene el efecto de dar peso extra para altos valores mayores que el primero. Nos permite la detección de picos ó valles al ser influenciado por los términos cuadrados.

3.7. Método de Síntesis: Epitaxia por haces moleculares (MBE)

La técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) es una técnica física, técnica de depósito de vacío donde no hay procesos químicos. Los materiales se llevan al estado gaseoso al aumentar la presión a través de un incremento de la temperatura, las partículas gaseosas se expanden en el espacio evacuado entre el orificio de la fuente y el sustrato donde la condensación se lleva cabo. El gas condensado reacciona con la superficie hasta que el arreglo epitaxial empieza a formar la estructura cristalina, para reducir las impurezas se crea un ultra vacío, con una presión total en la cámara de depósito menor a 10^{-10} Torr (torricelli). Esta unidad se define como la $1/760$ Atm = $101,325/760$ Pa ≈ 133.32 Pa. La tasa de crecimiento típico es de $1\mu/h$ (1 monocapa/s). El haz puede en su trayecto al sustrato encontrarse con moléculas del gas residual lo que causaría dispersión y por tanto afectar la calidad del crecimiento.

El término epitaxia proviene del griego *epi* y *taxis* que significan ordenar sobre, por tanto, la epitaxia es el ordenamiento de partículas sobre un sustrato preparado. Se caracteriza por la reproducibilidad y una alta precisión de crecimiento debido a un gran control sobre los parámetros que se involucran en la epitaxia. Günter^[47] fue el primero en informar sobre el crecimiento de materiales III-V utilizando un método de haces moleculares múltiples, conocido como técnica de las tres temperaturas y considerado como el origen del MBE. Günter obtuvo películas estequiométricas de compuestos III-V utilizando una fuente de elementos del grupo V a una temperatura T1 para mantener una presión constante en la cámara de vacío, una fuente de elementos del grupo III a una temperatura más alta T3 que controla la tasa de condensación y un sustrato mantenido a una temperatura intermedia T2 suficientemente alta para eliminar el exceso de condensación del elemento del grupo V sobre el sustrato.

Por otro lado MBE tiene un menor rendimiento con respecto a otras técnicas como: epitaxia en fase líquida (LPE), depósito de vapor mediante procesos químicos organometálicos (MOCVD) o pulverización catódica, debido a ser un proceso lento y no

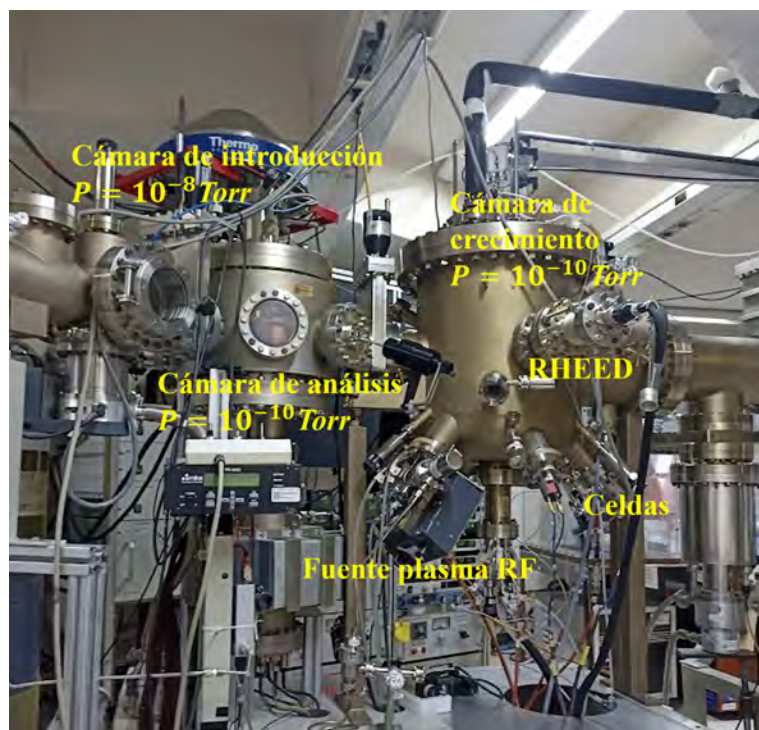


Figura 3.8: Equipo MBE del laboratorio del departamento de física en Cinvestav unidad Zacatenco. Se puede apreciar en la imagen las distintas presiones que caracterizan el vacío en cada cámaras.

tener la capacidad de emplear sustratos de grandes tamaños. El material a depositar en el sustrato debe ser de gran pureza, este es enviado dentro de la cámara de ultra vacío a través de un haz de átomos hacia al sustrato el cual es calentado. Cabe mencionar que el proceso de crecimiento es afectado de manera fuerte por la superficie. Se pueden usar herramientas de la ciencia de superficie para entender el proceso de crecimiento. Por mucho la técnica más usada comúnmente es: difracción de electrones de alta energía reflejados (RHEED).

Los dos parámetros que caracterizan al vacío en la cámara de crecimiento son: 1) El camino medio libre λ , la distancia promedio que atraviesan las moléculas reactantes entre colisiones sucesivas y la presión parcial del gas residual p_r . El valor más alto permisible de p_r depende que λ sea mayor que la distancia entre la celda y la superficie del sustrato ($\lambda > 0,2m$). El vacío que existe dentro de la cámara es de vital importancia ya que se debe preservar la naturaleza del haz de materia, por tanto se debe considerar el valor total de la presión del gas residual. Los parámetros importantes que son cercanos a la

presión son el camino medio libre y la concentración de un gas de moléculas (número de moléculas por unidad de volumen)

3.7.1. Geometría del diseño

El sistema MBE básicamente es un aparato de evaporación en vacío conformado por 3 cámaras: la cámara de crecimiento, la cámara de análisis y la cámara de introducción, las cuales están separadas y conectadas por compuertas. La primera cámara es el reactor donde se llevan a cabo los depósitos y se mantiene en ultra vacío (10^{-11} Torr); para preservarlo, se evacua continuamente mediante bombas. La segunda cámara alberga un equipo XPS para la caracterización de los materiales y sirve como espacio de intercambio entre la cámara principal y la cámara de introducción. Esta última está expuesta al medio ambiente y es donde se introducen los sustratos. Lo descrito anteriormente se puede apreciar en la figura 3,8.

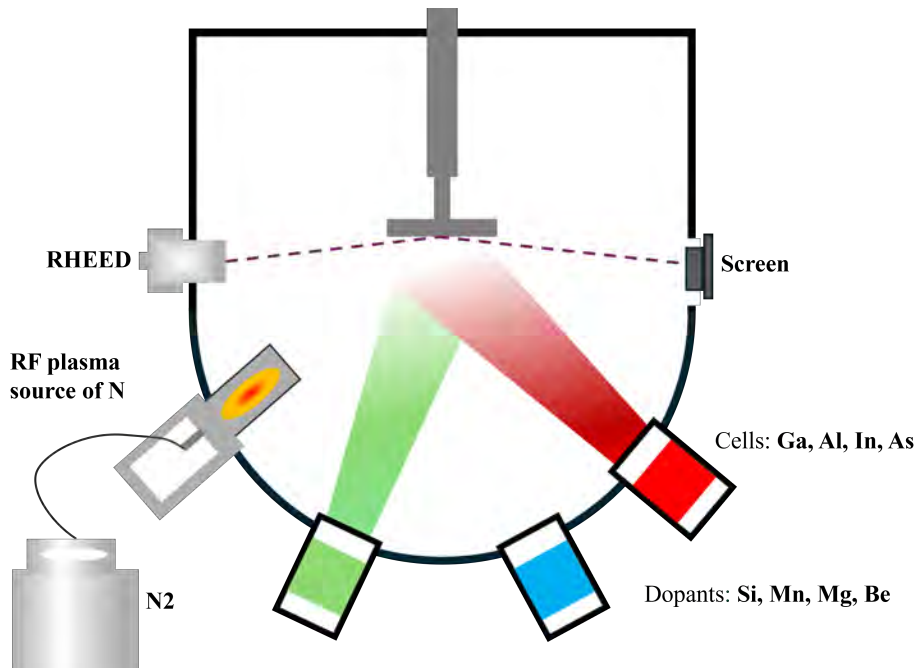


Figura 3.9: Esquema de la cámara de crecimiento del sistema MBE. Se pueden visualizar los elementos que lo conforman, las celdas de efusión, el RHEED, la plataforma del sustrato y la fuente de plasma.

El esquema de la figura 3,9 representa la técnica MBE. El reactor tiene celdas

de efusión tipo Knudsen, las cuales operan como se mencionó previamente 2,1,3. Las celdas consisten de un crisol donde el material que se quiere evaporar es depositado, este crisol está embobinado por un alambre que se le hace pasar una corriente, el alambre se calienta por efecto Joule y produce un flujo de material que sale evaporado al sustrato. Las celdas tienen obturadores, compuertas que permiten la salida o obstruyen el paso del flujo de los átomos.

Además el sistema tiene la capacidad de técnicas de control in situ debido al vacío, la más utilizada es la difracción de electrones (RHEED). A continuación se hablará más a detalle.

Difracción de electrones de alta energía reflejados (RHEED)

La herramienta RHEED es seguramente la herramienta más empleada en sistemas MBE para el monitoreo del crecimiento ya que provee información del depósito de la película en tiempo real y a escala atómica. Es una técnica que se puede emplear gracias al HUV. Su funcionamiento se basa en difractar electrones de altas energías (típicamente 5-100keV) a un ángulo de incidencia ($<3^\circ$) que se refleja de manera elástica en las primeras capas monoatómicas hacia una pantalla de fósforo.

La intensidad de los sitios iluminados en la pantalla proporciona información importante sobre la rugosidad de la superficie. Durante crecimientos que comienzan como islas, las cuales crecen y terminan uniéndose para formar una capa, la intensidad en la pantalla de fósforo oscila. El mínimo de intensidad surge cuando las islas ocupan la mitad de la superficie y el período representa el tiempo de crecimiento de una monocapa.

3.7.2. Depósito

El MBE, como se mencionó, se resume como una técnica de crecimiento fuera del equilibrio térmico. La razón de esto es que las condiciones están alejadas de las condiciones ordinarias durante mucho tiempo, lo que implica que la descripción de los procesos de depósito se hace en términos de cinética. El proceso de crecimiento se puede dividir en 5 procesos que ocurren simultáneamente, los cuales compiten entre sí:

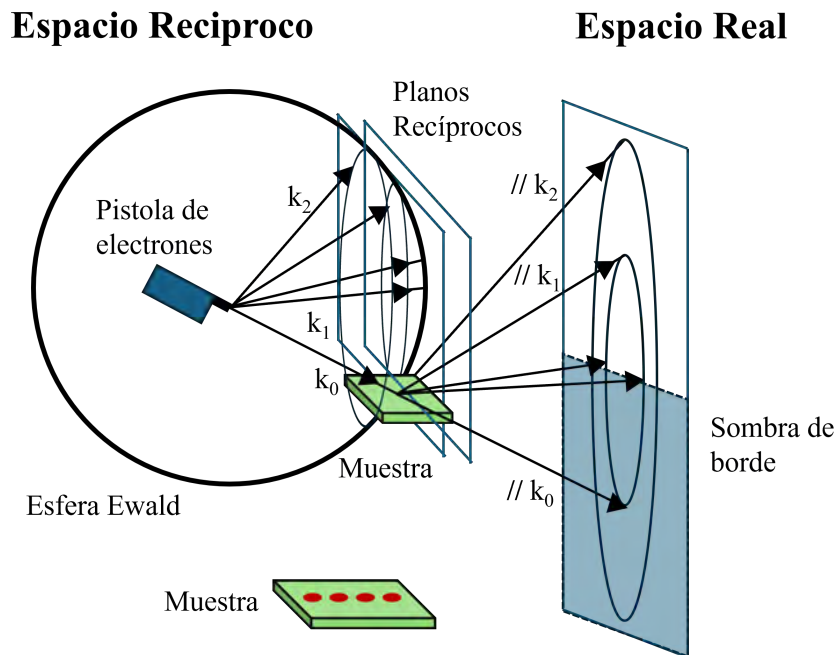


Figura 3.10: Arreglo experimental RHEED. Se puede visualizar en la figura el proceso de como los electrones al incidir sobre la muestra son dirigidos a la pantalla de fósforo.

adsorción, desorción, difusión superficial e incorporación. Se puede visualizar el proceso de depósito en la figura. 3,11.

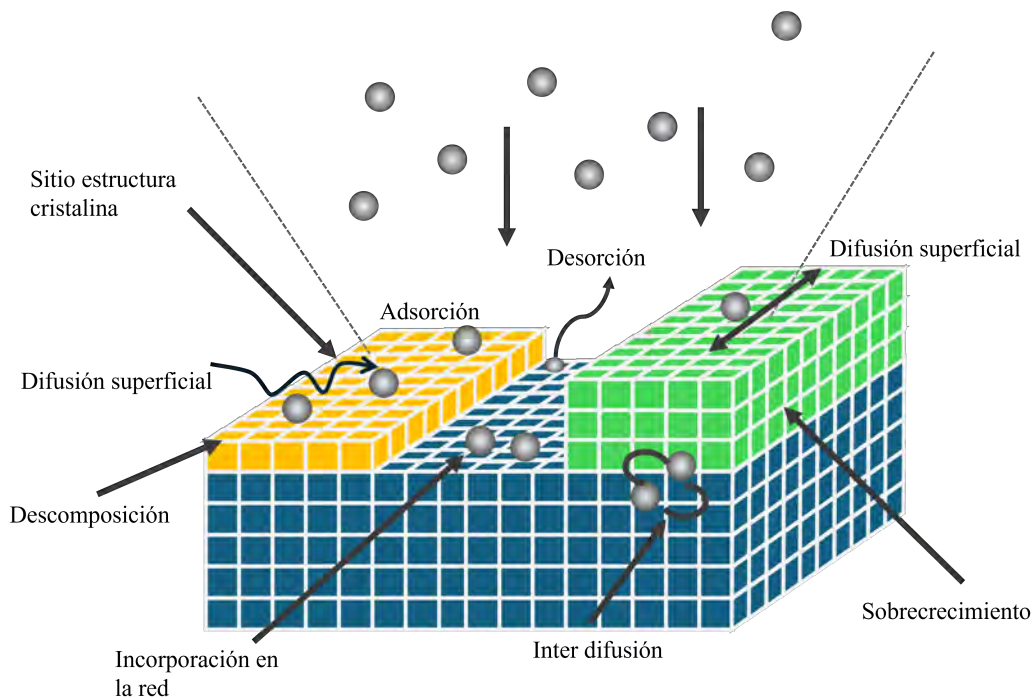


Figura 3.11: Proceso de deposición en los crecimientos del MBE

Adsorción

Llamamos adsorción a la tendencia de aferrarse o adherirse de los átomos o moléculas a la superficie del sustrato. Los átomos de los flujos condensados al llegar a la superficie de la heteroestructura pueden adsorberse mediante dos mecanismos: fisisorción, que se da por fuerzas de Van der Waals y no implica reacción química; este tipo de enlace es débil (10-100 meV). Por otro lado, está la quimisorción, donde se generan enlaces fuertes con las moléculas de la superficie (1-10 eV).[48]

Desorción

Como su nombre indica, este proceso es donde, debido a la energía térmica en la superficie de crecimiento, los elementos adsorbidos se escapan de la superficie. La caracterización de este proceso es mediante el parámetro de tiempo de vida media (τ), que expresa el tiempo promedio que un elemento adsorbido permanece en la superficie antes de desorberse. Se ha observado que sigue un comportamiento Arrhenius.

Difusión superficial

Este proceso describe el movimiento de los materiales adsorbidos en la superficie. El movimiento se da por la energía térmica de activación y está descrito como un camino aleatorio. En este proceso, es necesario que el átomo, para moverse a través de la superficie, debe superar un potencial de red cristalina. La energía necesaria para llevar a cabo este proceso se denomina energía de activación.

Cuando se crece a altas temperaturas, la longitud de difusión es lo suficientemente grande como para que los átomos se muevan hacia las orillas de la zona inicial y sean incorporados a la red. Este modo de crecimiento se conoce como *flujo escalonado*. A medida que la temperatura disminuye, también lo hace esta longitud y los átomos comienzan a acumularse formando cúmulos e islas, lo que conduce a un crecimiento menos suave. En la región entre estos extremos, las islas que se forman tienden a acercarse y juntarse, lo que lleva a un crecimiento más suave

3.7.3. Incorporación

El proceso de incorporación se produce cuando los átomos se enlazan al cristal. Dependiendo de los parámetros de crecimiento, los mecanismos de incorporación y crecimiento varían. Como se mencionó previamente, generalmente se tienen tres modos de incorporación: Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanov (SK) y Volmer-Weber (VW). El primer mecanismo es de naturaleza 2D, donde cada capa epitaxial se deposita en su totalidad antes de la formación de la siguiente capa, mientras que los otros mecanismos son de naturaleza 3D. VW implica un crecimiento a partir de la formación de islas que nuclea sobre la superficie del sustrato, mientras que SK es un mecanismo intermedio entre los dos primeros.

