



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio mediante espectroscopía de fotoluminiscencia de
aleaciones semiconductoras basadas en Ga (In) N**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Física

P R E S E N T A :

Adolfo Mejía Montero

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A mis padres quienes no solo me dieron las condiciones materiales para poder estudiar y alcanzar grandes metas sino que me proporcionaron lo más importante: cariño y ejemplo, que han servido para guiarme a través de la vida y, de esta manera, superar todo obstáculo que se ponga en mi camino así como también disfrutar de cada alegría que encuentre.

A mis hermanos que son mis mejores amigos y a mis mejores amigos que son mis hermanos. La amistad es uno de las cosas que más atesoro y por lo tanto sin su apoyo y su compañía incondicional este trabajo no habría sido posible.

A mi inspiración más allá del mar, que me impulsa a embarcarme en una búsqueda continua de una mejor versión de mí mismo. Una versión que me permitiera acortar las distancias y hacer del mar un paso para poder alcanzarla.

A las nuevas amistades que hice en esta casa de estudios y que se transformaron en parte de mi familia. Las amistades que forje aquí, son sin duda, uno de las mayores recompensas que me llevo de esta experiencia.

A mis abuelos quienes son un ejemplo de lucha y superación constante. Una viva muestra de la capacidad del ser humano para forjar su propio destino y vivir de manera plena, alegre y humilde a pesar de haber alcanzado la cima. En especial a mi abuela Socorro Alarcón Santana, mejor conocida cariñosamente por todos nosotros como Coquita, por su apoyo y compañía durante los últimos años.

A todas las personas que he conocido en este camino llamado vida. Y que me han hecho el favor de guiarme, empujarme, retarme, darme la mano, compartir una sonrisa o vivir un momento, ya sea fugaz o eterno a su lado pues gracias a ello me encuentro aquí en este momento.

Contenido

<i>Tema</i>	<i>Página</i>
Resumen	4
Capítulo I: Introducción	5
Capítulo II: Fotoluminiscencia y modelos físicos	16
Capítulo III: Detalles experimentales	33
Capítulo IV: Resultados y discusión de fotoluminiscencia a temperatura ambiente	49
Capítulo V: Resultados y discusión de fotoluminiscencia a baja temperatura	56
Capítulo VI: Resultados y discusión de fotoluminiscencia con variación de la potencia láser	88
Capítulo VII: Conclusiones	94
Agradecimientos	98
Bibliografía y referencias	99

Resumen

Se realizaron una serie de estudios de fotoluminiscencia a baja temperatura y con variación de potencia de excitación a películas delgadas basadas en GaN crecidas por MBE y MOCVD en el CINVESTAV. El objetivo del presente proyecto fue el de analizar el espectro de emisión de estas películas con la técnica de fotoluminiscencia para caracterizar sus bandas de luminiscencia y determinar si estas podían utilizarse como emisor de una heterounión para crear celdas solares basadas en InGaN y GaN.

Todas las bandas incluyendo las asociadas con el excitón libre y el excitón ligado fueron estudiadas en temperaturas de 290K a 10K. Su posición energética con respecto a los cambios de temperatura se ajustó al modelo de Varshni que propone una relación cuadrática entre estas dos variables. El valor promedio de ambos excitones para todas las muestras a temperatura ambiente fue de 3.45 ± 0.005 eV para el excitón libre y 3.40 ± 0.005 eV para el excitón ligado.

Se encontraron bandas pertenecientes a defectos estructurales y nativos en las películas. Se determinaron los defectos y los procesos de recombinación a los cuales pertenecía cada banda, entre las cuales se pueden mencionar la banda DAP que es causada por procesos de recombinación par aceptor-donador, la banda BSF causada por dislocaciones planares basales en el crecimiento de la película, la banda UV/BL asociada con defectos nativos de vacancias de nitrógeno o por la contaminación de Zn debido a la impureza de los gases usados en la técnica MOCVD. También se estudió la banda de luminiscencia verde y amarilla asociada a diferentes estados del mismo defecto de vacancias de galio, y cuya presencia es negativa para los propósitos de este proyecto ya que resta transparencia a nuestro emisor de GaN en la heterounión.

Al final de este estudio se determinó que la mejor película en cuanto a calidad sería la M-416, tanto para utilizar como un emisor en celdas solares de heterounión, pues es la que presentó una menor banda de luminiscencia amarilla y verde, como para posibles usos dentro de aplicaciones optoelectrónicas como en láser o LEDs pues la película mostró algunos indicios de ganancia óptica como resultado del análisis de potencia de excitación variable. Un hallazgo importante fue la eliminación de la banda BSF causada por dislocaciones en la película M-412 gracias a una capa buffer intermedia de aluminio nitrurado de manera no intencional, entre el sustrato de silicio (111) y la capa de GaN. Lo cual produjo una estrecha banda de emisión a bajas temperaturas perteneciente al excitón ligado del GaN.

Capítulo I: Introducción

Los últimos 50 años han sido un periodo de tiempo sumamente importante para la humanidad. Dentro de este corto periodo la población casi se ha triplicado pasando de dos mil quinientos millones en el año de 1950 a un poco más de siete mil millones de seres humanos hasta el día de hoy. Además, la energía promedio per cápita que consume una persona también ha aumentado estrepitosamente en los últimos 50 años. Debido a esto el tema energético ha cobrado una importancia enorme.

La evolución de las fuentes energéticas a través de la historia nos ha llevado de la madera, pasando por el carbón hasta los derivados del petróleo y el gas. En el mundo aproximadamente un 81.5% de la energía se crea a partir de combustibles fósiles según cifras del Banco Mundial. En un principio esto no representaba un gran problema, pues la cantidad de energía necesaria para satisfacer las demandas de la población no era tan significativa. Sin embargo, los fenómenos antes mencionados combinados con la urbanización y la industrialización, hacen posible que cada vez más personas requieran acceso a servicios de energía eléctrica, transporte y, además, tener capacidad de unirse a la sociedad de consumo actual, lo cual dispara de manera tremenda la cantidad de energía que se necesita para satisfacer las demandas de la sociedad.

Por si esto fuera poco, nuestra principal fuente de energía tiene varios problemas graves a considerar. En primera, se trata de un producto no renovable; es decir, tratamos con un recurso finito cuyo uso es insostenible en el largo plazo debido al ritmo de consumo actual. Esto significa una escasez que se va incrementando con el tiempo, lo cual implica una serie de problemas económicos como la dificultad gradual de extracción del petróleo y/o gas natural, lo cual deriva en grandes gastos para crear tecnología cada vez más innovadora que apunte a mantener el ritmo de extracción estable.

Además de esto, es necesario tomar en cuenta los impactos ambientales que tiene el uso de esta fuente de energía. Esto fue algo que parecía inofensivo hasta hace poco tiempo. Todavía en Londres hace unos 100 años el panorama de una ciudad rebotante de chimeneas humeantes y un ambiente repleto de smog significaba, crecimiento y progreso.

Pero esto comenzó a cambiar cuando una mañana en el año de 1952 la ciudad de Londres amaneció con 4,000 habitantes menos que murieron debido a una densa niebla de smog que descendió en la ciudad debido a las bajas temperaturas. Londres en ese momento era uno de los centros urbanos que representaban el progreso y el desarrollo que conllevaba la industrialización, pero en ese día se convirtió en ejemplo de los costos sociales y ambientales que son consecuencia del abuso de energías fósiles.⁽¹⁾

Como consecuencia de lo anteriormente descrito, la humanidad se ha embarcado en una búsqueda reciente de sustitutos de fuentes energéticas que sean lo suficientemente grandes como para cubrir las necesidades actuales de la población a través del tiempo, que tengan un bajo impacto ambiental y, además, que sean producidas de manera responsable con la sociedad. En este escenario es donde entran las energías renovables y una de las más importantes es la energía solar.

La energía solar es un recurso virtualmente inagotable pues la existencia de vida en el planeta está ligada completamente a ella. Además, es una fuente gratuita y enorme de energía que se encuentra desaprovechada alrededor del mundo. En México, por ejemplo se calcula que sería necesario únicamente usar la energía solar captada por el 1% del desierto de Sonora para satisfacer las demandas energéticas de todo el país.⁽²⁾

La generación de energía solar está libre de residuos como el CO₂ y otros gases de efecto invernadero. Además hacen posible el acceso a energía eléctrica en comunidades aisladas sin la necesidad de extender grandes cantidades de cables y destruir ecosistemas en el proceso. Debido a esto el impacto ambiental que tiene es básicamente el de la extracción de los materiales de fabricación (donde el componente básico es Silicio que es el segundo material más abundante en la corteza terrestre).

La energía solar tiene una serie de ventajas económicas derivadas de su carácter de renovable. La primera es un abastecimiento continuo, esto quiere decir que la cantidad de energía solar que recibimos es independiente de la cantidad de energía que utilicemos pues depende de una fuente externa que es el sol. Esto es algo muy importante pues hace posible que suceda un fenómeno muy provechoso en términos económicos: El costo de la

energía solar, en general, sólo puede disminuir con el tiempo pues con las mejoras tecnológicas y el incremento en la eficiencia de producción y distribución cada vez será más accesible.

Es aquí donde la investigación y la ciencia cobran una gran importancia pues el avance tecnológico contribuirá a hacer esta tecnología cada vez más accesible para la población en general y de esta manera cada vez más personas optarán por utilizar energía fotovoltaica eléctrica en sus hogares. La investigación en materiales que componen las celdas solares se convierte entonces en una pieza fundamental para el avance de las energías renovables y su accesibilidad para la población en general. Es en este contexto que el presente trabajo sobre las propiedades del GaN (Nitruro de Galio) se hace presente.