3.7.4. Proceso de depósito de las muestras

Los sustratos antes de ser introducidos reciben un tratamiento químico para eliminar carbón contaminante y se forma una delgada capa de óxido que protege a la superficie ya limpia. Para el crecimiento epitaxial es necesario remover esta capa protectora, para ello una vez introducido en la cámara de crecimiento el sustrato, inicia el proceso de desorción a una temperatura de 800°C. En el RHEED se debe observar la reconstrucción 7×7 que está asociada a una superficie limpia y lista para el depósito. Los crecimientos de las películas empiezan por una monocapa de Al por 30s, para evitar la nitruración del silicio. Luego se inicia el proceso de encendido del plasma que genera átomos de nitrógeno rompiendo la molécula N_2 , una vez alcanzado el modo brillante se inicia el crecimiento de AlN. El sustrato se lleva a una temperatura entre 790°C-850°C. La naturaleza del crecimiento es mediante la modulación de la celda de Al. El proceso de depósito de cada película delgada de AlN del presente trabajo se resumen en el cuadro 3,1.

Comparación del crecimiento de muestras					
Paso		Muestra			
	m668	m669	m672	m687	m691
0	Sustrato Silicio (111)	Sustrato Silicio (111)	Sustrato Silicio (111)	Sustrato Silicio (111)	Sustrato Silicio (111)
1	Desorción 800 por 20 min. $T_{Al} = 1080$ por 30s	Desorción 800 por 20 min. $T_{Al} = 1127$ por 30s	Desorción 800 por 20 min. $T_{Al} = 1127$ por 30s	Desorción 800 por 20 min. $T_{Al} = 1127$ por 30s	Desorción 800 por 20 min. $T_{Al} = 1108$ por 30s
3	Flujo _N = 6 % Flujo _{Al} = 1.4×10^{-7} Torr	Flujo _N = 6 % Flujo _{Al} = 2.4×10^{-7} Torr	Flujo _N = 6 % Flujo _{Al} = 1.9×10^{-7} Torr	Flujo _N = 6 % Flujo _{Al} = 1.9×10^{-7} Torr	Flujo _N = 6 % Flujo _{Al} = 1.9×10^{-7} Torr
4	Sí. $P_{MBE} = 4.6 \times 10^{-6}$	Sí. $P_{MBE} = 4.5 \times 10^{-6}$	No	No	Sí 2 veces ⁴ . $P_{MBE} = ?$
5	$T_{pir} = 848.6$	$T_{pir} = 847$	$T_{pir} = 850$	$T_{pir} = 790$	$T_{pir} = 820$
6	10 Ciclos ¹ $[4.5 \leq P \leq 4.7]_{-6}$	10 Ciclos ¹ $[4.5 \leq P \leq 4.8]_{-6}$	14 Ciclos ² $[4.3 \leq P \leq 4.4]_{-6}$	10 Ciclos ¹ $[4.5 \leq P \leq 4.6]_{-6}$	10 Ciclos ³ $[4.5 \leq P \leq 4.6]_{-6}$

Cuadro 3.1: Resumen del proceso de crecimiento de cada película.

Capítulo 4

Resultados

El presente trabajo es caracterizar la calidad del crecimiento de películas de AlN sobre sustratos de Si (111), sintetizadas a través de la técnica MBE asistido por plasma (PA-MBE). Esta caracterización en las condiciones de crecimiento para obtener películas de gran calidad cristalina con el fin de poder ser empleadas en la fabricación de algún dispositivo optoelectrónico operando en el ultravioleta (detector o emisor de luz). En el cuadro 4,1 se pueden apreciar las condiciones de crecimiento, empleadas en las muestras bajo estudio en este trabajo.

Muestra	Temperatura de crecimiento	Presión Equivalente del Flujo de Al	Ciclos celda de Al Abierto/Cerrado
m668	850°C	1.4×10^{-7} Torr	(4 min. / 1:30 min.) ¹⁰
m669	850°C	2.4×10^{-7} Torr	(4 min. / 1:30 min.) ¹⁰
m672	850°C	1.91×10^{-7} Torr	(3 min. / 1:30 min.) ^{11*}
m687	790°C	1.91×10^{-7} Torr	(4 min. / 1:30 min.) ¹⁰
m691	820°C	1.91×10^{-7} Torr	(4 min. / 1:30 min.) ¹⁰

Cuadro 4.1: Condiciones de crecimiento de las películas delgadas de AlN. El exponente en la cuarta columna es el número de ciclos donde la celda de Al se abre y cierra acorde a los tiempos dentro del paréntesis.* El crecimiento de la muestra m672 tuvo 14 ciclos, en los ciclos 1,2,3-13 y 14 la celda de Al estuvo abierta 4, 2, 3 y 1 minutos respectivamente.

La síntesis fue realizada en el laboratorio de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) en el Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por el Dr. Máximo López López y la Dra. Yenny Lucero Casallas Moreno. En la figura 4,1 se puede observar un esquema de la estructura de las muestras.

A lo largo de las siguientes secciones del presente capítulo se expondrán los resultados obtenidos. En primer lugar, tenemos los estudios estructurales que conciernen a difracción de rayos X en la configuración $2\theta - \omega$ y espectroscopia Raman. Los picos en los difractogramas RX confirman la estructura cristalina, sus anchos medios está relacionados con la cristalinidad de las muestras y además permite obtener los parámetros de red. Los desplazamientos de los picos en los espectros de Raman están asociadas a deformaciones y estrés en el material.

Después tenemos los estudios morfológicos compuestos por microscopia de fuerza atómica y electrónica de barrido; las figuras de AFM permiten una visualización en 3D de la superficie de las muestras además de la rugosidad presente en ellas. Es importante para que las películas puedan ser utilizadas en la fabricación de algún dispositivo emisor de luz sean lo más planas posibles para que las subsecuentes capas tengan un crecimiento de epitaxia apropiado. Por otro lado, las imágenes de SEM permiten verificar la topografía superficial, además se realizaron imágenes laterales a las películas para encontrar su espesor.

A partir del empleo de una técnica de espectroscopia de modulación se logró obtener señales de tercera derivada en espectros de cambio de reflectividad ($\Delta R/R$) y con ello se pudo obtener valores de la energía de la banda prohibida, su valor es crítico para justificar la aplicación de este material en la fabricación de algún dispositivo operando en el ultravioleta profundo. De igual manera los espectros de reflectividad nos permiten estimar los espesores de las películas a partir de los efectos de interferencia en la interfaz del silicio y el AlN.

En las instalaciones de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) se realizó la caracterización óptica-térmica mientras que el resto de estudios se realizó en las facilidades del departamento de física del CINVESTAV.

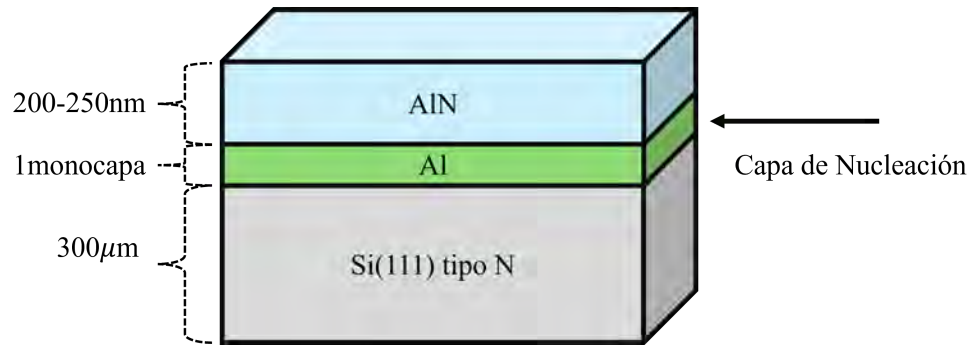


Figura 4.1: Esquema de la estructura de las películas delgadas de AlN.

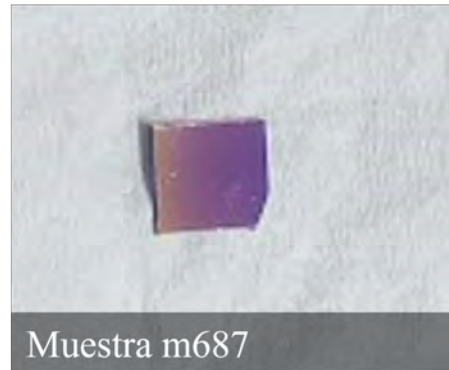
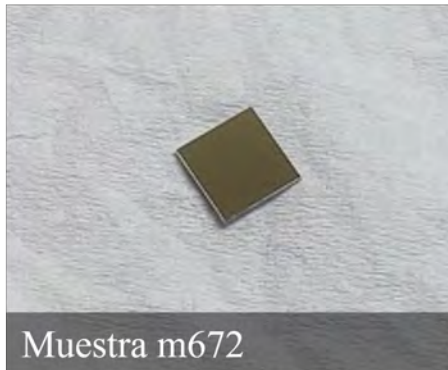


Figura 4.2: Fotografía de las muestras.

4.1. Análisis estructural

4.1.1. Difracción de Rayos X

A continuación se presentan los difractogramas en la configuración $2\theta - \omega$ descrita en el capítulo 3 como se mencionó a partir de los picos es posible encontrar la estructura cristalina del material depositado; los crecimientos fueron realizados buscando lograr el AlN en fase hexagonal, la cual es la más estable. Difracción se produce solo en los planos paralelos al plano de la superficie el cual es el (0001), por lo que la señal obtenida en los difractogramas debe estar asociada a los planos de la forma (0,0,l). Sin embargo, las reglas de selección de la estructura cristalina hexagonal implican que cuando la suma $h + 2k = 3n$, i.e. un múltiplo de 3, entonces l no puede ser impar y como $h_{=0} + 2k_{=0} = 0 = 3n$ entonces l debe ser par, así solo se esperan obtener picos de la forma (0,0,2n). Hay que considerar además la penetración de los rayos X en el substrato de silicio que también llegan a ser difractados por este, en este caso se espera obtener señales que están en la familia de planos que el (111).

Resultados

Los difractogramas obtenidos se pueden apreciar en la figura 4,3. En los 5 difractogramas las muestras comparten los picos 28.44° , 36.076° , 44.34° , 58.864° , 76.608° . Notemos que en las muestras m687 y m691 se observa un pico extra en 38.68° , particularmente más intenso en el primero. Estos valores se encuentran resumidos en el cuadro 4,2. El pico en 44.34° es producto del equipo de medición por lo que se trata simplemente de ruido.

Acorde a los valores señalados por International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File (ICDD-PDF) no. 76-0565 los parámetros de red para el AlN son $a = 3,111\text{Å}$ y $c = 4,978\text{Å}$, con ello se tiene que los planos (002), (004) están asociados a los ángulos: 36.056° , 76.481° al utilizar las ecuaciones 2,38 y 2,29, la distancia interplanar y la ley de Bragg respectivamente. De manera análoga tenemos que para el silicio que tiene un parámetro de red $a = 0,357\text{Å}$ ^[33] y una estructura cúbica los ángulos asociados a los planos (111) y (222) son: 28.468° y 58.914° . Las reglas de selección de

la estructura diamante, la cual posee el silicio, prohíben difracción en planos cuyos números (hkl) sumen un número par y que no sea al mismo tiempo múltiplos de 4 como el (222). M. Renninger^[49] en 1937 descubrió y describió un fenómeno en el que la independencia azimutal en la ley de Bragg sobre el haz de incidencia de rayos X se rompe. Se observó en mediciones de intensidad en las reflexiones de rayos X de diamante el plano "prohibido" (222).

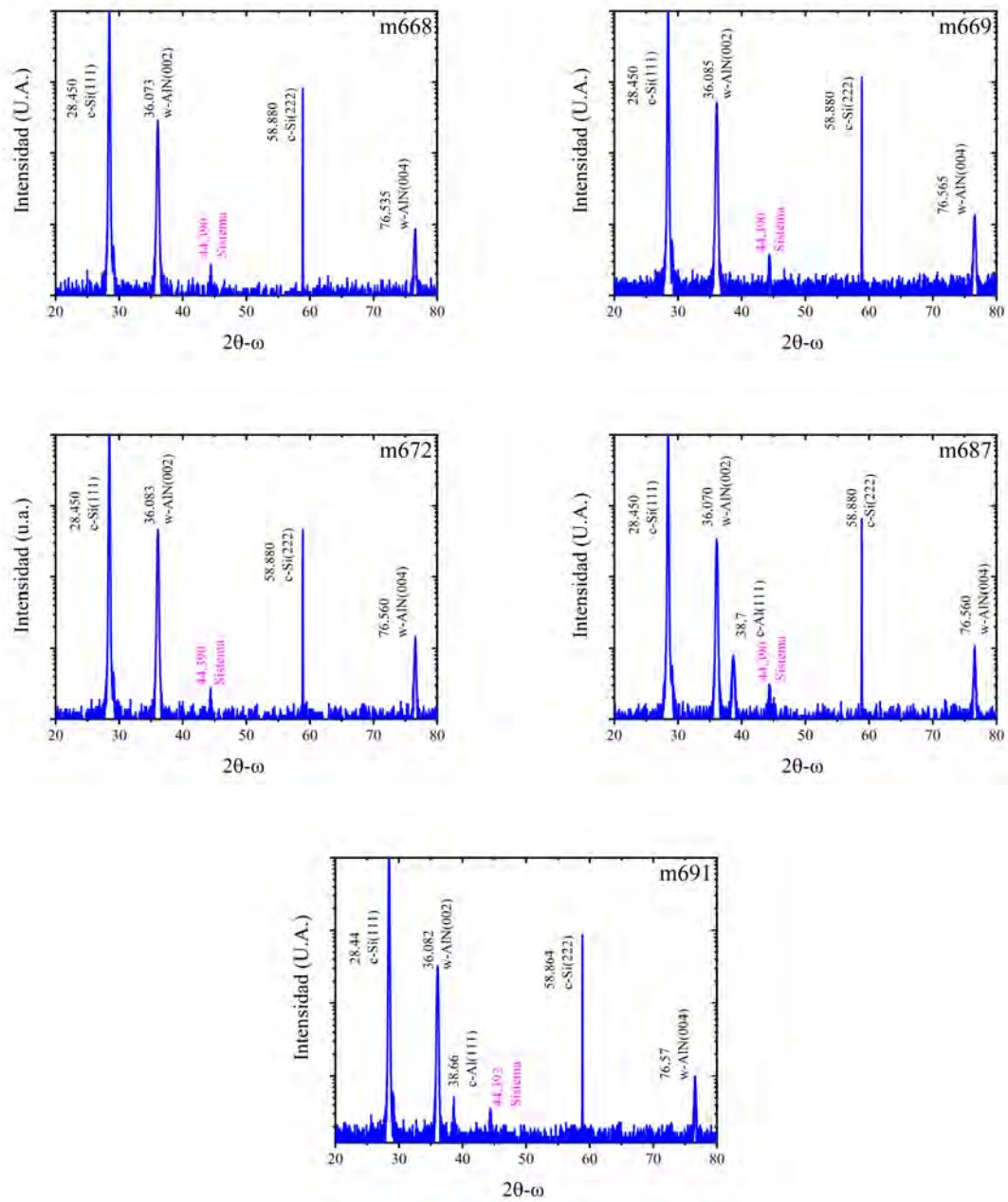
El pico encontrado en 38.66° en las muestras m687 y m691 no está asociado con el AlN ni el Si. Las figuras de AFM y SEM (como se verá en la siguiente sección) muestran que en la superficie existen cúmulos importantes de material, esto deja entrever que Al no se terminó de incorporar a la estructura formando las imperfecciones que se aprecian. Con esta sospecha se ha comparado con señales de difractogramas de Al y N.

Tenemos así que las muestras en efecto poseen una estructura wurtzita donde además se encontró que el pico que no pertenece al AlN o Si se aproxima al pico de Al (111), la ligera diferencia puede deberse a estrés en esta estructura.

Muestra	Si (111) (°)	AlN (002) (°)	Al (111) (°)	Si (222) (°)	AlN (004) (°)
m668	28.45	36.07	-	58.87	76.6
m669	28.44	36.1	-	58.86	76.59
m672	29.12	36.07	-	58.88	76.56
m687	29.06	36.076	38.66	58.864	76.608
m691	29.08	36.08	38.67	58.85	76.6

Cuadro 4.2: Resumen de los picos encontrados en los difractogramas de las distintas muestras; se tiene además señalado los planos del material que se han relacionado.

Se realizaron ajustes gaussianos a los picos de los difractogramas, tanto para encontrar de manera más exacta la posición del pico como para también calcular la anchura a media altura (FWHM); solamente se presentan los valores de FWHM para los picos relacionados con el AlN.

Figura 4.3: Difractogramas XRD de las muestras en la configuración $2\theta - \omega$.

Muestra (°C)	FWHM (002) (Arco segundos)	AlN (004) (Arco segundos)
m668	842.94	1182.924
m669	820.728	1186.848
m672	799.596	1066.968
m687	835.2	1167.12
m691	822.564	1224.144

Cuadro 4.3: Valores de los anchos medios de los picos (002) y (004) del AlN.

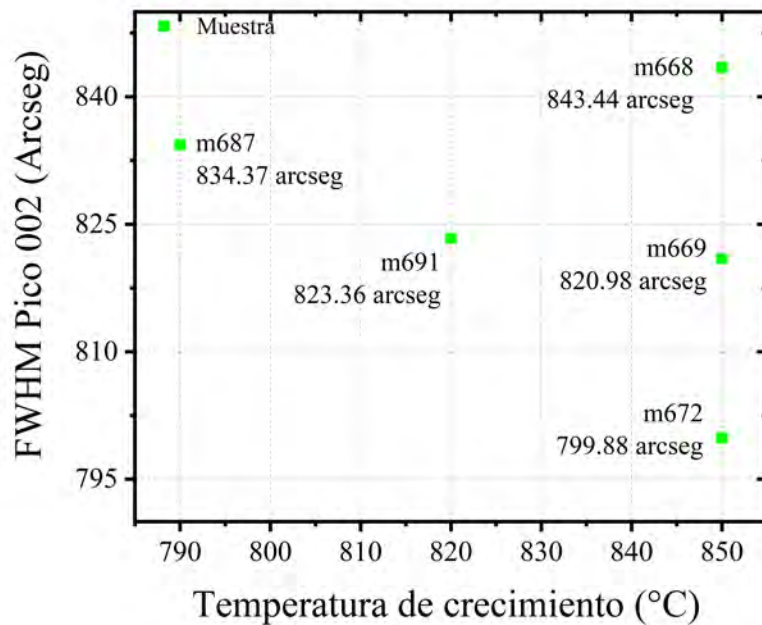


Figura 4.4: Valores de anchura a media altura del pico XRD de las distintas muestras asociadas al plano (002)

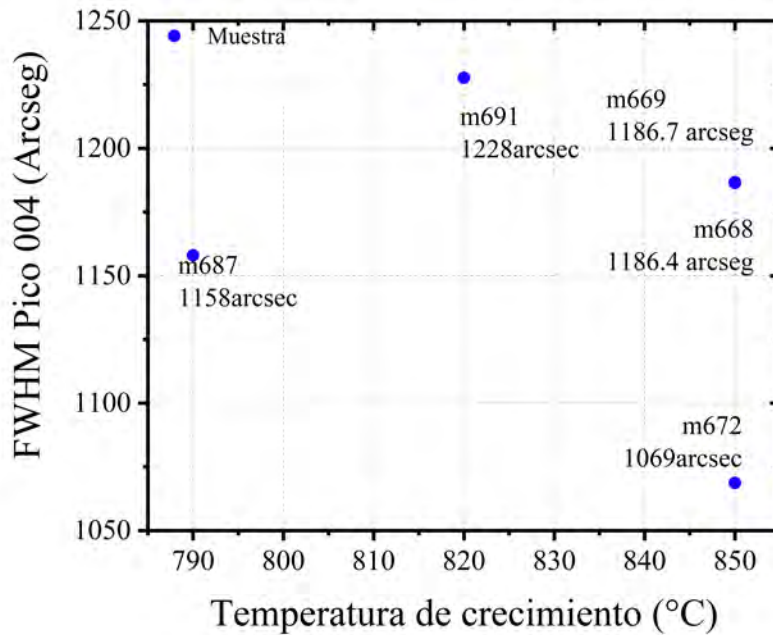


Figura 4.5: Valores de anchura a media altura del pico XRD de las distintas muestras asociadas al plano (004)

La señal (002) es el pico principal en la señal de XRD, el ancho de pico medio contiene información importante sobre la calidad que presentan las películas. De los valores encontrados podemos determinar que en función de la cristalinidad la muestra m672 exhibe la mejor calidad.

De la ubicación de los picos en los difractogramas se calculó el valor del parámetro c que poseen las películas con el empleo de las ecuaciones de distancia interplanar^{2,38} y la ley de Bragg^{2,29}. Por los planos que se encontraron y la forma que tiene la distancia interplanar no se puede conocer el parámetro a . Con el valor del parámetro c previamente mencionado 4.978 \AA se calculó la deformación a partir de su definición 2,1. Estas cantidades se presentan en la siguiente tabla 4,4.

La incompatibilidad del parámetro de red del sustrato de Si(111) con de AlN hexagonal es grande ($\sim 18\%^{2,1}$) por lo que en las primeras capas deben empezar a formarse dislocaciones lo que proyecta un crecimiento de poca calidad sin embargo la deformación encontrada es demasiado pequeña (menor al 0.1%) en todas las películas. Por lo que suponemos que al formarse estas dislocaciones iniciales no lograron extenderse

Muestra (°C)	Parámetro c (Å)	Deformación (%)
m668	4.975	-0.0525
m669	4.974	-0.08646
m672	4.974	-0.0784
m687	4.973	-0.0856
m691	4.974	-0.0784

Cuadro 4.4: Resumen de los valores de parámetros de red c de las muestras calculados, el porcentaje de deformación, notar que está por debajo del 0.1 %.

y las capas siguientes crecieron sobre un *nuevo* sustrato con un mejor parámetro de red, como si se tratase de un bulto. Todas las deformaciones son negativas, es decir tenemos una deformación tensil, esto es natural debido a que el sustrato tiene un parámetro de red más grande que la película provocando que en la cinética de crecimiento epitaxial los átomos se colocan en una base hexagonal más grande del caso ideal (estirar).

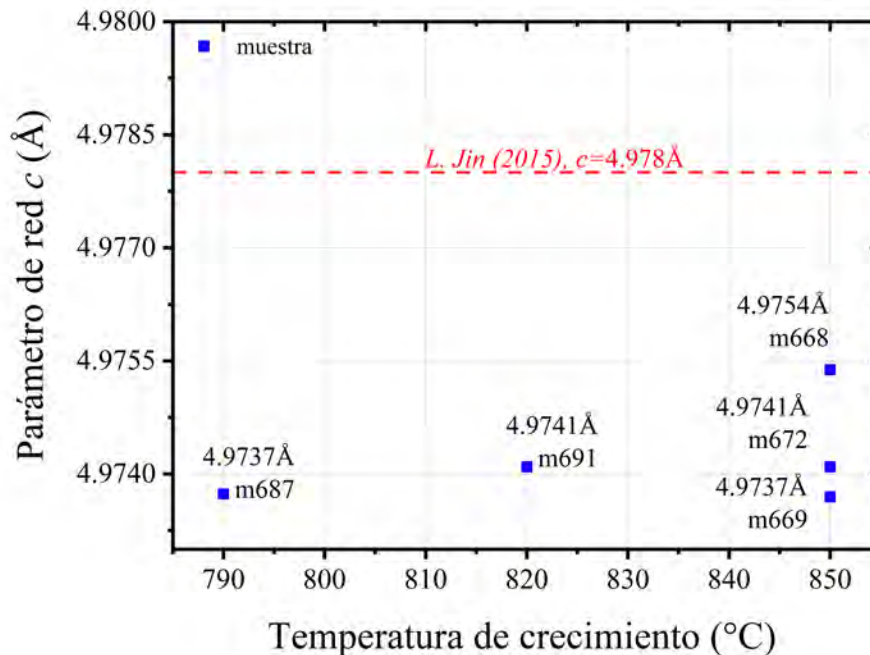


Figura 4.6: Comparación del parámetro c en función de la temperatura de crecimiento. La línea horizontal roja es el valor reportado por la ICDD-PDF File^[18].

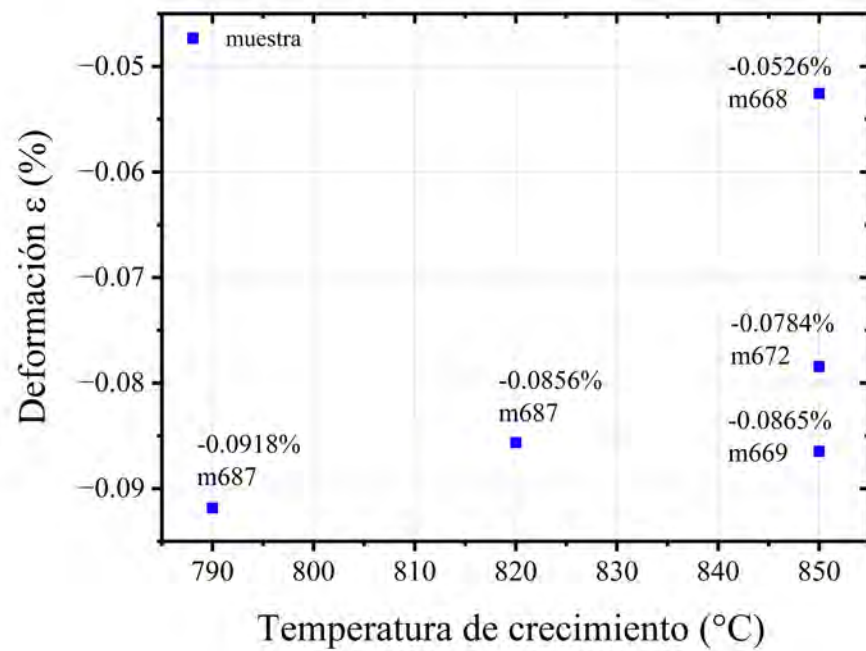


Figura 4.7: Comparación de la deformación en función de la temperatura de crecimiento. Notar que todos son valores negativos y menores del 1 %.

4.1.2. Espectroscopia Raman

La medición de Raman se realizó láser azul (488nm), gracias a que la energía de banda prohibida del AlN es muy grande no existe problema de absorción en el material al momento de realizar las mediciones. El espectro obtenido por el equipo mencionado en la sección 3,2 se visualiza en la figura 4,8.

En la figura se observa el trazo de líneas verticales con diferentes patrones, éstas representan modos asociados a los diferentes materiales; sólidas para la película y guiones para el sustrato. La región mostrada en el espectro es debido a que se encuentra el modo $E_2(\text{alto})$ del AlN, está reportado ser extremadamente sensible al estrés residual^[50]. El AlN wurtzita como en el caso del GaN^[51] posee 12 modos vibracionales, 3 acústicos y 9 ópticos. En la configuración que se empleó (a lo largo de la dirección normal a la superficie) los modos permitidos son $E_2(\text{alto})$ y $E_2(\text{bajo})$ y $A_1(\text{LO})$. Jonathan M. Hayes^[52] et.al. crecieron bultos de nitruro de aluminio (AlN) para estudiar la dependencia de la temperatura en los fonones, asignando a los modos $E_2(\text{alto})$ y $A_1(\text{LO})$ a temperatura ambiente 657.4cm^{-1} y 890cm^{-1} utilizando como excitación la línea 488nm del láser plasma Ar^+ .

Las muestras presentan el modo $E_2(\text{alto})$ en el rango de $657 \rightarrow 659\text{cm}^{-1}$ mientras que el modo $A_1(\text{LO})$, con una señal más débil, dentro del rango de $888,8 \rightarrow 892\text{cm}^{-1}$ con el láser azul. Los valores totales se presentan en el cuadro 4,5.

Por otro lado, se presenta en todas las muestras una débil intensidad en el pico del modo $A_1(\text{LO})$. El modo $A_1(\text{LO})$, reportado en 890 cm^{-1} se asoció a una alta concentración de portadores, debido a que surge de un acoplamiento a plasmones desplazándolo hacia arriba en frecuencia y disminuyendo su fuerza, como esto es un comportamiento en el caso de muestras de GaN, es razonable un comportamiento similar en las muestras de AlN.

Además de las bandas previstas se aprecian 3 bandas intensas localizadas cerca de 620 cm^{-1} y de 820 cm^{-1} y una más ancha centrada en 970 cm^{-1} , estas están asociadas al sustrato de silicio (111)^{[53][54]}

Muestra	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	
	$E_2(\text{alto})$	$\Delta\omega$
m668	657.928	-0.5288
m669	658.623	-1.22324
m672	657.775	-0.37542
m687	656.487	0.91273
m691	657.972	-0.57177

Cuadro 4.5: Picos encontrados en el espectro de Raman al emplear un láser azul con 488nm. $\Delta\omega$ presenta el cambio de frecuencia entre el modo $E_2(\text{alto})$ reportado^[52] en 657.4 cm^{-1} y el obtenido en las mediciones.

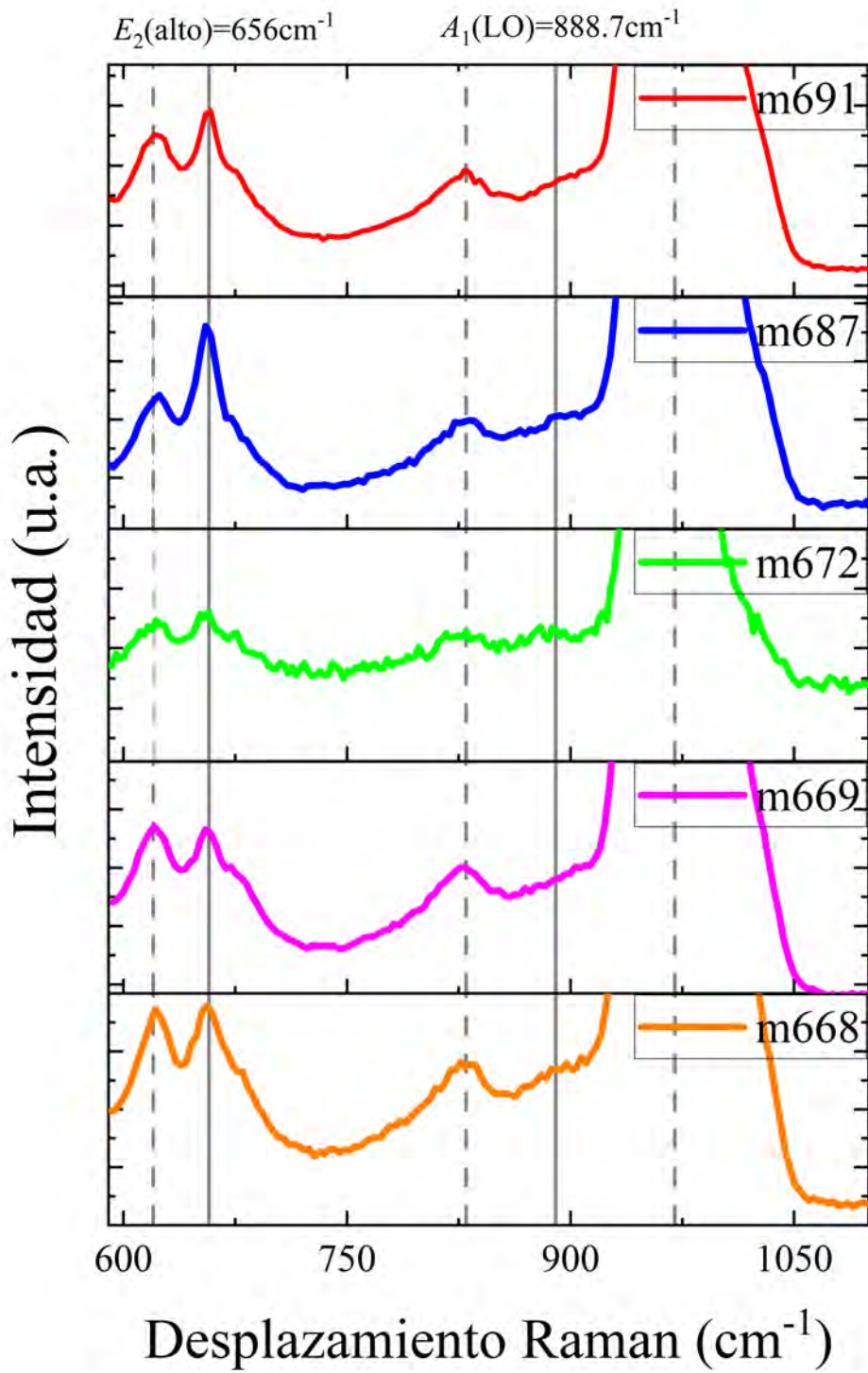


Figura 4.8: Espectro de Raman obtenidos por láser azul (488nm).

Raman posibilita calcular el estrés en los materiales a partir de los desplazamientos en los picos de señal de Raman, en particular el modo $E_2(\text{alto})$ se usó para este análisis debido a su sensibilidad al estrés residual. En la sección anterior se discutió en la parte final que la deformación tan pequeña es originada posiblemente por una discontinuidad de las primeras dislocaciones permitiendo un crecimiento de calidad, este proceso debe dejar un estrés residual.