El GaN es un compuesto del tipo III-V. De hecho, el Galio (Ga) y el Nitrógeno (N) pertenecen a los grupos III y V de la tabla periódica, respectivamente. En ese material los átomos de Ga y N pueden acomodarse de modo que formen una estructura cristalina. Por definición, una estructura de ese tipo consiste en una repetición periódica en el espacio de un motivo, que a su vez es formado por un grupo de átomos. Consecuentemente, un minúsculo observador situado en uno de los átomos del motivo tendría la misma visión de la estructura, si fuera trasladado a una de las copias de ese átomo. A la forma de repetir el motivo se le llama red cristalina, mientras que el motivo en sí es denominado base de la estructura cristalina. Es interesante notar que los átomos de la base pueden ser enumerados, y podemos imaginar que a cada uno de ellos corresponde una red periódica de átomos, la cual llamamos naturalmente subred atómica. Así, la estructura cristalina puede ser imaginada como un conjunto de subredes geoméricamente idénticas que difieren en su posición y en la especie atómica constituyente. En particular, hasta donde sabemos, hay dos posibles estructuras cristalinas del nitruro de galio: wurtzita y blenda de zinc.⁽³⁾

La estructura de wurtzita debe su nombre a un mineral de sulfuro de zinc y hierro, y consiste de una red hexagonal tridimensional y una base de cuatro átomos: dos átomos

de Ga y dos de N. A su vez, la red hexagonal tridimensional es formada por una red hexagonal bidimensional con distancia interatómica $a \approx 3.19 \text{ \AA}$. Desde el punto de vista químico, es importante notar que la estructura del GaN es tal que cada átomo posee cuatro vecinos más próximos, los cuales son de N para el Ga y viceversa. Además, los enlaces de cada átomo con cada par de vecinos forman un ángulo de $\arccos(-1/3) \approx 109.471^\circ$. Éste no es más que el ángulo entre los enlaces C-H en la molécula de metano (CH_4), y sabemos que está asociado a la hibridación sp^3 . En el caso del metano los orbitales híbridos son solamente del carbono, mientras que en el GaN participan orbitales híbridos de las dos especies químicas, Ga y N.

Se trata de un material muy duro, mecánicamente estable, con alta capacidad de transmisión de calor. Su sensibilidad a la radiación ionizante es baja (igual que otros nitruros del grupo III), por lo que es un material adecuado para fabricar componentes de satélites. Las aleaciones del GaN que han sido más ampliamente utilizadas en óptica y electrónica son nitruro de galio e indio (InGaN) y el nitruro de galio y aluminio (AlGaN).

Las siglas que usamos aquí omiten la estequiometría del material. En esas aleaciones, el número total de átomos de N coincide con la suma de las cantidades de átomos de los elementos del grupo III. Además, es usual denotar por x el porcentaje de In con respecto al total de In y Ga en el InGaN . Esas dos informaciones son expresadas en la fórmula global $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. También es importante tener en cuenta que, en general, una aleación como el InGaN no posee la periodicidad de un cristal. Sin embargo, si ignoramos la diferencia entre los átomos de In y Ga, tendremos un cristal. Por ejemplo, la estructura podría ser wurtzita. La diferencia entre el GaN y la aleación InGaN está en que los sitios del Ga en el primer material son ocupados desordenadamente por átomos de In o Ga en el segundo material.

El GaN es un semiconductor de banda prohibida amplia, o sea, aislante cerca del cero absoluto de temperatura ($-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$) y un conductor razonable a la temperatura ambiente. Para comprender esto, podemos imaginar que cada electrón sólo se puede mover en el cristal si su energía está en alguna de las bandas permitidas, que a su vez son separadas por bandas prohibidas. Convenientemente, esa energía es expresada en

electrón-Volt (eV), que no es más que la energía potencial que un electrón adquiere al pasar por una diferencia de potencial de un Volt, o sea, 1.60218×10^{-19} Joules. Además, en el equilibrio a bajas temperaturas, los electrones llenan los niveles de energía en orden creciente.

En un aislante, la última banda que contiene electrones está llena y se llama banda de valencia. La banda inmediatamente superior, que se llama banda de conducción, está totalmente vacía. Ambas bandas están separadas por una banda prohibida o gap (del inglés). Entonces, cuando la temperatura aumenta, los niveles de energía inferiores (superiores) de la banda de conducción (valencia) quedan parcialmente ocupados (desocupados). Lo más importante es que, en la presencia de un campo eléctrico débil, los electrones en bandas parcialmente ocupadas producen una corriente eléctrica. Por cierto, a la hora de describir la conducción producida por la banda de valencia, es más fácil concentrarse en los estados desocupados o huecos (de carga positiva) que el de los propios electrones.

Además, la incidencia de luz en el GaN puede producir más huecos y electrones de conducción, si su frecuencia es mayor que E_g/h , donde E_g es el ancho del gap y h es la constante de Planck (4.13567×10^{-15} eV s). Si pensamos en longitud de onda, ésta debería ser menor que ch/E_g , donde c es la velocidad de la luz en el vacío (299,792,458 m/s) y, por tanto, $ch \approx 1239.84$ eV nm. El gap del GaN es 3.4 eV, cuando la estructura es wurtzita y 3.2 eV, cuando es blenda de zinc. La primera estructura es la más usada en electrónica de alta potencia y en dispositivos de alta frecuencia. Desde la década de 1990 ha sido utilizada en diodos emisores de luz (LED). El valor de longitud de onda que corresponde al ancho de su gap es 365nm. Si estudiamos el espectro electromagnético notamos que ese valor corresponde a una luz ultravioleta y está muy próximo del límite con la luz visible (380nm).

En su forma pura el GaN resiste el agrietarse y puede ser depositado sobre películas finas de zafiro (mineral de Al_2O_3) o de carburo del silicio (SiC). El GaN puro puede ser modificado mediante la introducción de átomos de silicio en los sitios de Ga, o átomos de

oxígeno en los de N. Ese proceso es llamado dopaje y produce un exceso de electrones de conducción en el semiconductor, que pasa a ser clasificado como tipo n (de negativo). Alternativamente, el dopaje puede consistir en sustituir átomos de Ga por magnesio. De esa forma se obtiene un semiconductor tipo p (de positivo), pues la falta de electrones es un exceso de huecos. Sin embargo, la inclusión de impurezas en el nitruro de galio, en particular de silicio y de magnesio, afecta considerablemente la estructura cristalina convirtiéndolo en un material frágil. En general, el GaN y sus aleaciones también tienden a tener una alta concentración de defectos o dislocaciones, que van desde cien millones hasta diez mil millones de defectos por centímetro cuadrado, cuando son dopados con impurezas de silicio y/o magnesio. Por otro lado, el crecimiento de cristales de GaN no es tan fácil como el crecimiento de silicio. El GaN funde a una temperatura de 2500°C, por lo que es necesario mantener una presión de 64×10^4 atm para evitar la descomposición del material.

Los semiconductores del tipo III-V al cual pertenece el GaN han sido considerados como excelentes candidatos para la construcción de celdas solares de tipo tándem y de películas delgadas debido a sus amplios rangos de variación en el gap (entre 0.64 eV y 6.14 eV a 300K), esto cubre todo el espectro visible y gran parte del espectro solar. Además por sus características tienen buena estabilidad a altas temperaturas, excelente conductividad térmica y eléctrica y pueden obtenerse como semiconductores tipo n o tipo p. Debido a estas características se pueden construir celdas solares con estructuras tipo pin (p-GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /n-GaN).

Lo que se quiere en este caso para el GaN es que funcione como un emisor lo más transparente posible dentro de las heterouniones en las celdas solares de InGaN. Como podemos ver en la figura 1 el papel del GaN sería el de emisor. Se trata de crear un campo eléctrico entre las capas de p-GaN y la n-GaN debido a que en el GaN dopado p existe una cantidad menor de electrones libres que en el GaN tipo n. Esto para crear una diferencia de potencial que permita capturar los electrones generados por el efecto fotoeléctrico que tiene lugar cuando los fotones del sol son absorbidos por el InGaN.

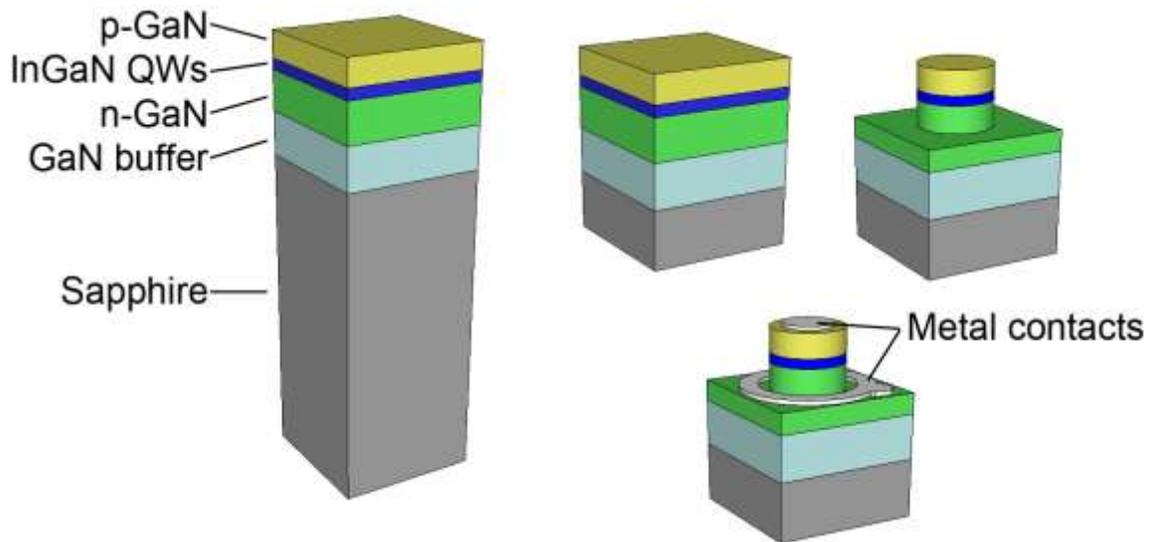


Fig. 1. Imagen que muestra una heterounión para una celda solar conformada por una capa de InGaN entre dos capas de GaN tipo p y n, crecidas sobre zafiro y una capa buffer de GaN.