Como aproximación tenemos que el estrés biaxial (σ_b) tiene una dependencia lineal del desplazamiento en la frecuencia del fonón con un factor de proporcionalidad k llamado factor de estrés de Raman que a su vez está en función del modo de fonón. A continuación usaremos la notación ϵ_c para la deformación a lo largo de la dirección de crecimiento.

$$\Delta\omega = k\sigma_b \quad (4.1)$$

La deformación biaxial viene dada por $\epsilon_b = \Delta a/a_0$ donde a es el parámetro de red de la muestra bajo estudio mientras a_0 es el caso ideal donde no hay deformación y está relacionada con el estrés biaxial a partir de los coeficientes elásticos C_{ij} y también está relacionado con deformación a lo largo de c . En el cuadro 4,6 se muestran valores encontrados en la literatura.

Método	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	$k(E_2(\text{alto}))$
Brillouin	410.5	148.5	98.9	388.5	124.6	-6.3
Brillouin	419	177	140	392	110	-4.4
Promedio	414.5	162.75	119.45	390.5	117.3	-5.35

Cuadro 4.6: Tabla de constantes elásticas de rigidez. [55] [56]

Los coeficientes de elasticidad permiten relacionar *sigma* con las deformaciones. Estas relaciones se desarrollaron en la sección 2,1,2. A continuación presentamos las relaciones:

$$\sigma_b = Y\epsilon_b \quad (4.2)$$

$$\epsilon_c = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\epsilon_b = -R^b\epsilon_b \quad (4.3)$$

donde $R^b = 2C_{13}/C_{33}$ se conoce como coeficiente de relajación biaxial mientras que el modulo biaxial $Y = C_{11} + C_{12} - 2C_{13}^2/C_{33}$

Con lo que tenemos podemos calcular el estrés biaxial como

$$\sigma_b = -\frac{Y}{R^b}\epsilon_c = -\frac{C_{33}}{2C_{13}}\left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}}\right)\epsilon_c \quad (4.4)$$

En el cuadro 4,7 se presenta valores de estrés biaxial calculados a partir de la ecuación anterior y las contantes de elasticidad del cuadro 4,6.

Temperatura (°C)	Derformación		Estrés (σ_b) (GPa)	$\Delta\omega$ en (E_2) (cm^{-1})
	ϵ_c	ϵ_b		
m668	-5.256E-04	8.591E-04	4.332E-01	-2.3174
m669	-1.61E-03	1.413E-03	7.125E-01	-3.8120
m672	-1.47E-03	1.282E-03	6.464E-01	-3.4584
m687	-9.183E-04	1.501E-03	7.568E-01	-4.0488
m691	-1.39E-03	1.400E-03	7.058E-01	-3.7763

Cuadro 4.7: Resumen de los datos deformación, estrés y desplazamiento de la señal de Raman del caso sin estrés.

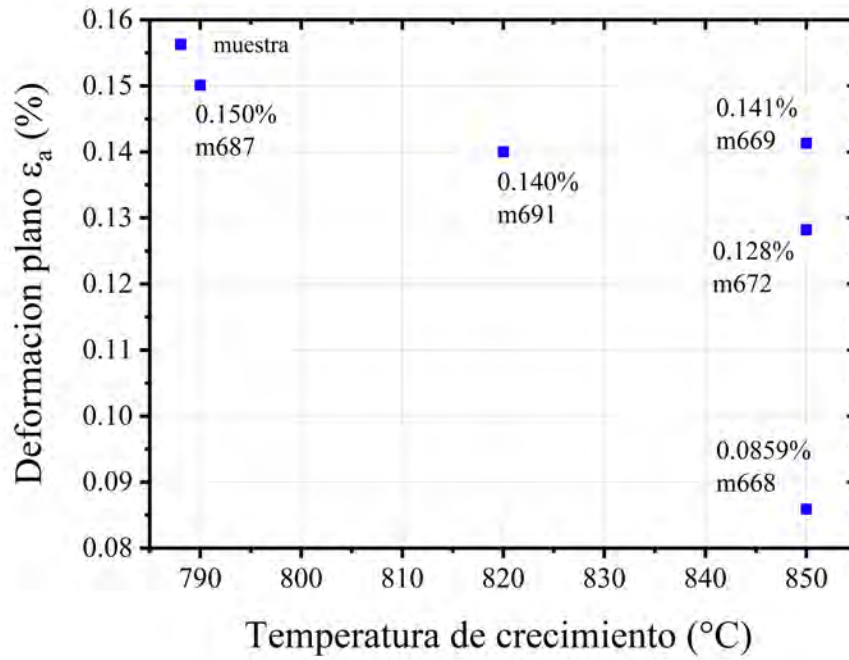


Figura 4.9: Deformación a lo largo de la dirección de a en el plano. Observar que estos valores son positivos a diferencia de los calculados para la dirección c .

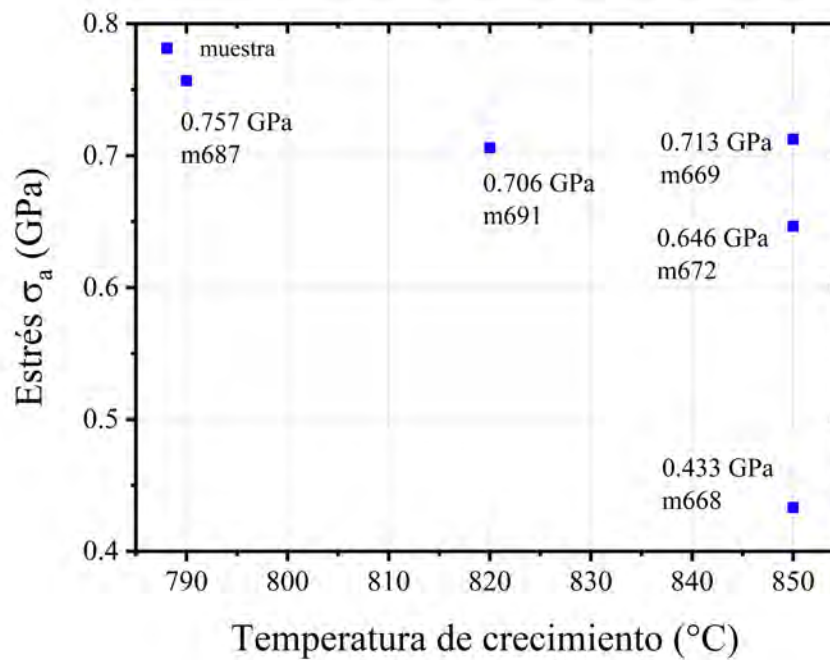


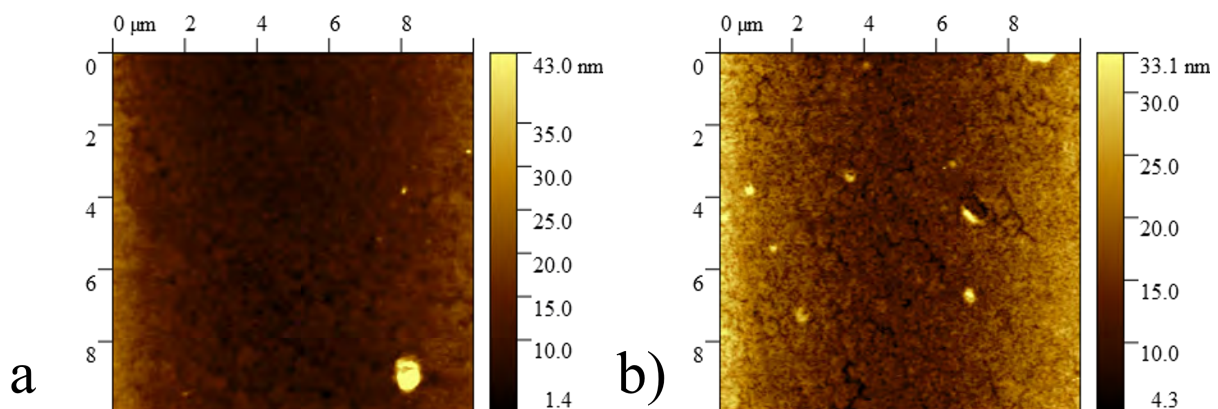
Figura 4.10: Estrés a lo largo del plano hexagonal.

4.2. Análisis morfológico

Analizar la estructura superficial brinda información acerca de la calidad de crecimiento y su modo de crecimiento, en particular en el caso de los nitruros se ha reportado^[23] que las condiciones de crecimiento tienen un impacto en su morfología. Condiciones ricas en metal (Al) llevan a la formación de gotas o islas, mientras que si son ricas en nitrógeno la superficie en la película es rugosa. Por otro lado, el desempeño de los dispositivos depende de la uniformidad de la superficie para diversas aplicaciones, la rugosidad entre interfases puede producir estados superficiales no deseados o producir corrientes fuga^[23]. Los estudios de microscopia de fuerza atómica en conjunto con electrónica de barrido permitieron obtener imágenes de la superficie y se pudo caracterizar cuantitativamente la rugosidad presente.

4.2.1. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El estudio llevado a cabo por AFM, por medio del modo de contacto, analizó cierta área de las películas, centradas en la región donde los estudios ópticos fueron realizados, a diferentes áreas; variando desde $100\mu m^2$ hasta $1\mu m^2$. En la figura 4,11 se aprecia con la mayor área la textura que presenta las superficies.



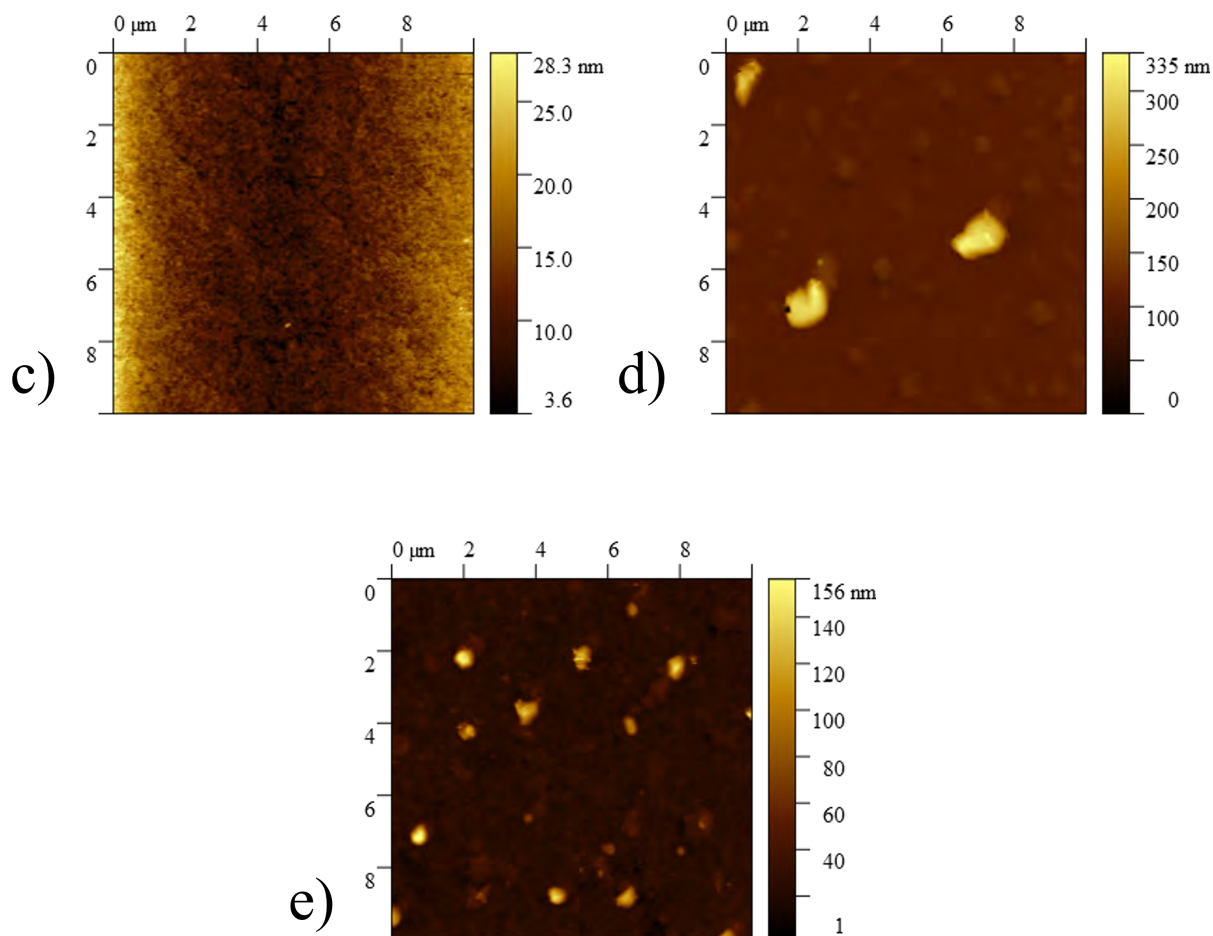


Figura 4.11: Imágenes de la superficie de las muestras a)m668, b)m669, c)m672, d)m687 y e)m691 por AFM en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

A esta área ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) se puede observar la presencia de bultos en las muestras m668, m687 y m691, mayormente en esta última, en cambio las muestras m669 y m672 no llegan a presentar la misma clase de imperfecciones. La muestra m672 es particularmente uniforme a lo largo de su extensión mientras que la muestra m669 posee imperfecciones de menor dimensión. Si bien las muestras en general presentan estos cúmulos el resto de la superficie que es bastante plano. Como las muestras m687 y m691 fueron crecidas con menor temperatura respecto al resto sugieren que la baja temperatura no permitió la formación de una superficie lisa esperada, lo que nos habla que posiblemente el flujo efectivo de Al fue superior al buscado. Las muestras m668, m669 y m672 que fueron crecidas a mayor temperatura presentan una menor cantidad de imperfecciones. Se descarta la posibilidad de que el de flujo de Al sea muy alto debido a que la muestra

m672 que presenta la superficie más plana comparte los mismos flujos que las muestras m687 y m691.

Las imágenes obtenidas fueron procesadas con el uso del software gratuito Gwyddion, empleando las herramientas disponibles a este último, de un análisis de perfil a lo largo de la diagonal de las figuras, ya que así se logra una mayor región del centro y en general de la superficie estudiada. En la figura 4,12 se enseña la línea de perfil.

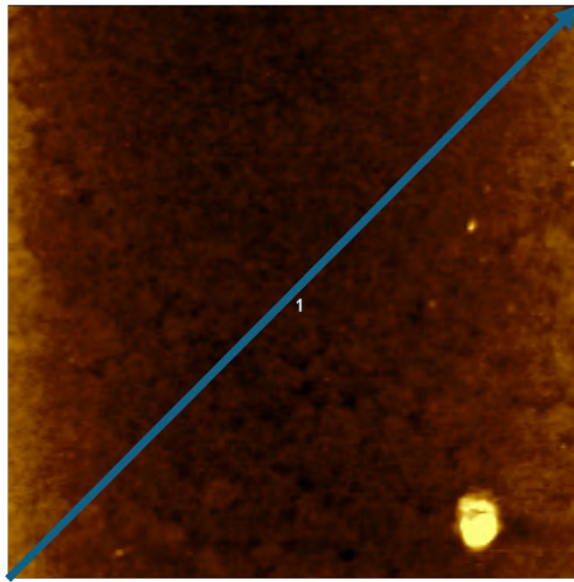


Figura 4.12: Visualización de la línea de perfil empleada para el análisis de todas las imágenes de AFM

La caracterización de la rugosidad está determinada por dos parámetros: rugosidad media cuadrática (R_q), rugosidad promedio (R_a). La rugosidad promedio (R_a) proporciona la altura media de los puntos sobre la línea de perfil^{4,12}, sin embargo R_a no permite la detección de picos o valles para esto se añade R_q , un parámetro que tiene el efecto de dar peso extra a estos defectos por su naturaleza cuadrada. En las ecuaciones 3,3 y 3,5 se tiene su definición matemática. En los cuadros 4,8 y 4,9 se muestran los valores encontrados del análisis del perfil.

Los resultados de R_a nos dicen que usando la temperatura de mayor valor ($850^{\circ}C$) es posible alcanzar una menor rugosidad. La muestra m687 ($790^{\circ}C$) a pesar de la gran presencia de bultos la rugosidad en la superficie *plana* es menor y similar a condiciones

Muestra	Rugosidad R_a (nm)			
	$10 \times 10 \mu m^2$	$5 \times 5 \mu m^2$	$2 \times 2 \mu m^2$	$1 \times 1 \mu m^2$
m668	0.88798	0.66074	0.61578	0.26056
m669	1.44958	1.34038	1.33186	0.57998
m672	0.95326	0.91331	0.68537	0.3575
m691	3.60352	2.19113	0.76572	0.83421
m687	4.61303	2.82767	1.66831	0.36667

Cuadro 4.8: Valores de rugosidad media aritmética a lo largo de la línea de perfil 4,12

Muestra	Rugosidad R_q (nm)			
	$10 \times 10 \mu m^2$	$5 \times 5 \mu m^2$	$2 \times 2 \mu m^2$	$1 \times 1 \mu m^2$
m668	0.98541	0.79224	0.75964	0.32863
m669	1.86135	1.68924	1.70818	0.78408
m672	1.18176	1.14665	0.82373	0.43693
m691	8.17275	2.79865	1.12174	1.14423
m687	5.77414	4.57028	2.24834	0.48031

Cuadro 4.9: Valores de rugosidad media cuadrática a lo largo de la línea de perfil 4,12

de altas temperaturas por otro lado la muestra m691 depositada a $820^\circ C$ es la más rugosa, a pesar de que uno esperaría un comportamiento intermedio de las temperaturas más extremas. Un comportamiento análogo se encuentra con los cálculos de R_q en el cuadro 4,9, queda más acentuada la gran disparidad que puede llegar a existir a altas temperaturas con una variación en las condiciones de crecimiento y la gran diferencia de calidad de la muestra m691.

También se puede observar la tendencia de rugosidad de manera más inmediata en la figura 4,13 y 4,14. Estas reflejan el comportamiento descrito anteriormente, en donde todas las áreas analizadas las muestras depositadas a una temperatura de $T=850^\circ C$ presentan superficies lisas, esto se puede entender que los átomos de Al pudieron difundirse a lo largo de la superficie para encontrar lugares donde ser incorporados al material.

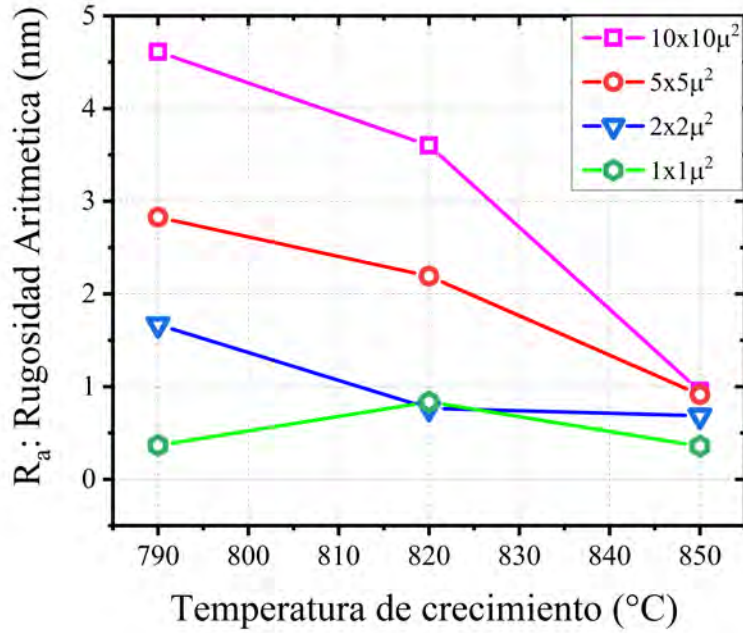


Figura 4.13: Variación de la rugosidad aritmética en función de la temperatura a comparando a distintas resoluciones con diferentes colores. Observar que a $T=850^{\circ}\text{C}$ la rugosidad es mínima en todas las áreas.

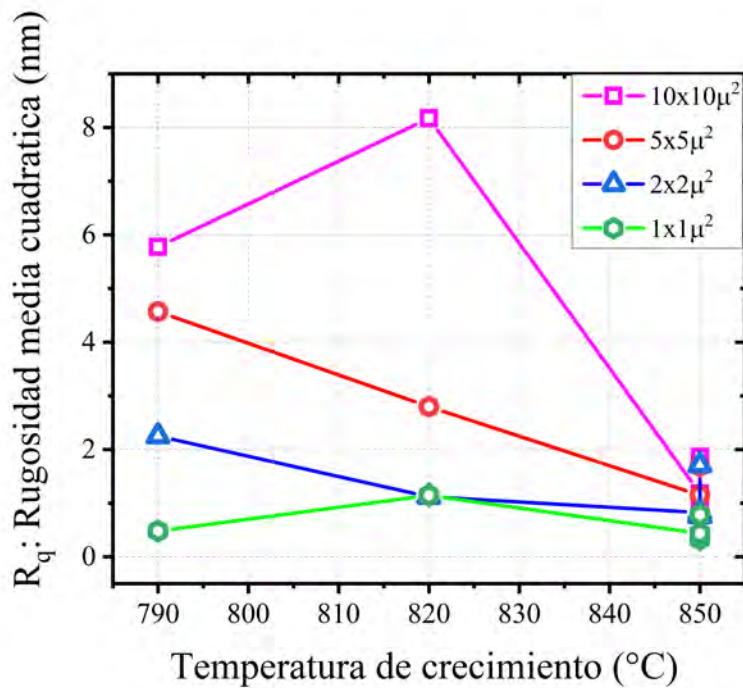


Figura 4.14: Variación de la rugosidad cuadrática en función de la temperatura. Este parámetro permite observar como la temperatura $T=820^{\circ}\text{C}$ presenta mayores picos de rugosidad.

4.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El empleo de la técnica de SEM permite describir la morfología presente en la superficie de las películas con la toma de imágenes capturadas por el equipo. Se pueden apreciar en la siguiente figura 4,15. El área en todas ellas es de carácter plano.

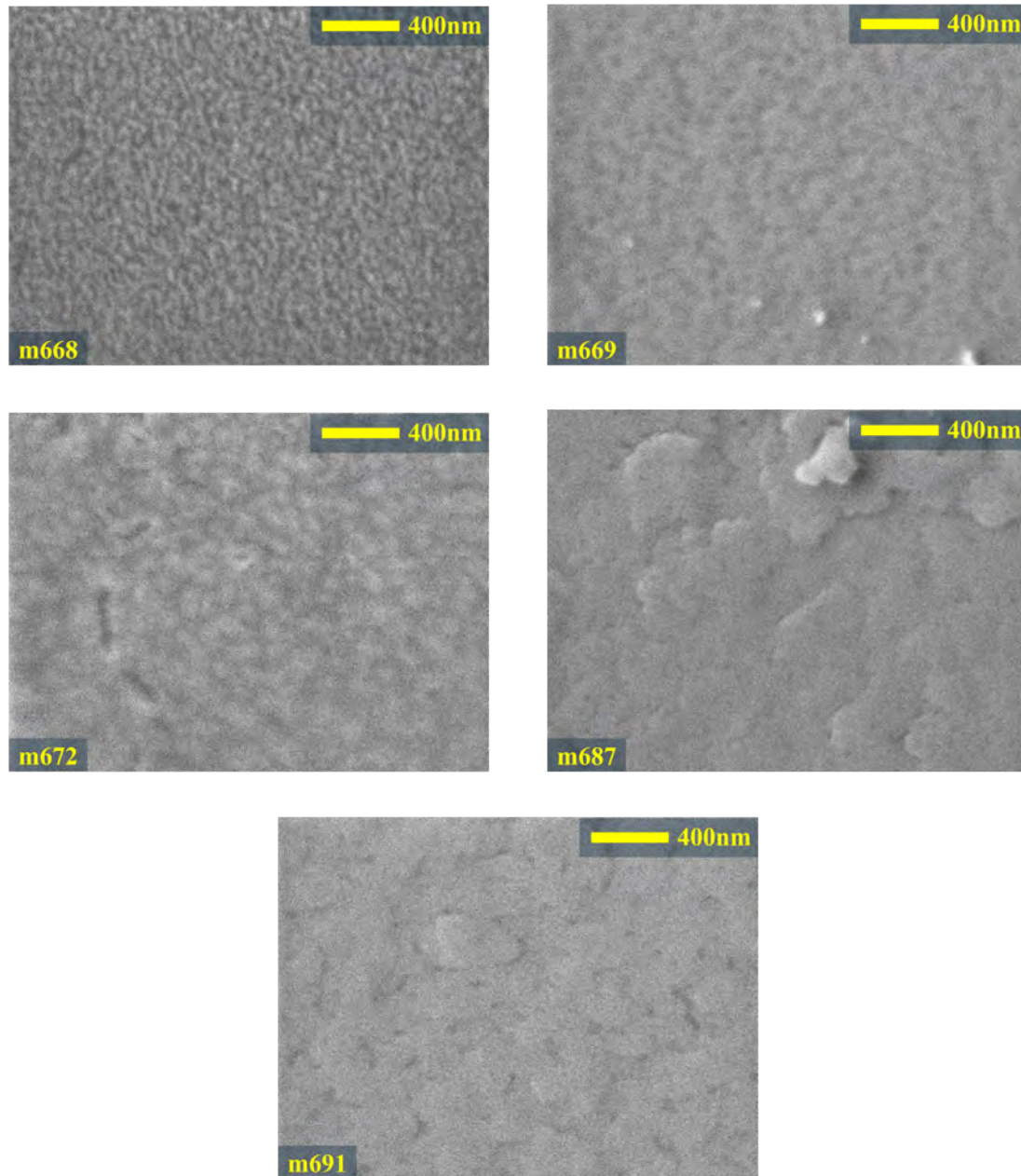


Figura 4.15: Imágenes de la superficie de las muestras obtenidas a partir de SEM. Se observa en todas ellas, a una escalárea de 400nm, un morfología plana.

Estos resultados parecen dar a entender que las condiciones de crecimiento lugar a una difusión apropiada para los átomos de nitrógeno. Sin embargo, al igual que en el estudio morfológica previo, también se encontró la presencia de cúmulos sobre la superficie de las películas, en especial sobre las muestras m687 como se muestra en la siguiente figura 4,16

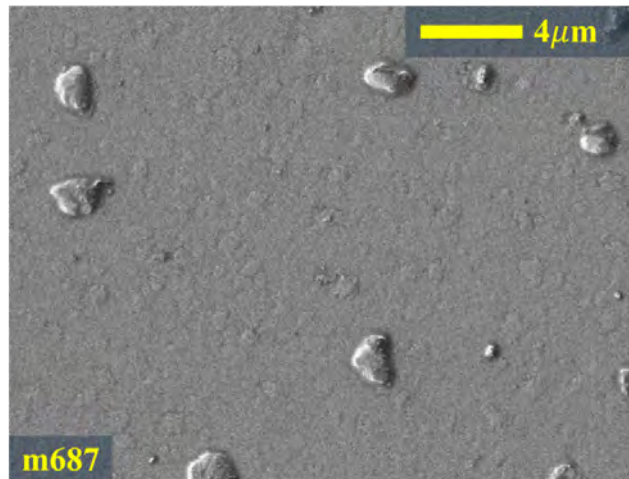


Figura 4.16: Imagen MBE de la muestra m687 (720°C de crecimiento) a escalárea de $4\mu m$. Se tiene la presencia de cúmulos.

Las cúmulos varían de tamaño desde $\sim 0,5\mu m$ hasta casi $\sim 2\mu m$. La formación de estas estructuras parece ser el resultado de realizar el crecimiento bajo condiciones ricas en metal como se he reportado anteriormente^[23]. El tamaño de estas imperfecciones es considerablemente grande para asumir que están compuestas por Al o N.

Por otro lado, la dimensión de los espesores de las muestras m687 y m691 se encontró emplean también MEB. Las películas se colocaron de manera transversal, así se localizaron 4 regiones donde se observa la película sobre el sustrato. Las imágenes 4,17 fueron analizadas y en función de la área y los píxeles que las conforman. Los espesores obtenidos se reportan en la figura 4,25. Fue necesario considerar en la medición un factor de $\cos(10)$ por errores de paralaje al no ser totalmente normal a la superficie la captura de la cara.

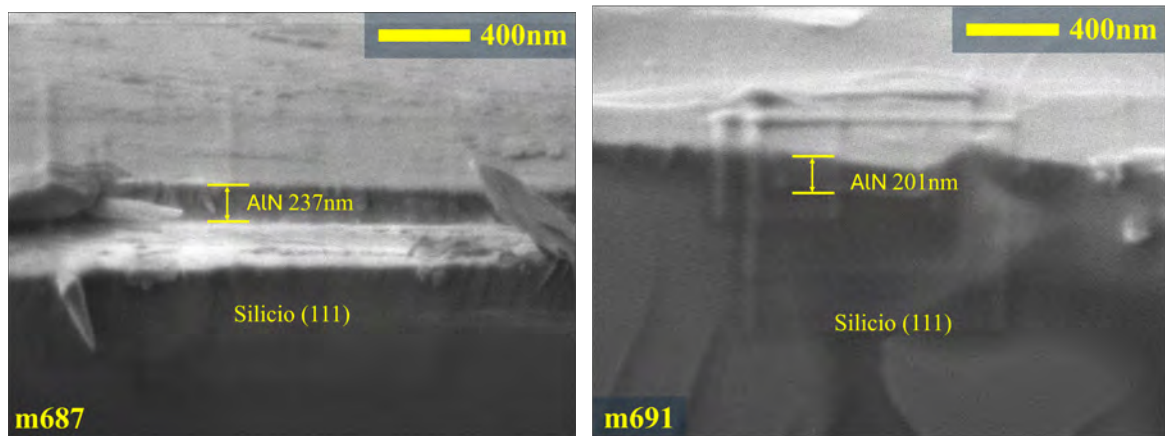


Figura 4.17: Fotografías laterales de las muestras m687 y m691. Se puede apreciar la película resaltada del sustrato de silicio, gracias a esto se pudo estimar el valor de los espesores.

4.2.3. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

Además de la toma de imágenes en el equipo de microscopía electrónica de barrido se realizó un estudio de EDS sobre las muestras para conocer la composición elemental de cada una de ellas, en especial las muestras m687 y m691 esto con el propósito de confirmar los cúmulos de material que se observa tanto en SEM como AFM son de Al. Esta técnica se basa en la emisión de rayos X secundarios (fluorescentes) al momento de excitar a los átomos en la muestra por una fuente de electrones. Esta excitación provoca que electrones de las capas más internas de los átomos sean expulsados. En el momento de que los electrones expulsados son reemplazados por electrones de capas más externas, se emiten rayos X (fluorescentes) y la energía de estos rayos secundarios es característico de cada material. Estos son colectados por un detector y con ello se obtienen espectros. Así, se puede identificar los elementos presentes y sus concentraciones.

En la figura 4,18 tenemos los espectros de las muestras, estos presentan dos grandes picos $\sim 0,4\text{keV}$ y otro en $\sim 0,5\text{keV}$ los cuales pertenecen al N y Al respectivamente. El análisis de los datos arroja que la composición química en las muestras es estequiométrica en Al y N. Se aprecian otros picos; en $\sim 0,4\text{keV}$, $\sim 0,5\text{keV}$ y $\sim 1,75\text{eV}$, estos pertenecen a los elementos carbono, oxígeno y silicio respectivamente^{[57],[58]}.

Muestra	C. atómica de Al (at. %)	C. atómica de N (at. %)	Total (at. %)
m668	50.05	49.95	100
m669	53	47	100
m672	50.29	49.71	100
m687	51.69	48.31	100
m691	52.17	47.83	100

Cuadro 4.10: Tabla con la composición química presente en la superficie de las muestras obtenidas por EDS.