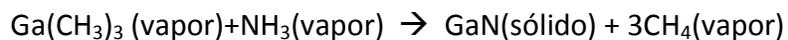
Sin embargo, se denomina emisor transparente pues la misión del GaN es la de crear esta diferencia de potencial sin absorber la luz del sol, pues esto disminuiría la cantidad de recombinaciones que ocurrirían en la zona del InGaN que es donde nos interesa se produzcan estos procesos para que los electrones sean capturados y aprovechados en una corriente eléctrica.

Los métodos actuales para depositar GaN son bastante caros. Los dos principales son MBE (Molecular Beam Epitaxy) y MOCVD (Metal Organic-Chemical Vapor Deposition). Además de lo costoso del equipo, está también el problema de los reactivos que son bastante caros. La técnica de crecimiento de materiales denominada depósito químico de vapores metalorgánicos (MOCVD, por sus siglas en inglés) es una técnica de crecimiento. Se basa en el transporte de vapor de los precursores y subsecuentes reacciones químicas entre los materiales del grupo III, alcalinos y del grupo V, hidruros, de la tabla periódica en la zona caliente. En esta técnica la composición y la razón de crecimiento son controladas por la razón de flujo másico de los componentes y la disolución de los mismos en el vapor de

transporte. Las fuentes de los materiales precursores para los elementos del grupo III son líquidas, las fuentes del grupo V son comúnmente hidruros gaseosos. El sustrato se sitúa en un bloque de grafito llamado suscepto y es calentado por radiación de un arreglo de lámparas que emiten en el infrarrojo.

Los materiales metalorgánicos son almacenados en burbujeadores por donde pasa un gas portador, generalmente Hidrógeno. La temperatura del burbujeador controla la presión de vapor del material precursor. El gas de transporte se satura con el material fuente y transporta el vapor hacia la zona donde se encuentra el sustrato a una cierta temperatura. Una característica importante del proceso de MOCVD es que las paredes del sistema se mantienen a una temperatura menor que la zona donde se encuentra el sustrato lo que minimiza el depósito en las paredes.

La ecuación básica que describe el proceso de crecimiento del GaN en un sistema MOCVD es:



Sin embargo, los detalles de la reacción aún no son bien comprendidos y se cree que ocurren reacciones intermedias complejas. Para los depósitos se emplean reactores a baja presión y a presión atmosférica. El equipo consta de una cámara de cuarzo que en su interior contiene al suscepto de grafito. Este es calentado por medio de un arreglo de lámparas que emiten en el infrarrojo. El suscepto puede contener una oblea de hasta dos pulgadas de diámetro.

La técnica de epitaxia por haces moleculares o MBE, por sus siglas en inglés, es la técnica que se utilizó para crecer la mayoría de las películas estudiadas en el presente trabajo. Es una técnica muy versátil para el crecimiento de estructuras epitaxiales, principalmente películas delgadas, hechas de materiales semiconductores, metales o aislantes. En esta técnica los materiales cristalizan por medio de reacciones entre haces moleculares o atómicos que tienen cierta energía térmica y la superficie de un sustrato es calentado a una temperatura adecuada. El proceso anterior se lleva a cabo en condiciones de ultra

alto vacío. Los haces provienen de celdas, conocidas como celdas Knudsen que están diseñadas para proveer una distribución angular de átomos o moléculas en el haz. El sustrato es calentado a la temperatura necesaria y además es rotado, por efecto de un mecanismo, para mejorar la homogeneidad del material depositado. La composición de la película epitaxial y, en su caso, el nivel de impurificación dependerá de las razones de llegada de los materiales fuente, lo que a su vez depende de las razones de evaporación de los materiales.

Es una técnica versátil para crecer películas delgadas. En esencia, es un método refinado de evaporación en condiciones de ultra alto vacío que se usa para la síntesis de películas delgadas y de estructuras para estudios fundamentales así como dispositivos de aplicación, como láseres, transistores de alta movilidad, detectores, etc. Las principales características de un sistema MBE son:

a) Temperaturas de crecimiento relativamente bajas (1000°C), lo que limita la difusión de los materiales y ayuda al diseño de interfaces abruptas. Esto es muy importante porque los dispositivos actuales demandan estructuras multicapas.

b) La razón de depósito típica es de 1 micrómetro por hora. Esta velocidad de crecimiento asegura la homogeneidad en la superficie de sustratos de grandes dimensiones. El control del crecimiento se lleva a cabo por medio de obturadores mecánicos que se encuentran frente a las celdas Knudsen y se utilizan para modular los haces. Por esta razón la composición y los niveles de impurificación pueden ser controlados a escala atómica.

c) Es compatible con otras técnicas de crecimiento in-situ para monitorear el proceso de crecimiento.

La cámara principal o reactor provee un ambiente de ultra alto vacío para el proceso de crecimiento. Aquí se encuentra el manipulador donde el sustrato es calentado y rotado. También dentro del reactor el sistema cuenta con una técnica de análisis in-situ para el monitoreo del proceso de crecimiento. La técnica se conoce como RHEED, por sus siglas

en inglés (Refraction of High Energy Electrons Diffraction). La posición de las celdas se diseña para asegurar una composición óptima de las epicapas y uniformidad en el espesor. Los flujos moleculares son controlados por medio de controladores de temperatura de alta precisión. Gracias al crecimiento epitaxial de este dispositivo se puede asegurar un crecimiento muy homogéneo del material sobre el sustrato. Esto facilita que no existan muchas diferencias en el material dependiendo de dónde nos coloquemos.

Se han ideado algunas maneras de abaratar el costo de estos procesos utilizando, por ejemplo, métodos como el llamado CSVT (Close Space Vapor Transport), que hasta ahora se ha utilizado ampliamente para la fabricación de celdas solares basadas en CdTe/CdS. Sin embargo, aún existen retos que superar debido a que las características termodinámicas y cinéticas del GaN son diferentes.⁽⁴⁾

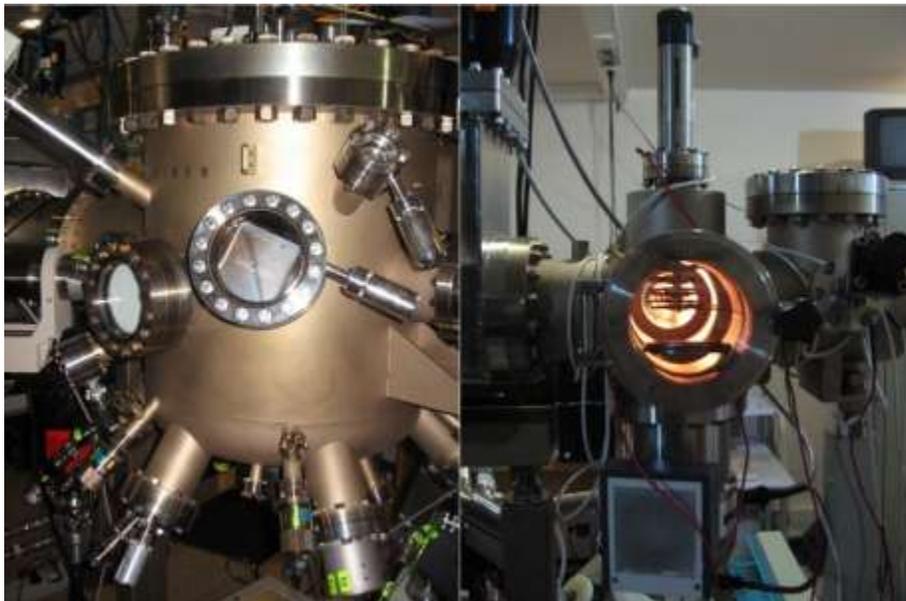


Fig. 2. Imagen del sistema MBE que se encuentra en el CINVESTAV con el cual se crecieron las películas presentadas en este trabajo.

IMS research, que es una compañía dedicada a proveer servicios de consultoría e investigación en el mercado global de los electrónicos, señaló en un estudio reciente que el mercado emergente hoy en día de los semiconductores basados en GaN crecerá de

prácticamente 0 en el 2011 a más de mil millones de dólares en el 2021 ⁽⁵⁾. Sin embargo, el informe de mercado determinó que existen algunos obstáculos para la aceptación del mercado principal de los dispositivos GaN de potencia. El primero es la disponibilidad, ya que hay pocos transistores GaN disponibles en la producción en masa. Los productos de fabricantes de la competencia no son estándar y no hay segundas fuentes. En segundo lugar, la tecnología carece de madurez hasta ahora. En general, el rendimiento del dispositivo y las tasas de defectos del material GaN necesitan mejorar.

El objetivo de este proyecto es justamente hacer un análisis de fotoluminiscencia de películas delgadas de nitruro de galio que fueron provistas por el Departamento de Física del CINVESTAV-IPN. Esto con el objetivo de encontrar y explicar de la mejor manera posible los defectos que puedan contener y ayudar en el proceso de investigación.