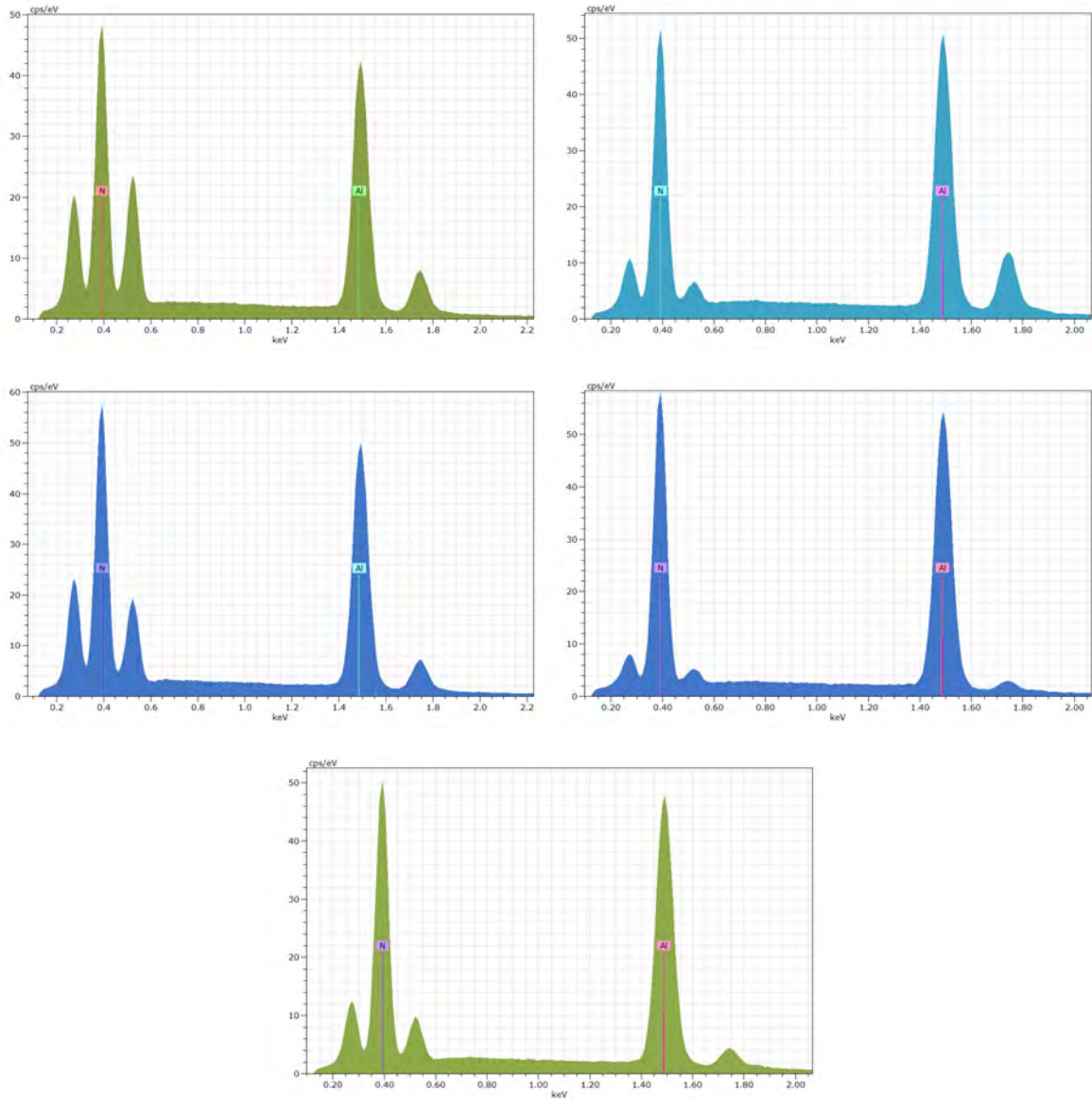


Figura 4.18: Espectros de EDS para las muestras. Se observan dos picos muy intensos; uno en $\sim 0,4\text{keV}$ y otro en $\sim 0,5\text{keV}$ los cuales pertenecen al N y Al respectivamente. La imagen superior izquierda es la muestra m668, la superior derecha la m669, medio izquierda m672, medio derecha m687 y la de abajo m691.

4.3. Análisis óptico

Los estudios ópticos: espectroscopia de modulación (EM) y reflectancia se realizaron, como se mencionó al inicio del presente capítulo, con la intención de encontrar el valor de la banda prohibida. En las secciones 2,4,3 y 1 se estableció que este valor está relacionado con la emisión/absorción de luz, gracias a la recombinación de portadores de carga entre la banda de conducción y valencia. Como las fuentes de luz con fines germicidas deben operar en el rango de 200-280 nm del espectro electromagnético es necesario un material con E_g tal que: $4.45\text{eV} < E_g < 6.2\text{eV}$. Los valores encontrados con EM para la banda prohibida para las muestras están en el rango de $5.9728\text{eV} < E_g < 6.0554\text{eV}$. Se encontraron realizando un ajuste lorentziano acorde al modelo propuesto por Aspnes. La muestra m672 exhibe el valor más alto mientras que m669 la menor. De igual manera gracias a los espectros de reflectancia se logró una asociación cercana a la banda: Por otro lado, el modelo de las matrices de complejas Fresnel se logró una simulación de los espectros en función del espesor y así estimar el espesor real.

4.3.1. Espectroscopia de modulación

Mediante experimentos de luminiscencia y fotorreflectancia convencional (modo brillante) no logramos obtener E_g , debido a la pobre sensibilidad de los detectores que se encuentran en el laboratorio en el rango del UVC. Además de no contar con una fuente de excitación lo suficientemente intensa en el rango de energías necesarias. Así pues, se propuso y se empleó el arreglo experimental de EM, el cual no hemos encontrado registro en la literatura de manera explícita. La construcción del experimento parte del principio detrás de las técnicas de espectroscopia de modulación, (3,1), en donde la reflectividad de un material cambia ante una perturbación de tal manera que la diferencia de los espectros perturbado y no perturbado da curvas de naturaleza de tercera derivada o primera derivada en función de la naturaleza de la perturbación. Los resultados a presentar a continuación fueron obtenidos con esta metodología, los detalles del arreglo experimental se encuentran en 3,1. Al final de esta sección se presentan resultados aplicando EM a otros materiales para corroborar la validez de los datos.

Como se acaba de describir empleando el arreglo de EM 3,1 se obtuvieron dos espectros de reflectividad, uno no perturbado R_{off} y otro perturbado R_{on} por el láser infrarrojo (750nm), el rango de mediciones abarca desde 180 – 240nm ya que el valor reportado por Martin Feneberg^[19] (2010) a temperatura ambiente es de 6.015eV (\sim 206 nm). Se realizó la diferencia de estos espectros y se normalizó como $\Delta R/R = (R_{off} - R_{on})/R_{off}$. En la figura 4,20 se presentan los espectros donde se aprecia el comportamiento lorentziano en todos ellos (a excepción de la muestra m691), con lo que se utilizó el ajuste de Aspnes dada por la ecuación 3,1, con $n=2.5$. De igual manera se presenta en el cuadro 4,11 un resumen de los valores encontrados por el ajuste.

Muestra	Banda prohibida (eV)	Γ Anchura (eV)
m668	6.009 ± 0.003	0.0493 ± 0.0024
m669	5.962 ± 0.003	0.0449 ± 0.0023
m672	6.071 ± 0.002	0.0633 ± 0.0016
m687	6.017 ± 0.002	0.0534 ± 0.0017
m691	5.966 ± 0.0052	0.1791 ± 0.0036

Cuadro 4.11: Resumen de los valores encontrados por el ajuste de Aspnes a la banda prohibida. El término Γ metodológico está asociado al tiempo de vida media.

Acorde al ajuste, las energías de la banda prohibida de las muestras siguen la relación: $m672 > m687 \approx m668 > m691 \approx m669$. Se tiene como hipótesis que la señal obtenida de EM en las muestra es el producto de dos fenómenos superpuestos; una perturbación eléctrica y térmica. Se mencionó anteriormente 3,1 que perturbaciones que preservan el hamiltoniano producen señales de naturaleza de primera derivada mientras que las que no lo preservan producen señales de tercera derivada. Cuando el láser de modulación es activado este atraviesa la película de AlN para luego ser absorbido en el silicio, produciendo un calentamiento que origina esta perturbación como sucede en la técnica de termorreflectancia. En particular la muestra m691 posee la señal con menor comportamiento de una tercera derivada por lo que es posible que el fenómeno de primera derivada esté más presente.

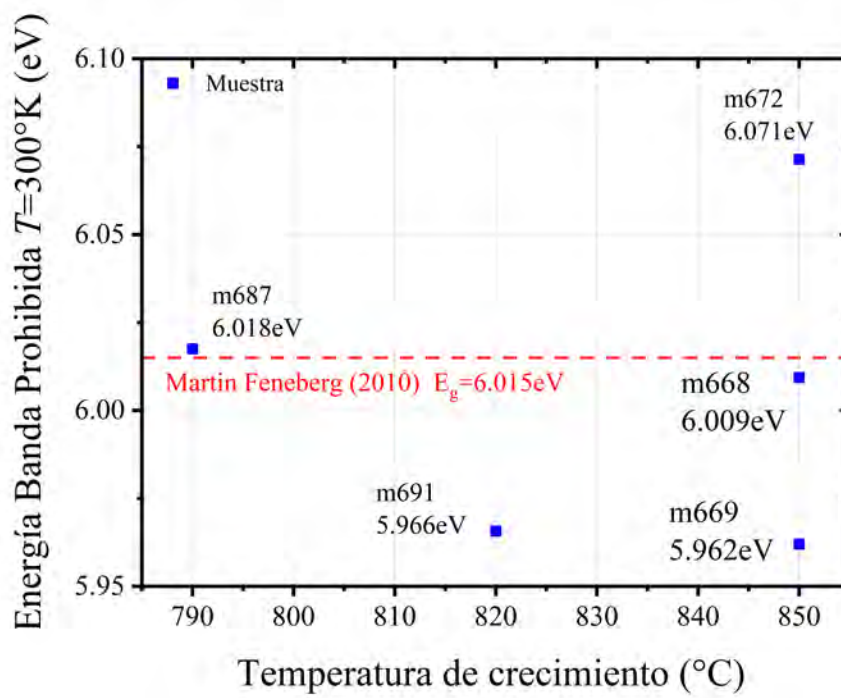


Figura 4.19: Comparación en función de la temperatura de crecimiento de la banda prohibida.

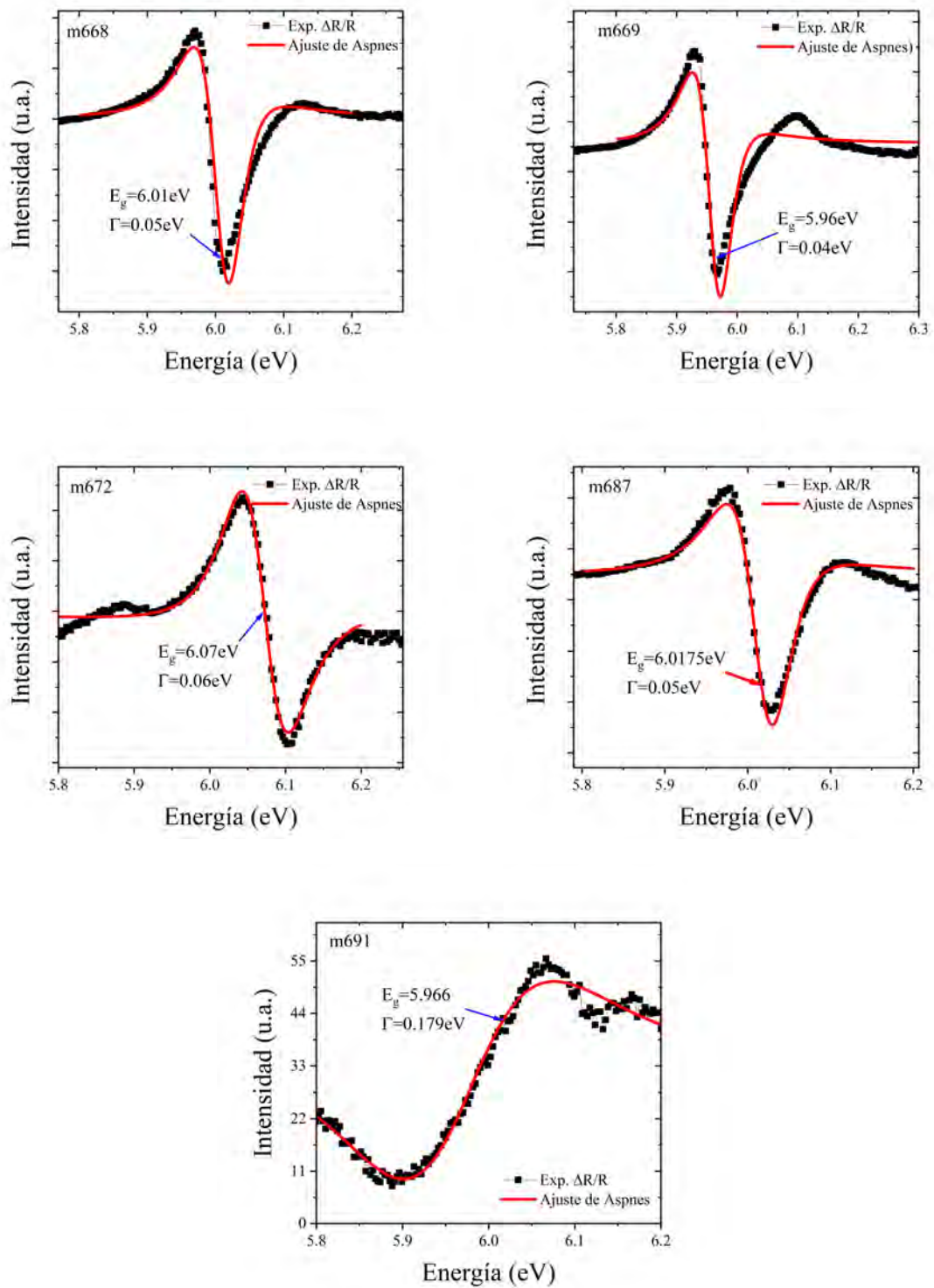


Figura 4.20: Espectros $\Delta R/R$ obtenidos EM. En todas las muestras se aprecia un comportamiento Lorentziano. El ajuste se realizó usando el modelo 3,1 con $n=2.5$.

4.3.2. Aplicación de EM

A continuación se presentan resultados aplicando la técnica de espectroscopia de modulación a diferentes materiales: 1) sustratos de Silicio (111), 2) películas de GaN/Si(111) dopado tipo-n crecidas por MBE y 3) películas de óxido de zinc (ZnO). Estas mediciones nos permiten sustentar que efectivamente la técnica descrita por el arreglo experimental 3,1 produce resultados obteniendo el valor de la energía de la banda prohibida. 4,21 y 4,22.

En la figura 4,21 se observa como el espectro de reflectancia del silicio con el láser apagado y luego encendido son iguales salvo por una contribución constante. No tiene ningún punto de intersección entre las curvas como si se obtuvo en el caso del AlN/Si(111), por tanto podemos concluir que la señal medida está asociada al AlN o más bien la heteroestructura AlN/Si(111).

El segundo experimento con GaN/Si(111) al tratarse de una estructura similar a las muestras AlN (mismo sustrato, película de la familia III-V, misma estructura cristalina y misma técnica de crecimiento) es esperado que al utilizar EM se obtenga de igual manera la energía de banda prohibida. El resultado se observa en la figura 4,23, se aprecia como las curvas de EM y PR tienen comportamientos similares y estos dos últimos están en concordancia con el espectro de fotoluminiscencia también se asocia a transiciones cerca de la banda prohibida. Así la técnica de EM reprodujo resultados obtenidos por otras dos técnicas.

Por último, en la figura 4,24 se observan también resultados de EM comparando contra resultados de PR y PL. El ZnO comparte la misma estructura que el AlN (wurtzita) sin embargo pertenece a otra familia (II-VI) y además el ZnO fue crecido por una técnica distinta (ALD), sin embargo de las curvas se aprecia que tenemos el mismo comportamiento que con el GaN. Los resultados de EM son similares a PR y PL asociando el mismo valor de la banda prohibida.

De todo lo anterior concluimos que la señal obtenida por EM no proviene del sustrato de silicio y además reproduce resultados por PR y PL en la estimación de la banda prohibida para dos materiales GaN y ZnO.

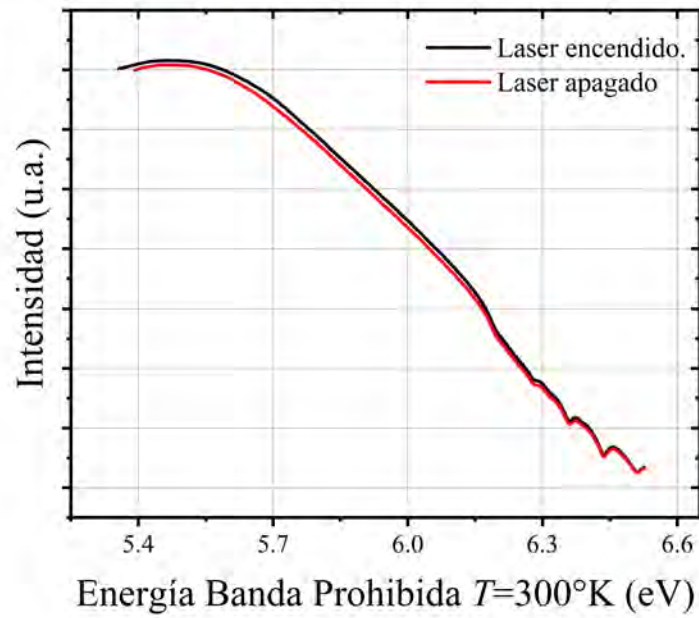


Figura 4.21: Espectro de sustratos de Si (111), el mismo utilizado en las películas delgadas de AlN del presente trabajo. Se observa como las curvas no se cruzan en ningún momento.

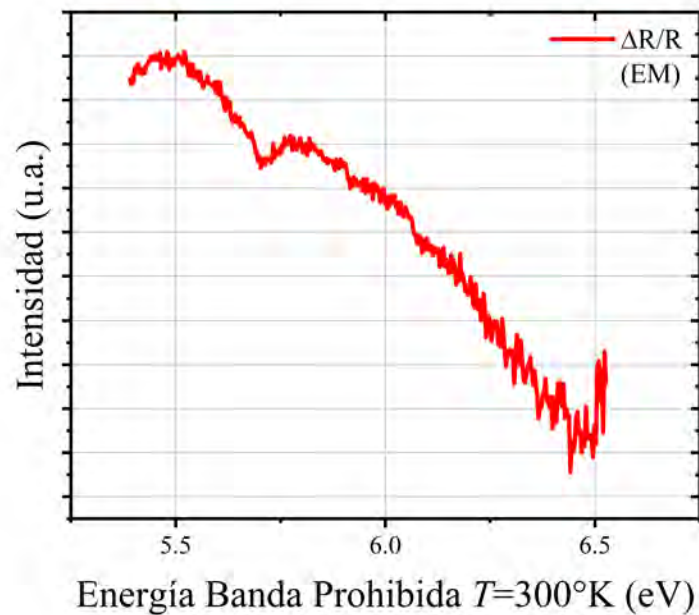


Figura 4.22: Espectro $\Delta R/R$ utilizando las curvas de reflectancia mostradas en la figura de arriba. No se tiene ningún comportamiento de naturaleza de tercera derivada.

Películas de GaN/Si(111) crecidas por MBE

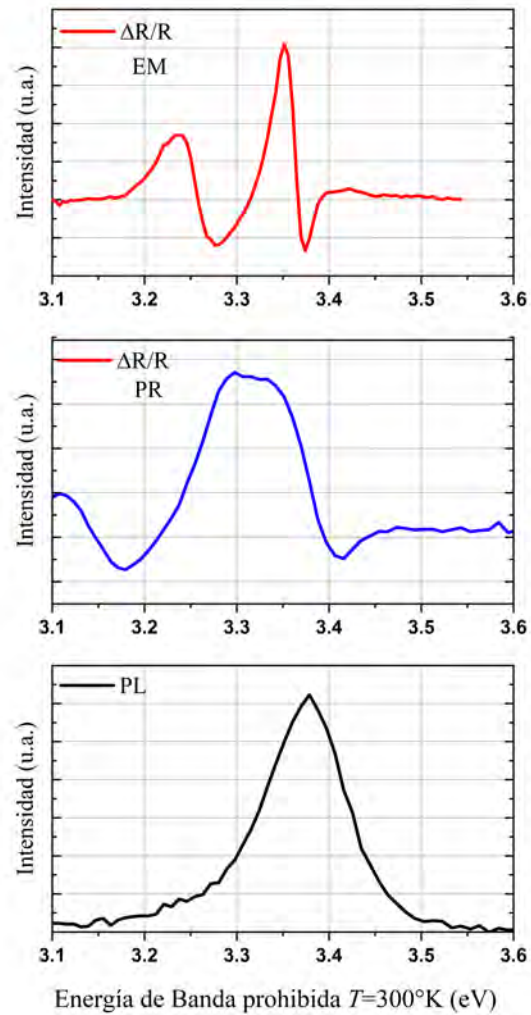


Figura 4.23: Comparación de los resultados de EM para GaN contra fotoluminiscencia (PL) y fotorreflectancia (PR). En la parte superior tenemos el resultado de EM, la del medio fotorreflectancia (PR) y en la de abajo fotoluminiscencia (PL), estas dos ultimas técnicas son usadas para determinar el valor de la banda prohibida.

Espectros de ZnO/Si crecidas por PLD

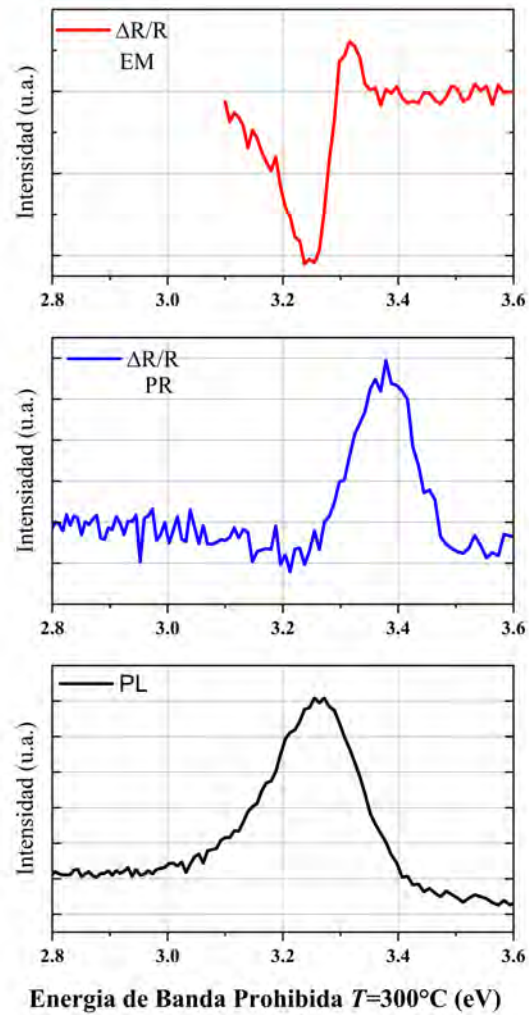


Figura 4.24: Comparación de los resultados de EM para ZnO contra fotoluminiscencia (PL) y fotorreflectancia (PR). En la parte superior tenemos el resultado de EM, la del medio fotorreflectancia (PR) y en la de abajo fotoluminiscencia (PL), estas dos últimas técnicas son usadas para determinar el valor de la banda prohibida.

4.3.3. Reflexión

Uno de los fenómenos que se presentan cuando el espesor de capas de material estructurado llega al orden centenas de nanómetros es que se observa la interferencia constructiva y destructiva de la luz reflejada en la interfaz de la película y su sustrato. En estudios de reflectancia UV-Visible se observan en los espectros oscilaciones, estas nos proveen información acerca del espesor de las películas. Por otro lado, el inicio de las oscilaciones también es un indicativo de la absorción de la luz del material y por ende de la banda prohibida por lo que su análisis refuerza los valores encontrados por EM.

Los espectros de reflectancia se obtuvieron haciendo incidir luz de una lámpara de deuterio enviada por medio de fibra óptica para que el haz dirigido forme un ángulo de 45° sobre la superficie de la película y en el ángulo suplementario se recogió la luz por otra fibra conectada a un espectrómetro de fibra óptica con respuesta espectral de 200 a 400 nm. De esta manera se obtuvieron los espectros, sin embargo, se realizó una medición sin la muestra para registrar el ruido presente en el sistema y finalmente se midió la curva de intensidad de la fuente de luz para normalizar la señal. Los espectros obtenidos se aprecian en la figura 4,27

Con el apoyo del análisis de datos por medio de la simulación de las matrices de Fresnel se puede calcular el espesor de las películas. Los espesores encontrados por este medio se resumen en el cuadro 4,12 y se contrastan con mediciones experimentales. En la figura 4,28 se tiene el ajuste de las curvas.

Muestra	Espesor teórico (nm)	Experimental (nm)
m668	160-165	188
m669	200-205	197
m672	185-190	209
m687	195-200	237
m691	170-175	201

Cuadro 4.12: Espesores calculados por el modelo de matrices de Fresnel mientras que los valores experimentales por 1) elipsometría y 2) SEM.

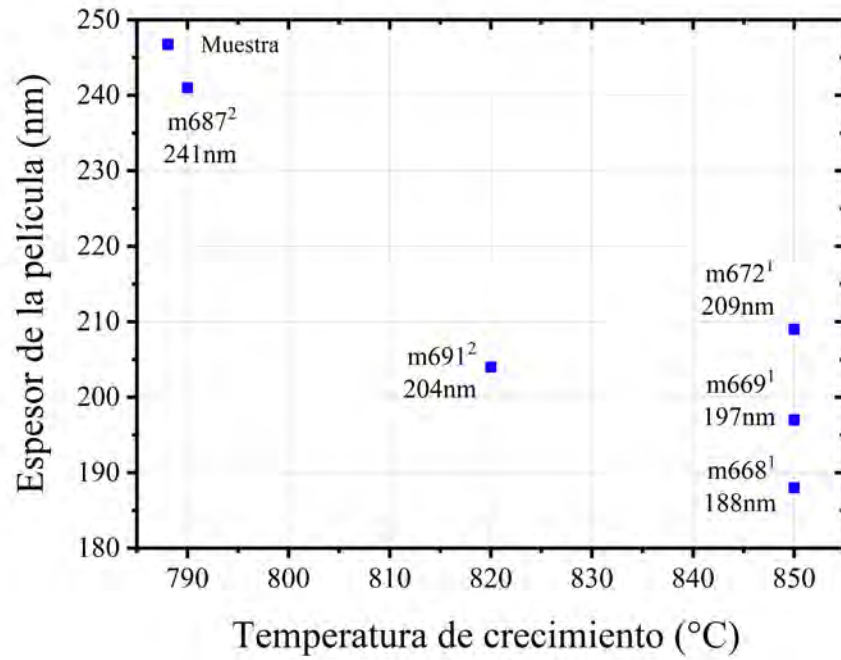


Figura 4.25: Espesor de muestras experimental, se calculo por dos métodos, 1) elipsometría y 2) Sem.

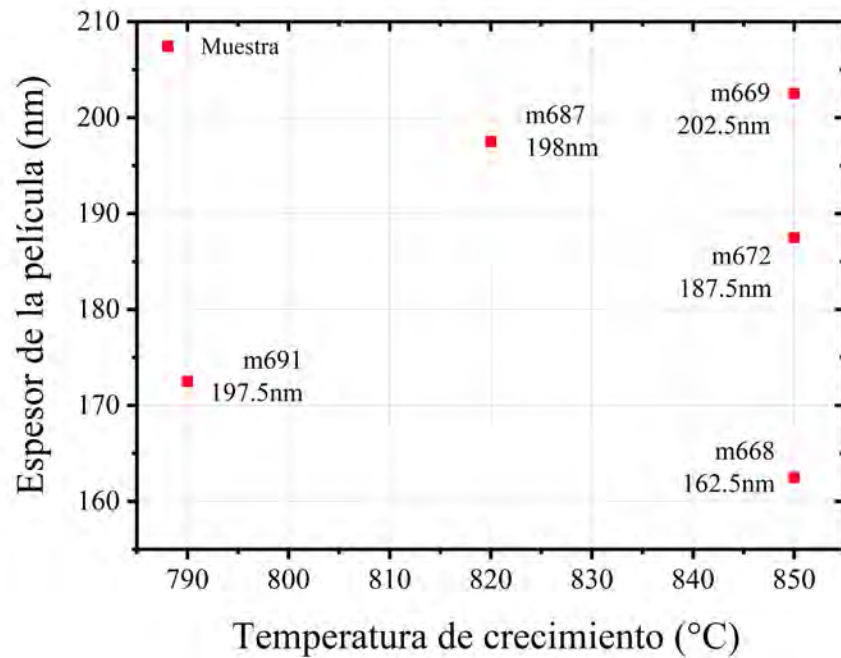


Figura 4.26: Espesor teórico de las muestras obtenido por simulación de matrices de Fresnel.

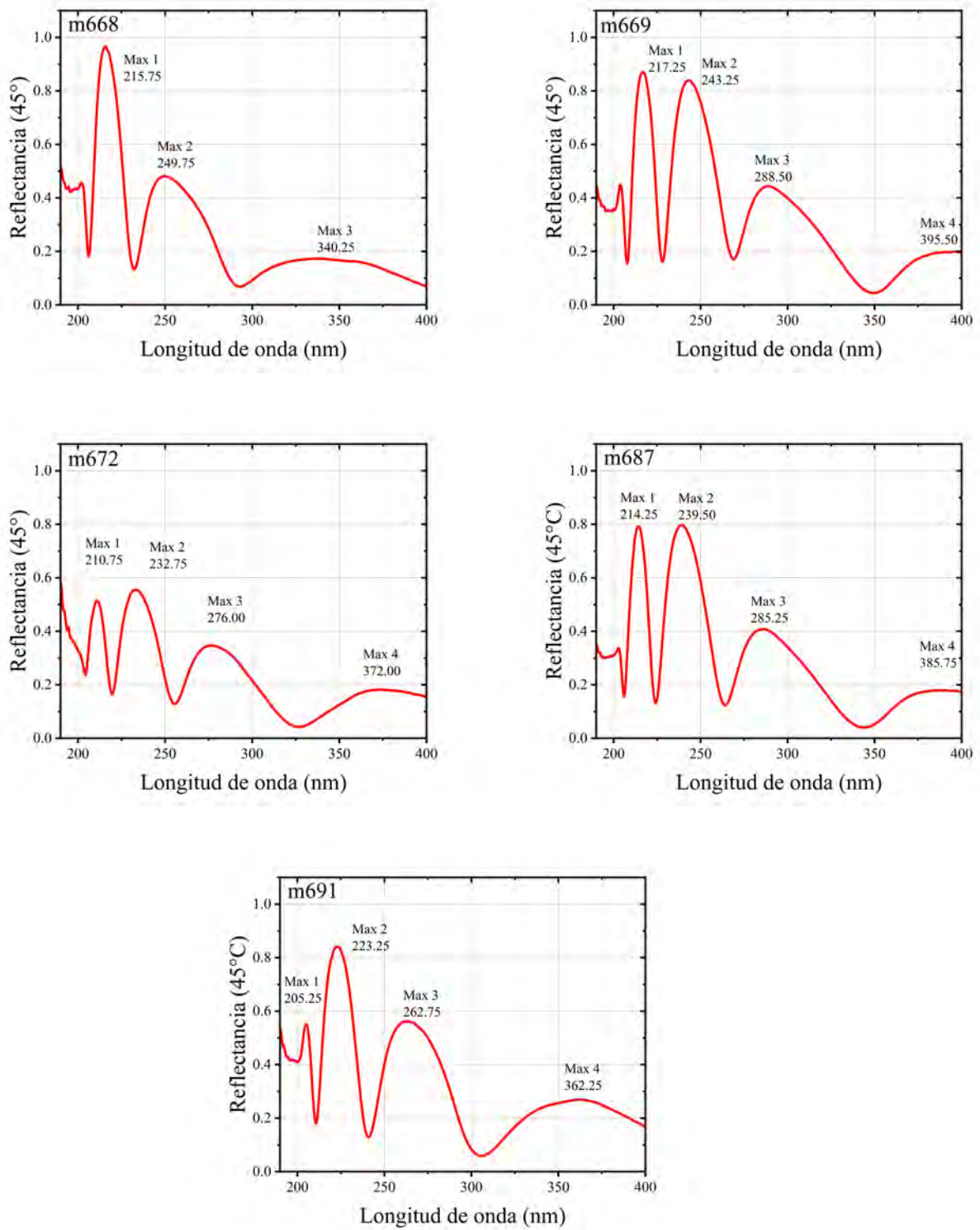


Figura 4.27: Espectros de reflexión capturados a 45°.

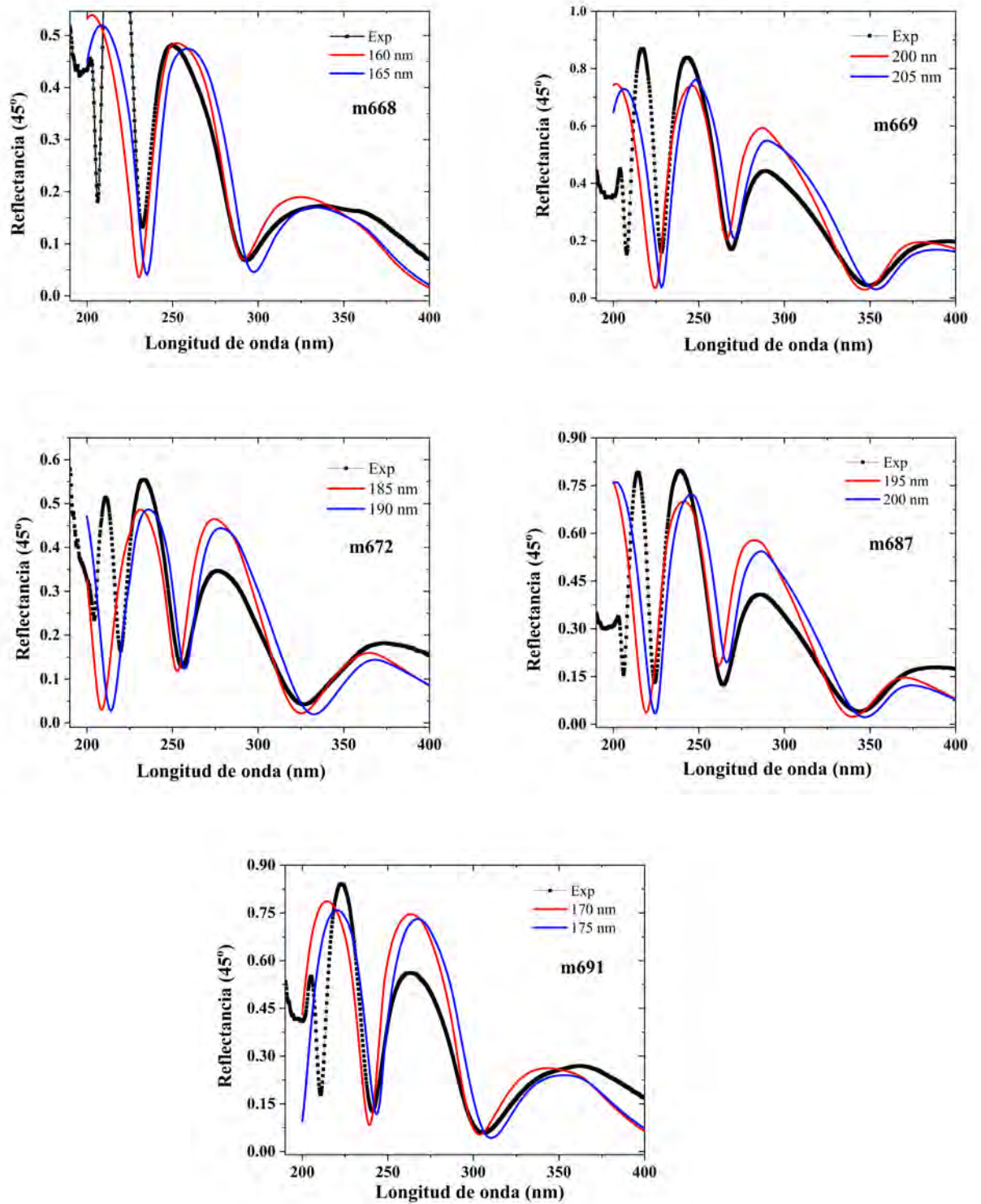


Figura 4.28: Comparación de espectro real de refracción con los obtenidos por la simulación de matrices de Fresnel.