Capítulo II: Fotoluminiscencia y modelos físicos

El método de la fotoluminiscencia es una herramienta que se puede utilizar para observar propiedades ópticas y electrónicas de los materiales. Una cualidad muy importante de la fotoluminiscencia es que es un método no destructivo cuando se toma en cuenta la resistencia de la muestra a la irradiación. Esto significa que podemos usarlo las veces que sean necesarias sin destruir la muestra que queremos analizar, habiendo tomado en cuenta la resistencia de la película con respecto a la radiación láser.

El método en principio es simple. Se ilumina la muestra con una fuente de fotones. Lo que se busca es que nuestro material consiga absorber la energía de estos fotones para que después el mismo material emita parte de esta energía en forma de otro fotón con una energía bien definida que será el que nos dará la información que necesitamos. La forma en la que el material absorbe y emite luz se debe a la existencia de distintas bandas permitidas en las cuales los electrones se pueden acomodar en el átomo, de esta manera cuando un fotón es absorbido por el material el electrón pasa a un estado excitado del cual vuelve emitiendo un nuevo fotón con una energía bien definida. Esta energía bien definida del nuevo fotón que se emite es la que nos puede dar información valiosa acerca del material, acerca de su estructura atómica y por lo tanto de los defectos que puede contener la estructura en general.

En el caso de los semiconductores como el GaN tenemos la banda de valencia y la banda de conducción que están separadas por la banda prohibida mejor conocida como gap. Los electrones tienen una energía correspondiente a la banda de valencia, pero pueden aumentar su energía para llegar a la denominada banda de conducción. Esto puede ocurrir siempre y cuando la energía que le demos al electrón de la banda de valencia sea al menos tanta como la energía de banda prohibida, o gap, que separa la banda de valencia de la banda de conducción.

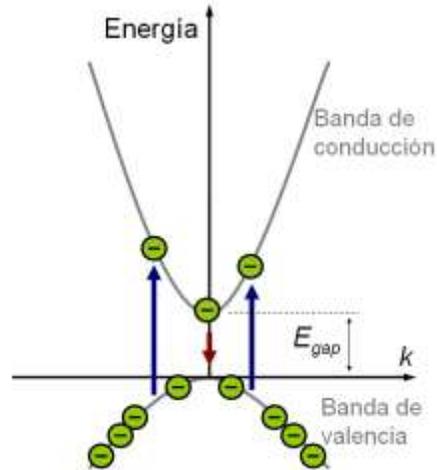


Fig. 3. Representación gráfica de las bandas de valencia y de conducción y el gap del material, el cual es la diferencia energética que separa ambas bandas y que el electrón debe obtener del fotón para pasar de una banda a otra.

Cada vez que un electrón salta de la banda de valencia a la banda de conducción deja un hueco, el cual se trata como una partícula con todas las de la ley para evitarnos en lugar de eso tratar a cada uno de los electrones que rodean el hueco.

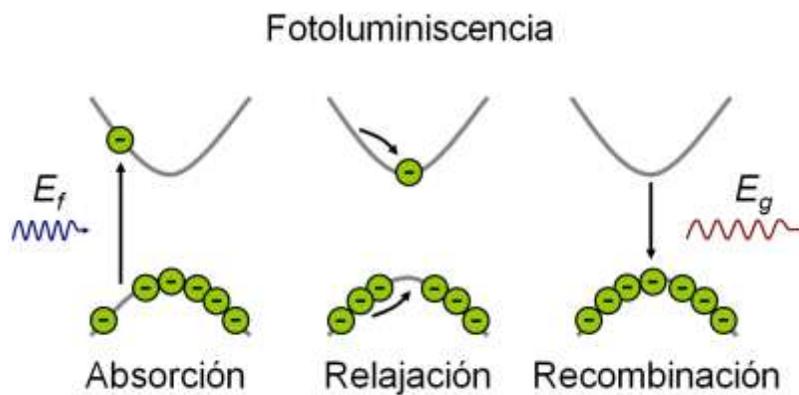


Fig. 4. Representación gráfica de los tres procesos físicos involucrados en la fotoluminiscencia.

Después de este proceso, en el que el electrón que absorbió la energía del fotón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, viene un proceso de relajación en el cual desciende hasta la parte más baja de la banda (suponiendo que esté libre y no haya electrones con esas energías). Esta energía que pierde el electrón se comunica al cristal, al material que estudiamos, en forma de calor. Con el hueco dejado en la banda de valencia ocurre un proceso similar. El hueco que nos ha dejado el electrón al pasar a la banda de conducción pierde su energía subiendo hasta el borde de la banda de valencia y trata de encontrar el estado de mínima energía al igual que lo hace por ejemplo una burbuja de aire cuando sube a la superficie de un recipiente de agua.

Cuando ambas partículas, electrón y hueco han pasado por este proceso de relajación ocurre otro fenómeno llamado recombinación. Esto sucede cuando el electrón de la parte más baja de la banda de conducción vuelve a recombinarse con el hueco de la parte más alta de la banda de valencia y debido a la conservación de energía se emite entonces un fotón con una energía bien definida E_g . Esta energía E_g es exactamente la misma energía del gap de nuestro material.

Al conjunto de electrón hueco se le conoce en conjunto como excitón, es decir es una cuasipartícula de carga neutra. Cuando la energía que absorbió el electrón es tal que lo lleva a un estado energético superior en la banda de conducción se le conoce como excitón libre, este electrón podría ser capturado y alejado del núcleo si existiera un campo eléctrico que lo desplazara en alguna dirección pues no está atado al átomo por ninguna fuerza ya que ha superado la energía requerida por el gap.

Por otro lado, cuando el electrón que crea el hueco tiene una energía insuficiente para llegar a la banda de conducción se dice que aún está ligado al núcleo.

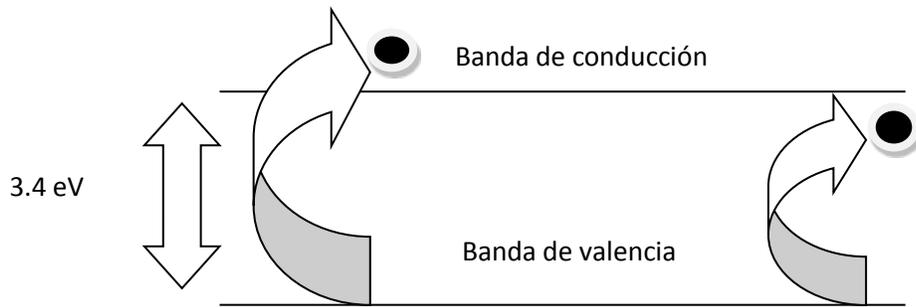


Fig. 5. Representación gráfica de los excitones libre y ligado que se crean al iluminar el semiconductor con la fuente láser.

Son justamente estos fotones emitidos por el proceso de recombinación los que queremos estudiar para observar las propiedades de la muestra. A través del estudio del espectro de emisión podemos saber cuáles son los compuestos presentes en nuestra película y cuáles son las impurezas o los posibles defectos que tiene nuestra muestra. Una película de calidad debería tener la cantidad mínima de defectos posibles, es decir, mostrar una combinación radiativa perfecta de la banda de conducción a la banda de valencia.

En la práctica la recombinación radiativa perfecta con valor energético del gap, como se ve en la figura 6 es imposible de observar, pues siempre habrá un número de defectos presentes en las películas. Estos defectos introducen nuevos estados energéticos permitidos entre la banda de valencia y la banda de conducción, y se manifiestan como deformaciones en nuestro espectro cuando hacemos el análisis de fotoluminiscencia, como se puede apreciar en la figura 7. Existen algunos defectos que son tan importantes que incluso pueden apreciarse dentro del espectro como bandas luminiscentes independientes.

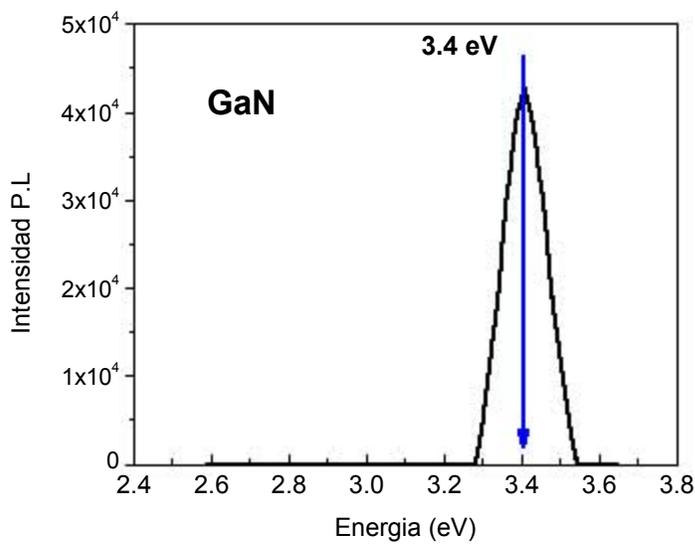
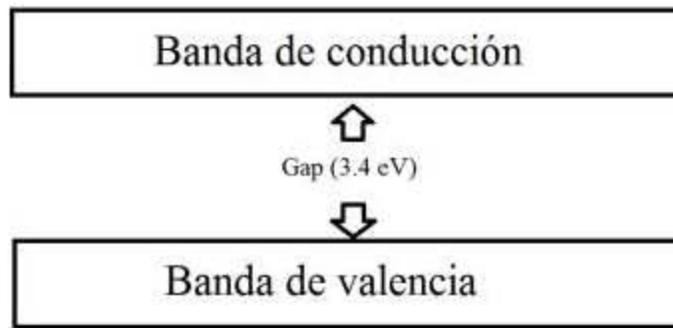


Fig. 6. Representación gráfica del proceso de recombinación radiativa sin defectos que experimenta el electrón para pasar de la banda de conducción a la banda de valencia, emitiendo un fotón con energía igual al gap.