4.4. Conclusiones

El presente trabajo se realizó buscando encontrar las condiciones óptimas de crecimiento de películas delgadas de AlN sobre sustratos de Si(111) por medio de la técnica de epitaxia por haces moleculares. El estudio se realizó en base a 5 muestras donde se varió la temperatura del sustrato y el flujo de la celda de aluminio. Las condiciones de crecimiento se encuentran en el cuadro 4,1. A partir de los diferentes técnicas empleadas se llegó a caracterizarlas en términos estructurales, morfológicos y ópticos. Los puntos principales a lo que se llegaron son los siguientes:

- Se encontró que las mejores condiciones de crecimiento en términos ópticos y cristalinos es a una temperatura de crecimiento de 850°C , con un flujo de $1.91 \times 10^{-7} \text{Torr}$.
- Si se disminuye el flujo ($1.4 \times 10^{-7} \text{Torr}$) el estrés residual también disminuye, los parámetros de red se vuelven mas idóneos afectando al valor de la banda prohibida y la morfología en la superficie.
- En cambio si se aumenta el flujo se aumenta el estrés y se afecta de manera más importante al valor encontrado de la banda prohibida. No hay ganancia significativa en el resto de parámetros.
- A medida de que se disminuye la temperatura de crecimiento la morfología en la superficie se vuelve mas rugosa.
- Se encontró que a medida que se aumenta el flujo de AlN el espesor de las películas aumenta, además el modelo empleado en los espectros de reflectancia respeta el comportamientos de los valores encontrados experimentalmente.
- Los valores de ancho medio encontrados por EM disminuyen al aumentar el flujo de Al pero aumentan al disminuir la temperatura, de igual manera los anchos medios en rayos X disminuyen al aumentar la temperatura.

Los puntos mencionados anteriormente resumen la caracterización realizada en esta investigación. La información presentada se espera que aporte significativamente a futuros estudios sobre materiales nitruros del grupo III-V, así como al uso de las distintas técnicas mencionadas. La relevancia de este trabajo radica en que los datos sobre las condiciones de crecimiento ayudarán a mejorar la calidad de futuros crecimientos de AlN mediante MBE. Este material, como se mencionó en la introducción de este texto, es de gran interés debido a sus excelentes propiedades, por lo que es importante lograr crecimientos de alta calidad para futuras aplicaciones.

Como se mencionó al inicio de este texto, el objetivo principal de este proyecto es demostrar que con las metodologías propuestas es posible caracterizar estas estructuras para su futura aplicación, por ejemplo, en dispositivos emisores de luz. Se realizaron más estudios de los planteados inicialmente debido a la necesidad de describir mejor las propiedades presentadas. Además se empleó la técnica que se ha denominado EM, que durante la realización de este trabajo no se encontró referencia de su implementación en otro lugar, para la obtención del valor de la banda prohibida. Se estudio el substrato para verificar que la señal proviene de la película de AlN. Los espectros obtenidos por la técnica EM en los materiales GaN y ZnO, son similares a los obtenidos por PR y PL. Queda pendiente obtener un modelo teórico, por el momento se tiene la hipótesis que se forman portadores de carga en la interfaz de los materiales en parte del silicio y estos se difunden hasta la superficie del AlN provocando el cambio de la señal de reflectancia. Así, se continuará trabajando con este material, dando un paso adicional en la dirección de obtener un dispositivo optoelectrónico, se seguirá realizando más caracterizaciones que han quedado pendientes como XRD en el modo Rocking curve para el cálculo de densidad de dislocaciones. Además de realizar mas estudios para entender mejor el mecanismo de la técnica EM mostrada. Con todo lo mencionado ha quedado probado que es posible caracterizar películas delgadas de AlN para su aplicación en algún dispositivo a partir de las técnicas expuestas.

Bibliografía

- [1] A. Volta, *Del Modo Di Render Sensibilissima la Più Debole Elettricità Sia Naturale, Sia Artificiale*. J. Nichols, 1782.
- [2] M. Faraday, “Xx. experimental researches in electricity.— fourth series,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 123, pp. 507–522, 1833.
- [3] H. S. T. O. Hiroko Inagaki, Akatsuki Saito and S. Fujimoto, “Rapid inactivation of sars-cov-2 with deep-uv led irradiation,” *Emerging Microbes & Infections*, vol. 9, no. 1, pp. 1744–1747, 2020. PMID: 32673522.
- [4] Y. Cheng, H. Chen, L. A. Sánchez Basurto, V. V. Protasenko, S. Bharadwaj, M. Islam, and C. I. Moraru, “Inactivation of listeria and e. coli by deep-uv led: effect of substrate conditions on inactivation kinetics,” *Scientific Reports*, vol. 10, p. 3411, Feb 2020.
- [5] J.-Y. Shin, S.-J. Kim, D.-K. Kim, and D.-H. Kang, “Fundamental characteristics of deep-uv light-emitting diodes and their application to control foodborne pathogens,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 82, no. 1, pp. 2–10, 2016.
- [6] K. Song, M. Mohseni, and F. Taghipour, “Application of ultraviolet light-emitting diodes (uv-leds) for water disinfection: A review,” *Water Research*, vol. 94, pp. 341–349, 2016.
- [7] B. C. Letson, J. W. Conklin, P. Wass, S. Barke, G. Mueller, M. A. J. Rasel, A. Haque, S. J. Pearton, and F. Ren, “Review—reliability and degradation mechanisms of deep uv algan leds,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 12, p. 066002, may 2023.
- [8] R. Xu, Q. Kang, Y. Zhang, X. Zhang, and Z. Zhang, “Research progress of algan-based deep ultraviolet light-emitting diodes,” *Micromachines*, vol. 14, no. 4, 2023.

- [9] R. K. Mondal, S. Adhikari, V. Chatterjee, and S. Pal, “Recent advances and challenges in algan-based ultra-violet light emitting diode technologies,” *Materials Research Bulletin*, vol. 140, p. 111258, 2021.
- [10] M. Kneissl, *A Brief Review of III-Nitride UV Emitter Technologies and Their Applications*, pp. 1–25. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [11] F. Briegleb and A. Geuther, “Ueber das stickstoffmagnesium und die affinitäten des stickgases zu metallen,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 123, pp. 228–241, 1862.
- [12] K. M. Taylor and C. Lenie, “Some properties of aluminum nitride,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 107, p. 308, apr 1960.
- [13] M. T. Duffy, *The Preparation and Properties of Heteroepitaxial III–V and II–VI Compounds for Surface Acoustic Wave and Electrooptic Devices*, pp. 150–181. New York, NY: Springer New York, 1978.
- [14] H.-D. Witzke, “Über wachstum von ain-einkristallen aus der dampfphase,” *physica status solidi (b)*, vol. 2, no. 8, pp. 1109–1114, 1962.
- [15] A. J. Shuskus, T. M. Reeder, and E. L. Paradis, “rf-sputtered aluminum nitride films on sapphire,” *Applied Physics Letters*, vol. 24, pp. 155–156, 02 1974.
- [16] S. Yoshida, S. Misawa, and A. Itoh, “Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation,” *Applied Physics Letters*, vol. 26, pp. 461–462, 04 1975.
- [17] W. Werdecker and F. Aldinger, “Aluminum nitride-an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits,” *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 7, pp. 399–404, 1984.
- [18] L. Jin, H. Zhang, R. Pan, P. Xu, J. Han, X. Zhang, Q. Yuan, Z. Zhang, X. Wang, Y. Wang, and B. Song, “Observation of the long afterglow in aln helices,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 6575–6581, Oct 2015.

- [19] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, and M. Bickermann, “High-excitation and high-resolution photoluminescence spectra of bulk aln,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075208, Aug 2010.
- [20] G. A. Slack, “Nonmetallic crystals with high thermal conductivity,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, pp. 321–335, 1973.
- [21] L. Trinkler, L. Botter-Jensen, P. Christensen, and B. Berzina, “Studies of aluminium nitride ceramics for application in uv dosimetry,” *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 92, pp. 299–306, 12 2000.
- [22] S. Zhang, H. Yang, L. Wang, H. Cheng, H. Lu, Y. Yang, L. Wan, G. Xu, Z. C. Feng, B. Klein, I. T. Ferguson, and W. Sun, “Structural, surface and optical studies of m- and c-face aln crystals grown by physical vapor transport method,” *Materials*, vol. 16, no. 5, 2023.
- [23] G. Koblmüller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Höslér, and P. Pongratz, “Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 9591–9596, 06 2003.
- [24] H. Schenk, G. Kipshidze, V. Lebedev, S. Shokhovets, R. Goldhahn, J. K. Lich, A. Fissel, and W. Richter, “Epitaxial growth of aln and gan on si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, pp. 359–364, 1999.
- [25] C.-L. Wu, J.-C. Wang, M.-H. Chan, T. T. Chen, and S. Gwo, “Heteroepitaxy of GaN on Si(111) realized with a coincident-interface AlN/ β -Si₃N₄(0001) double-buffer structure,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 4530–4532, 12 2003.
- [26] X. Liu, H. Li, A. Uddin, and T. Andersson, “Aluminum monolayers on si (111) for mbe-growth of gan,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 300, no. 1, pp. 114–117, 2007. First International Symposium on Growth of Nitrides.
- [27] K. L. Chopra and I. Kaur, *Thin Film Technology: An Introduction*, pp. 1–54. Boston, MA: Springer US, 1983.

- [28] A. Wagendristel and Y. Wang, *An Introduction to Physics and Technology of Thin Films*. G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series, World Scientific, 1994.
- [29] J. Bai, T. Wang, P. Parbrook, K. Lee, and A. Cullis, "A study of dislocations in aln and gan films grown on sapphire substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, no. 3, pp. 290–296, 2005.
- [30] I. Bhat, "3 - physical properties of gallium nitride and related iii–v nitrides," in *Wide Bandgap Semiconductor Power Devices* (B. J. Baliga, ed.), Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pp. 43–77, Woodhead Publishing, 2019.
- [31] C. Jin, R. Narayan, A. Tiwari, H. Zhou, A. Kvit, and J. Narayan, "Epitaxial growth of zinc oxide thin films on silicon," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 117, no. 3, pp. 348–354, 2005.
- [32] C. H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, and K. J. Chang, "Structural and electronic properties of cubic, 2h, 4h, and 6h sic," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 4485–4493, Feb 1994.
- [33] H. Shin, K. Jeon, Y. Jang, M. Gang, M. Choi, W. Park, and K. Park, "Comparison of the microstructural characterizations of gan layers grown on si (111) and on sapphire," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 63, pp. 1621–1624, Oct 2013.
- [34] W. A. Melton and J. I. Pankove, "Gan growth on sapphire," *Journal of Crystal Growth*, vol. 178, no. 1, pp. 168–173, 1997.
- [35] M. Johnson, W. Hughes, W. Rowland, J. Cook, J. Schetzina, M. Leonard, H. Kong, J. Edmond, and J. Zavada, "Growth of gan, ingan, and algan films and quantum well structures by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 175-176, pp. 72–78, 1997. Molecular Beam Epitaxy 1996.
- [36] M. Johnson, S. Fujita, W. Rowland, K. Bowers, W. Hughes, Y. He, N. El Masry, J. Cook, J. Schetzina, J. Ren, and J. Edmond, "Mbe growth and properties of gan

- on gan/sic substrates,” *Solid-State Electronics*, vol. 41, no. 2, pp. 213–218, 1997. Proceedings of the Topical Workshop on III-V Nitrides.
- [37] “Physical properties of crystals by j. f. nye,” *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 5, pp. 391–391, 1957.
- [38] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, “Properties of strained wurtzite gan and aln: Ab initio studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 115202, Sep 2002.
- [39] M. A. Herman and H. Sitter, *Introduction*, pp. 1–31. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [40] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins’ Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2010.
- [41] .-. Knudsen, Martin, *The kinetic theory of gases; some modern aspects*. Methuen’s monographs on physical subjects, London: Methuen & Co, 1934.
- [42] R. E. Stickney, R. F. Keating, S. Yamamoto, and W. J. Hastings, “Angular Distribution of Flow from Orifices and Tubes at High Knudsen Numbers,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 4, pp. 10–18, 01 1967.
- [43] J. Peatross and M. Ware, “Physics of light and optics: A free online textbook,” in *Frontiers in Optics 2010/Laser Science XXVI*, p. JWA64, Optica Publishing Group, 2010.
- [44] M. S. B. Hoque, Y. R. Koh, J. L. Braun, A. Mamun, Z. Liu, K. Huynh, M. E. Liao, K. Hussain, Z. Cheng, E. R. Hoglund, D. H. Olson, J. A. Tomko, K. Aryana, R. Galib, J. T. Gaskins, M. M. M. Elahi, Z. C. Leseman, J. M. Howe, T. Luo, S. Graham, M. S. Goorsky, A. Khan, and P. E. Hopkins, “High in-plane thermal conductivity of aluminum nitride thin films,” *ACS Nano*, vol. 15, pp. 9588–9599, Jun 2021.
- [45] D. Aspnes, “Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance,” *Surface Science*, vol. 37, pp. 418–442, 1973.
- [46] D. Gardiner, P. Graves, and H. Bowley, “Practical raman spectroscopy. 1989.”

- [47] K. G. Günther, “Aufdampfschichten aus halbleitenden iii-v-verbindungen,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 13, no. 12, pp. 1081–1089, 1958.
- [48] *General Properties of Nitrides*, ch. 1, pp. 1–129. John Wiley and Sons, Ltd, 2008.
- [49] M. Renninger, “„umweganregung“, eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgitterinterferenzen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 106, pp. 141–176, Mar 1937.
- [50] J. Yin, B. Zhou, L. Li, Y. Liu, W. Guo, D. N. Talwar, K. He, I. T. Ferguson, L. Wan, and Z. C. Feng, “Optical and structural properties of aln thin films deposited on different faces of sapphire substrates,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 36, p. 045012, mar 2021.
- [51] *General Properties of Nitrides*, ch. 1, pp. 1–129. John Wiley and Sons, Ltd, 2008.
- [52] J. M. Hayes, M. K. M. Kuball, Y. S. Y. Shi, and J. H. E. J. H. Edgar, “Temperature dependence of the phonons of bulk aln,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L710, jul 2000.
- [53] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin, and S. Zollner, “Vibrational properties of aln grown on (111)-oriented silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125313, Mar 2001.
- [54] W.-J. Lee and Y.-H. Chang, “Growth without postannealing of monoclinic vo₂ thin film by atomic layer deposition using vcl 4 as precursor,” *Coatings*, vol. 8, p. 431, 11 2018.
- [55] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French, “Vibrational spectroscopy of aluminum nitride,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1132–1136, 1993.
- [56] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, “Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN,” , vol. 58, pp. 12899–12907, Nov. 1998.

- [57] A. Bakri, N. Nayan, A. Shuhaimi, M. M. I. Megat Hasnan, N. A. Raship, W. I. Wan Omar, Z. Azman, R. Ali, A. M. W.H, M. K. Ahmad, and A. Aldalbahi, “Electrical and structural comparison of (100) and (002) oriented aln thin films deposited by rf magnetron sputtering,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, pp. 1–10, 05 2022.
- [58] S. Rovani, J. Santos, P. Corio, and D. Fungaro, “An alternative and simple method for the preparation of bare silica nanoparticles using sugarcane waste ash, an abundant and despised residue in the brazilian industry,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, 03 2019.