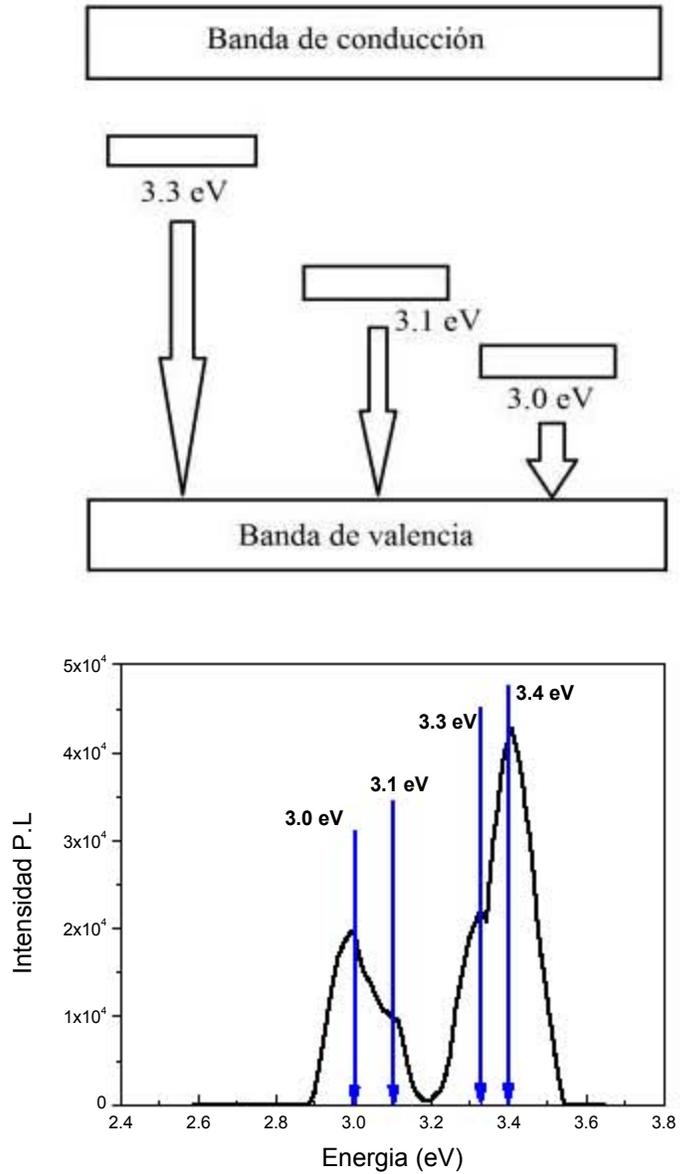


Fig. 7. Representación gráfica del proceso de recombinación radiativa presentando defectos, que habilitan nuevos niveles energéticos permitidos entre la banda de valencia y de conducción y se traducen en nuevos picos o bandas de luminiscencia en el espectro.

Estos defectos en la película pueden ser defectos estructurales o defectos nativos. Los defectos estructurales son los que ocurren por dislocaciones o cambios en los parámetros de red del material durante su crecimiento. Esto se puede deber por ejemplo a diferentes

parámetros de red entre el sustrato donde se crece la película y el compuesto que se utiliza para crecer la película delgada.

En un principio el material que es depositado tenderá a acoplarse a la estructura del sustrato en el que crece. Sin embargo, su estado de mínima energía lo fuerza a retomar su parámetro de red original, provocando así una tensión en las capas de las cuales se compone la película. Mientras mayor es el grosor del compuesto depositado sobre el sustrato más tienden las capas superiores a recuperar su estado de mínima energía y su parámetro de red. En este proceso se crean defectos estructurales como dislocaciones, los cuales tienen una sección eficaz de captura de los electrones a niveles energéticos que se encuentran entre las bandas de conducción y de valencia. En teoría una capa buffer que tenga un parámetro de red parecido al del compuesto que se está creciendo podría ser depositado entre el sustrato y el compuesto que se depositará para, de esta manera, minimizar los defectos estructurales en el compuesto que se busca depositar, y por lo tanto los niveles energéticos o trampas habilitadas por dichos defectos.

Un ejemplo bastante común en el caso de películas de GaN es el de un sustrato de silicio y la capa de GaN que se deposita. Ambos poseen estructuras diferentes y, por lo tanto, si se crece el GaN directamente sobre el silicio nos encontraremos con los fenómenos antes descritos: al comienzo el GaN se acoplará a la estructura del silicio creando una tensión entre ambas capas; sin embargo, al aumentar este grosor veremos cómo el GaN tratará de recuperar su estructura para estar en el estado de mínima energía. En este proceso de relajación se producirán fallas estructurales y defectos que activaran trampas y por lo tanto nuevos estados electrónicos permitidos como vimos en la figura 7. Estos defectos estructurales podrían ser disminuidos si entre el sustrato y el GaN se crece una capa buffer de algún compuesto con un parámetro de red mucho más parecido al del GaN, como el AlGaN, por ejemplo. Esto podemos apreciarlo en la figura 8.

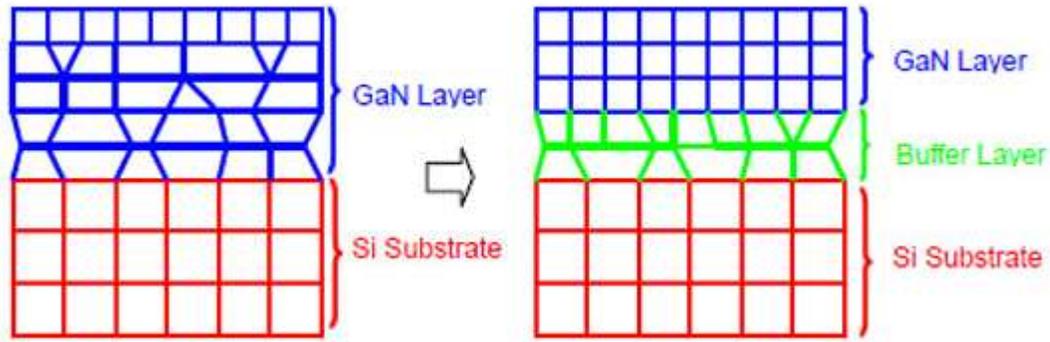


Fig. 8. Representación de cómo se da el proceso de relajación y los defectos estructurales causados por crecer un compuesto sobre un sustrato con parámetro de red diferente, en este caso el GaN y el Silicio. Además de mostrar cómo una capa buffer entre ambos puede llevar a minimizar dichos defectos estructurales.

Los defectos nativos pueden ser vacancias de algún compuesto dentro del arreglo atómico. Es decir, la falta de algún elemento, como por ejemplo en caso del GaN la falta de un nitrógeno o de un galio, dentro del arreglo periódico de la película. Estas vacancias crean la necesidad de capturar otro tipo de elementos para completar los enlaces. Esto puede causar impurezas de carbono, oxígeno u otros materiales que una vez más activan diferentes niveles energéticos entre nuestras bandas y se reflejan en el espectro como picos que corresponden a otras energías distintas al gap del material.

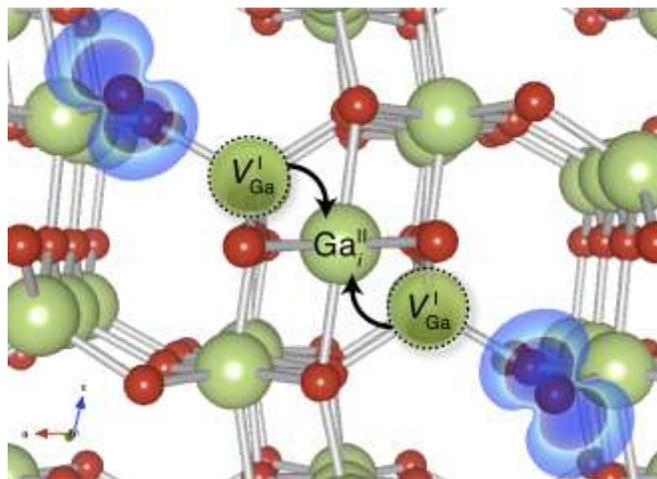


Fig. 9. Representación de una vacancia de Galio en la red de GaN.

Es de esta manera como la fotoluminiscencia puede ayudarnos de una forma, rápida, no destructiva y eficiente a identificar defectos dentro de las películas. Se convierte así en una herramienta muy útil para dar testimonio acerca de la calidad estructural de las mismas. Si recordamos la figura 1 podemos ver que entonces se hablará de una película de calidad cuando se presente la menor cantidad de defectos que produzcan nuevos estados electrónicos permitidos además del gap, ya que estos nuevos estados contribuirán a la absorción de luz solar en otras longitudes de onda haciendo que nuestro emisor sea menos transparente. Lo mismo aplica para aplicaciones en optoelectrónica como láser y LEDs. Mientras más monocromático sea el pico que se presenta en el espectro de fotoluminiscencia mejor será el dispositivo que se podrá crear pues la longitud de onda en la que emita estará mucho mejor definida.

Un experimento de fotoluminiscencia normalmente está montado de la siguiente manera:

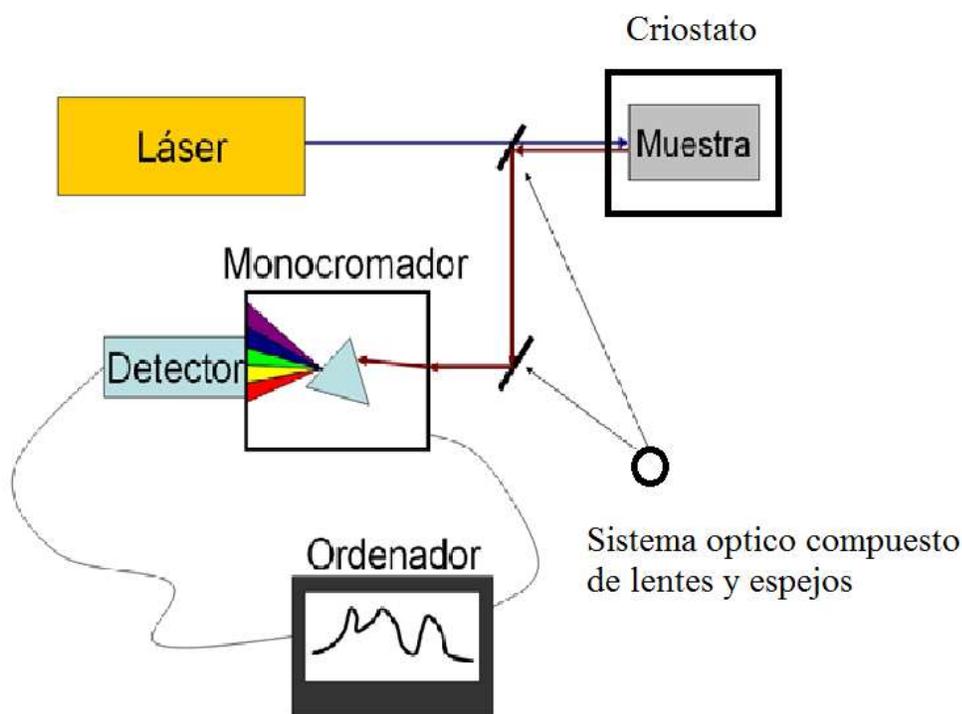


Fig. 10. Representación gráfica del arreglo experimental estándar necesario para llevar a cabo un estudio de espectroscopia de fotoluminiscencia.

Se dedicará una sección completa a detallar el montaje experimental con el que se trabajó específicamente en el proyecto. Sin embargo, es importante explicar el proceso general rápidamente. El proceso comienza con una fuente luminosa que en general es un láser. Este láser, como ya vimos con anterioridad, debe de emitir fotones con una energía mayor a la del gap del material y proporcionar la energía necesaria a los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. El láser entonces ilumina la muestra del material que se quiera analizar provocando que se produzcan los procesos de absorción, relajación y recombinación antes descritos (figura 4). El proceso de recombinación emite fotones con la información requerida para el estudio del material, por lo tanto, deben de recuperarse para su posterior análisis.

Esto generalmente se hace a través de un arreglo óptico integrado por espejos y/o lentes que enfocan y guían la luz hacia el espectrógrafo, el cual tiene dentro un monocromador que separa la luz para su posterior análisis en las diferentes longitudes de onda que contiene el haz de fotones provenientes del material. Después, la luz ya separada por longitud de onda, pasa al detector el cual manda señales digitales, o cuentas por cada fotón que reconoce en una longitud de onda determinada. De esta manera es como se puede obtener un espectro de la emisión de nuestra muestra en el ordenador, gracias a un programa de análisis. Así, podemos observar cómo se comportan las emisiones de nuestro material y comparándolo con modelos teóricos podemos caracterizar nuestras muestras y observar los defectos que pueden llegar a presentar. Es muy importante mencionar que la resolución con la que se midieron los espectros de fotoluminiscencia de las muestras fue de 1nm. Es decir, que nuestro error experimental es de aproximadamente de 0.005 eV o 5 meV. Este parámetro se utilizará mucho en el momento de analizar resultados.

En la fotoluminiscencia también se pueden variar ciertos factores para obtener una mayor información de la muestra. Existen por ejemplo los procesos de variación de potencia de excitación (pumping power) y de fotoluminiscencia a baja temperatura, los cuales se enfocan en hacer análisis de fotoluminiscencia variando la potencia del láser o la temperatura a la cual se encuentra la muestra para poder obtener información extra

acerca de las propiedades del material. Explicaremos a continuación ambos procesos que son parte también de este proyecto.

En el proceso de variación de potencia de excitación se pretende variar la potencia del láser con el que se ilumina el material para poder observar el cambio en el espectro de emisión de la muestra. Gracias a esta técnica se puede valorar si la muestra está presentando fenómenos optoelectrónicos importantes como el de ganancia óptica. La ganancia óptica es una propiedad que adquieren los materiales semiconductores cuando en ellos se consigue la situación de inversión de la población, que permite que se produzca el fenómeno de emisión estimulada, y que éste predomine frente al de emisión espontánea. Para que un material tenga ganancia óptica la densidad de portadores inyectados en la zona activa ha de superar un valor determinado conocido como valor de transparencia (n_o).

La *ganancia del material* ($g(w)$), siendo sus unidades de inverso de longitud (normalmente cm^{-1}), se obtiene a partir de la siguiente ecuación: ⁽⁶⁾

$$g(w) = \frac{(R_{stim}(w) - R_{abs}(w))}{V_g}$$

Donde $v_g = c/n_g$ representa la velocidad de grupo en el material que compone la zona activa (con n_g el índice de refracción del material), y $R_{stim}(w)$, $R_{abs}(w)$ son las tasas de emisión estimulada y absorción en el material de la zona activa. En general, el cálculo de $g(w)$ ha de realizarse de forma numérica, obteniéndose curvas que muestran su valor, en función de la energía de la radiación expresada en eV para diferentes valores de la densidad de portadores inyectados.

Para densidades de portadores obtenidos inferiores a n_o , la ganancia óptica es siempre negativa (una saturación), y por tanto, no se consigue emisión estimulada. Por el contrario, si la densidad de portadores inyectados es superior al valor de transparencia existen longitudes de onda para las que se produce emisión estimulada. Cuanto mayor es el valor de la densidad de portadores inyectados, mayor es la zona del espectro para la

que se obtiene amplificación óptica. El máximo valor de la ganancia se desplaza hacia longitudes de onda más cortas (mayores valores de energía) al incrementarse la densidad de portadores inyectados. Para un valor fijo de longitud de onda (o de energía) a partir de un determinado valor de la densidad de portadores inyectados, la ganancia varía linealmente con n . De hecho es posible aproximar dicha relación a través de la expresión:

$$g(\omega) = \sigma_g(n - n_0)$$

Donde σ_g es la denominada *sección eficaz de ganancia o coeficiente de ganancia*, siendo sus unidades de área y normalmente expresada en cm^2 .

De estas ecuaciones puede deducirse que cuanto mayor es el dopaje del semiconductor, crece la ganancia óptica, porque aumenta la densidad de portadores. Y viceversa, cuanto menos impurezas inyectamos en el semiconductor, disminuye la cantidad de portadores y por tanto, la ganancia óptica disminuye. Con esto y la forma de las curvas obtenidas del estudio con variación de potencia de excitación, se concluye que lo que interesa es trabajar en las zonas de los picos principales, donde se consigue una mayor ganancia con menos dopaje del semiconductor.

Una muestra de la variación del espectro de fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación de los materiales estudiados en este trabajo se puede apreciar en la figura 11.

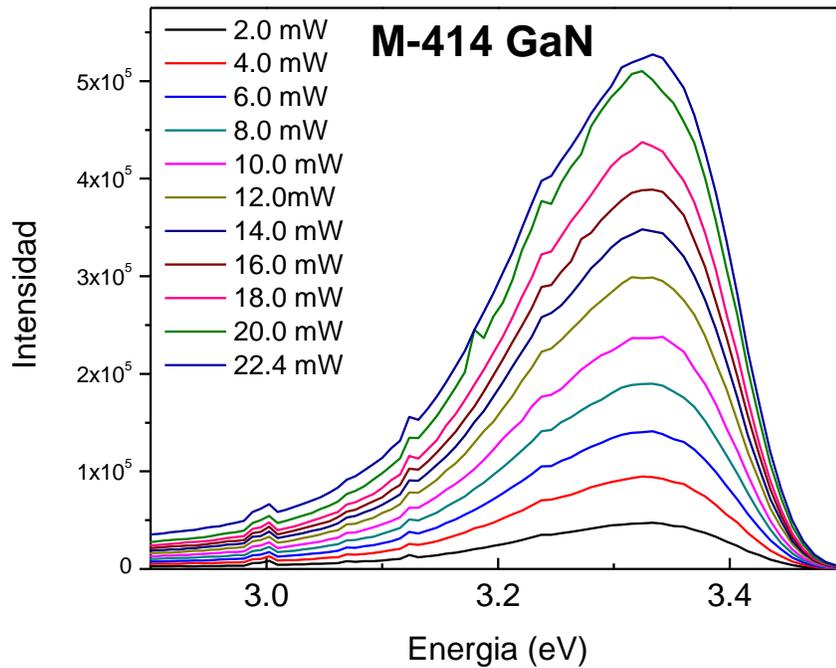


Fig. 11. Variación del espectro de fotoluminiscencia con las diferentes potencias de excitación láser.

La fotoluminiscencia de baja temperatura como su nombre lo indica utiliza a la temperatura como variable para el análisis de la muestra. Esta puede variar desde temperaturas tan bajas como 10K hasta la temperatura ambiente, como se hizo en este proyecto.

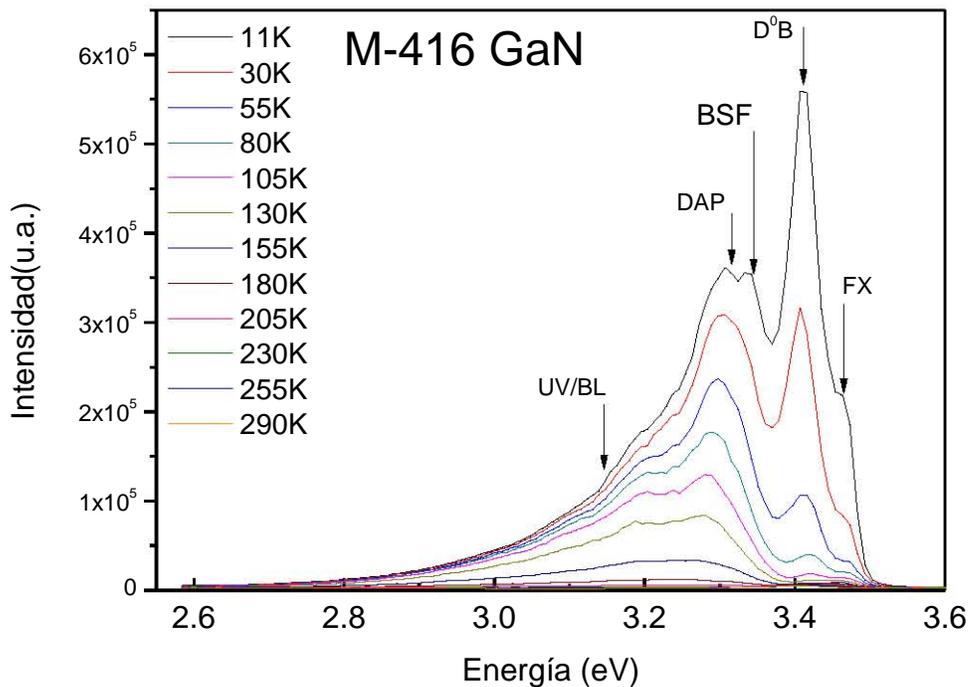


Fig. 12. Gráfica de energía (eV) contra intensidad de fotoluminiscencia, para diferentes temperaturas.

Al bajar la temperatura podremos ver, como regla general, que el pico que representa al gap del material sufrirá un corrimiento hacia valores energéticos cada vez mayores. Además, la intensidad de emisión aumenta significativamente y las bandas de defectos se atenúan considerablemente.

Las bajas temperaturas desactivan trampas que se encuentran presentes en el material a temperaturas más elevadas y que causan, por lo tanto, la aparición de bandas de emisión adicionales al pico del gap. Debido a esto, algunas de las bandas de defectos se atenúan. Esto tiene que ver también con el aumento en la intensidad del pico principal del gap, pues sin las trampas activadas por temperatura se hace mucho más probable que el fenómeno que prevalezca sea el de los fotones emitidos con el gap del material.

El corrimiento del pico hacia la izquierda se debe a que la banda del gap se va ensanchando pues la energía térmica ensancha las bandas de valencia y de conducción, acercándolas y de esta manera reduciendo el gap. Por lo tanto, al disminuir la temperatura estas bandas se contraen y la banda del gap se va haciendo mayor, por lo cual el salto que debe dar el electrón para recombinarse con el hueco es más energético y el fotón resultante también. Debido a esto, mientras más baja sea la temperatura más amplio se va haciendo el gap del material y por lo tanto más se correrá el pico del espectro hacia el azul.

Se utilizaron dos modelos físicos fundamentales para el estudio realizado en esta tesis, el primero es el modelo matemático para representar el corrimiento hacia valores más energéticos que presenta el pico principal del gap con el descenso de la temperatura. Esta es la ecuación de Varshni: ⁽⁷⁾

$$E_g(T) = E_0 - \frac{(\alpha T^2)}{(\theta + T)}$$

Donde E_g es la energía de la banda prohibida o gap a la temperatura T , E_0 es la energía de la banda prohibida a 0 K, α es el coeficiente de la banda con la temperatura (este es el coeficiente que se puede variar para ajustar la curva), mientras mayor sea este coeficiente más brusca será la variación de la energía del gap con los cambios de temperatura. Por último, θ es la temperatura de Debye la cual da una aproximación para la capacidad calorífica a bajas temperaturas de los sólidos cristalinos, y es una constante característica del compuesto.

La ecuación de Varshni, por lo tanto, nos dice cómo esperaríamos que variara el valor de la banda en un semiconductor con la variación de la temperatura. Con esto podemos contrastar los datos experimentales con el modelo teórico de Varshni y observar si los fotones creados por la recombinación de los excitones se comportan de acuerdo a esta teoría.

El otro modelo que utilizaremos para poder analizar los datos experimentales es la gráfica de Arrhenius, la cual es una gráfica logarítmica que utiliza los datos del inverso de la temperatura y la intensidad integrada.

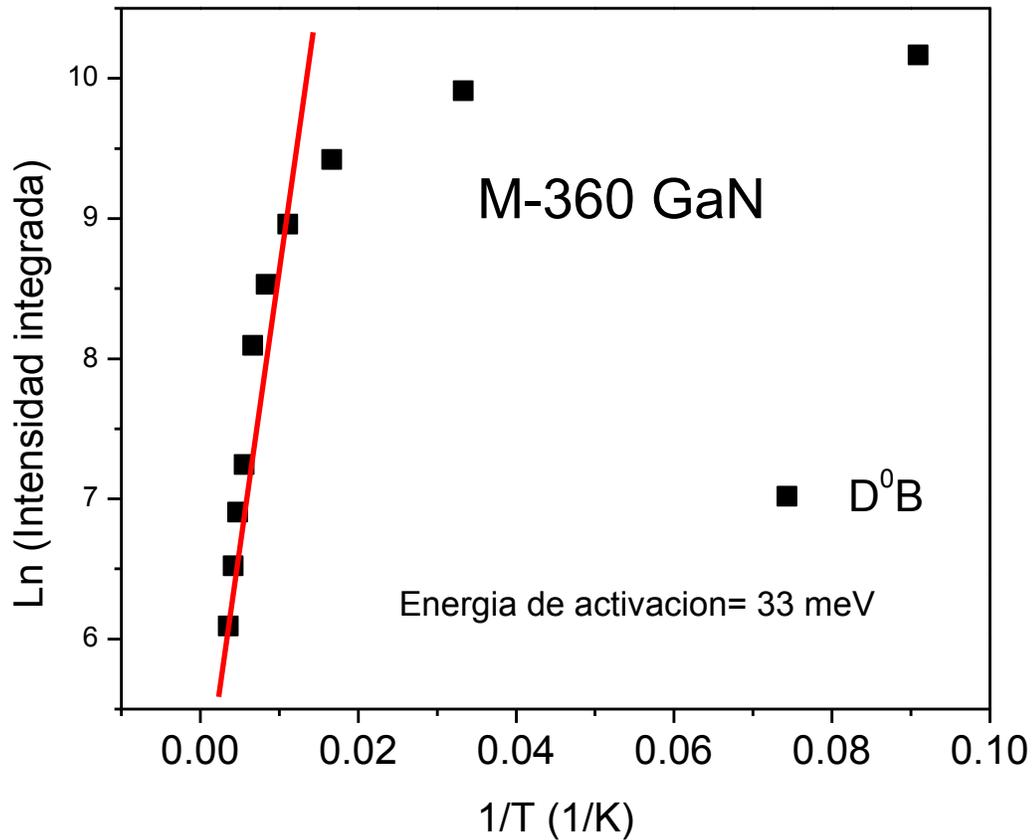


Fig. 13. Muestra de una gráfica de Arrhenius hecha con las mismas variables que se utilizaron para este trabajo: el logaritmo natural de la intensidad integrada y el inverso de la temperatura

Esta gráfica de Arrhenius se realizó con cada una de las bandas de emisión principales que componían los espectros de emisión de las muestras. De ahí podemos obtener información muy importante como la energía de activación de los procesos involucrados en la fotoluminiscencia de la película.

Estos modelos nos podrán ayudar para determinar los procesos que están ocurriendo en las películas y, por lo tanto, determinar si los datos obtenidos en este trabajo concuerdan con los de otros trabajos previamente publicados, además de proporcionar datos originales para caracterizar nuestras muestras y que sean utilizados posteriormente por otros investigadores interesados en el tema.

Capítulo III: Detalles experimentales

Descripción de las muestras, material y dispositivo experimental:

Muestra M-412

La muestra M-412 está crecida en un sustrato de silicio dopado tipo p. Posteriormente se creció una capa de aluminio durante 30 segundos, con una temperatura del sustrato de 850°C. La temperatura del aluminio era de 1127°C. Durante este tiempo el obturador de nitrógeno estuvo cerrado. La siguiente capa tuvo la tarea de nitrificar la capa de aluminio y de esta manera crear una capa buffer para depositar el GaN. La temperatura del sustrato fue de 850°C. La potencia del plasma por el cual se pasó el nitrógeno fue de 150W y el flujo fue de 0.025 sccm, el tiempo total de depósito fue de 22 minutos. Como ya dijimos esta capa buffer fue crecida para tratar de minimizar las fallas estructurales en el GaN debido a los diferentes parámetros de red existentes entre el silicio y el GaN. Finalmente, llegamos a la capa de GaN la cual se creció con una temperatura del sustrato a 800°C. La temperatura del GaN fue de 950°C y la potencia del plasma por el cual se hizo pasar el nitrógeno para ionizarlo fue de 150W y se liberó con un flujo de 0.025 sccm durante 2 horas y 3 minutos.

Estructura de la Muestra	Parámetro de la muestra 412
Capa GaN	$T_{\text{subs}}=800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=993^{\circ}\text{C}$, Potencia=150 W, 0.025 sccm $\Delta t=2 \text{ h } 3 \text{ min.}$
Nitruración	$T_{\text{subs}}=850^{\circ}\text{C}$ Plasma N (Potencia=150 W, 0.025 sccm) $\Delta t=22 \text{ min.}$
Capa Al	$T_{\text{subs}}=850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Al}}=1127^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=30 \text{ seg.}$
Sustrato	Si(111) tipo P

Fig. 14. Muestra las condiciones y el proceso de crecimiento para la película M-412

Muestra M-414

La muestra M-414 es una película de pozos cuánticos. Esto significa que se usa el GaN como pozo cuántico ya que tiene un gap de 3.4 eV y se utiliza al AlGaN como barrera ya que su gap ronda los 6.0eV. De esta manera se crean pozos cuánticos entre las dos energías tan diferentes.

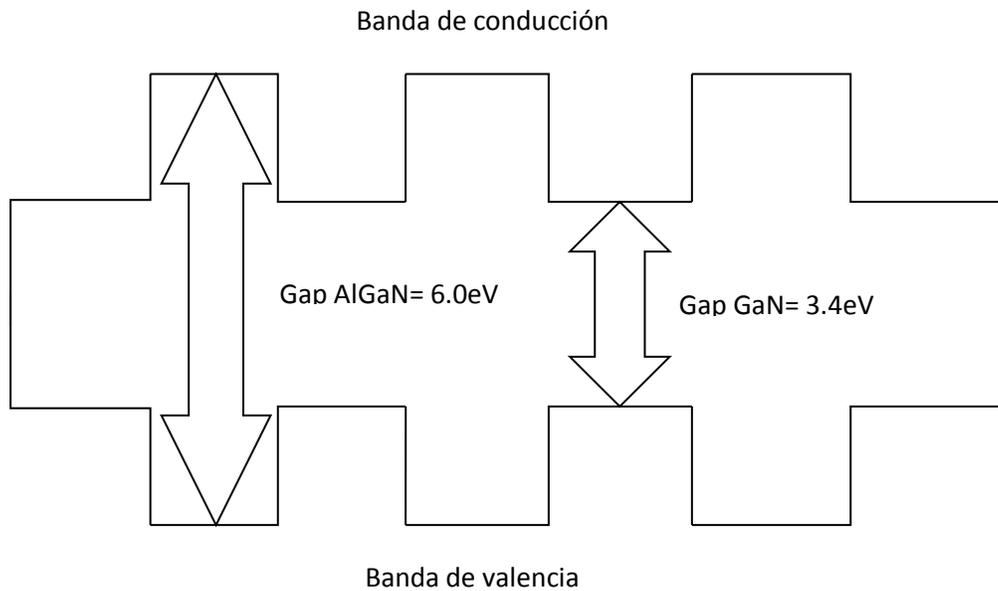


Fig. 15. Descripción gráfica de los pozos cuánticos creados por las diferencias de gap entre los dos compuestos presentes en la muestra M-414

Cada uno de los pozos de GaN fue depositado a una temperatura de 972°C durante un minuto. Las barreras de AlGaN fueron depositadas durante 10 minutos, con una temperatura del aluminio de 1055°C y una temperatura del Ga de también 972°C.

Este conjunto de 5 pozos y barreras fue crecido sobre una capa de GaN depositada durante 40 minutos a una temperatura de 972°C, el nitrógeno fue ionizado por un plasma de 150 W y se depositó con un flujo de 0.025 sccm.

Debajo de esta capa gruesa de GaN, se encuentra una capa de GaN de un micrómetro de espesor crecida por MOCVD sobre un sustrato de zafiro.

El objetivo era el de obtener una buena emisión del GaN debido a un efecto de confinamiento cuántico.

Estructura de la Muestra	Parámetro de la muestra 414
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Pozo 5 GaN	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=1$ min.
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Pozo 4 GaN	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=1$ min.
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Pozo 3 GaN	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=1$ min.
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Pozo 2 GaN	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=1$ min.
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Pozo 1 GaN	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=1$ min.
Barrera AlGaIn	$T_{\text{sub}}=800^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1055^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=10$ min.
Capa GaN	$T_{\text{sub}}=840^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$, Plasma N (Potencia=150W, 0.025 sccm) $\Delta t=10$ min.
Substrato	Plantilla de GaN de 1 μm depositado sobre Al_2O_3 por MOCVD

Fig. 16. Muestra las condiciones y el proceso de crecimiento para la película M-414

Muestra M-416

La muestra M-416 tiene exactamente el mismo sustrato que la muestra M-414: zafiro con una capa de GaN de un micrómetro crecido por MOCVD. Le sigue una capa gruesa de GaN crecido durante una hora a una temperatura de 972°C, con el plasma de nitrógeno a una potencia de 150W y un flujo de 0.025 sccm. Después de esto se integró una capa de nitruro de aluminio depositado a 1046°C durante 30 segundos, para finalizar con una capa de AlGaN crecida con el aluminio a 1046°C y el galio a 972°C durante 5 minutos.

El objetivo de esta muestra era el de crear una estructura que mostrara una alta movilidad de electrones.

Estructura de la Muestra	Parámetro de la muestra 416
AlGaN	$T_{\text{subs}}=880^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Al}}=1046^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=5$ min.
AlN	$T_{\text{Al}}=1046^{\circ}\text{C}$, $\Delta t=30$ seg.
Capa GaN	$T_{\text{subs}}=880^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{Ga}}=972^{\circ}\text{C}$, Plasma N(Potencia=150W, 0.025 sccm) $\Delta t=1$ h
Substrato	Plantilla de GaN de 1 μm depositado sobre Al_2O_3 por MOCVD

Fig. 17. Muestra las condiciones y el proceso de crecimiento para la película M-416

Muestra M-360

La muestra M-360 fue medida y recibida por el investigador Osvaldo Melo de la Universidad de La Habana. Debido a esto, la presentación de sus condiciones de crecimiento es diferente, y no fue posible realizarle un estudio a temperatura ambiente donde se mostrara lo que sucedía con el espectro de fotoluminiscencia en la zona del amarillo, lo cual es muy relevante en la parte de resultados.

La muestra fue crecida en un sustrato de silicio de alta resistividad. Seguida por unas monocapas de aluminio depositadas con una presión en la celda del aluminio de 3.4×10^{-7} torr. Le sigue una capa de nitruro de aluminio crecido con la misma presión. Para terminar se creció una capa más gruesa de GaN dopada intencionalmente con silicio. La temperatura del silicio fue de 1240°C y la presión del Ga fue de 6.2×10^{-6} torr.

<p>GaN/Si $T_{\text{sub}}=800^\circ\text{C}$, $T_{\text{Si}}=1240^\circ\text{C}$ $P_{\text{Ga}}=6.2 \times 10^{-7}$, (1.35 μm) a $V=0.38 \mu\text{m/hr}$</p>
<p>AlN $T_{\text{sub}}=850^\circ\text{C}$, $P_{\text{Al}}=3.4 \times 10^{-7}$ (38 nm)</p>
<p>Monocapas de Al. $T_{\text{sub}}=850^\circ\text{C}$, $P_{\text{Al}}=3.4 \times 10^{-7}$. (3 nm)</p>
<p>Substrato Si (111) de alta resistividad</p>

Fig. 18. Muestra las condiciones y el proceso de crecimiento para la película M-360

Para realizar el actual estudio de fotoluminiscencia a las muestras antes mencionadas fue necesario contar con los siguientes aparatos y materiales:

1) Láser - HeCd



Fig. 19. Láser de Helio y cadmio que se utilizó para irradiar las muestras y así inducir el fenómeno de fotoluminiscencia

Emisión: 325 nm y 442 nm

Intensidad: 24 mW

El láser es fundamental en nuestro estudio pues es la parte del equipo que provee la fuente luminosa con la cual se iluminan las muestras de nitruro de galio para estudiar su espectro de emisión. La energía que debe tener este láser también es importante, pues si la energía de emisión es menor al ancho del gap, los fotones no proporcionarán la energía suficiente como para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción.

Otro aspecto importante es la temperatura ambiente. Debido a que el láser se sobrecalienta por su uso, es importante mantenerlo a bajas temperaturas. Esto se hace gracias a un sistema de aire acondicionado que se encuentra en el laboratorio. La temperatura ambiente por lo tanto descendía a unos 288K-290K aproximadamente unos 15-17°C.

2) Fuente de poder para el láser



Fig. 20. Fuente de poder para el láser de helio-cadmio

La fuente de poder suministra la energía necesaria para que el láser pueda funcionar de manera correcta proporcionando una potencia alta y constante.

3) Consola analógica de medición de poder para el láser



Fig. 21. Consola de medición de potencia

La función que cumple esta consola es monitorear la potencia del láser. Esto tenía dos propósitos:

El primero y más importante era observar que el láser había alcanzado su intensidad máxima. Esto significaba que el equipo funcionaba correctamente y que se podía proceder con el trabajo. Si el láser llegaba a tener una potencia cercana a 20mW se consideraba una buena potencia para comenzar a medir.

El segundo y más relevante en lo que respecta a este proyecto es medir la potencia con la que se ilumina la muestra para realizar el análisis de variación de potencia de excitación de la radiación emitida y hacer de esa manera una comparación de los espectros de emisión a diferentes potencias del láser.

4) Filtro de densidad neutra sobre porta muestra

Este filtro de densidad neutra fue muy importante en el proceso experimental ya que gracias a él se podía ir disminuyendo la intensidad del láser de manera gradual para el análisis de emisión con variación de potencia.

El proceso es simple: de un extremo a otro el vidrio presentaba una densidad óptica mayor. Por lo tanto la cantidad de luz que dejaba pasar iba cambiando dependiendo del

punto a través del cual se hacía pasar el haz de luz y, por lo tanto, la potencia con la que incidía en las muestras variaba dependiendo del punto del filtro por el que atravesaba.



Fig. 22. Filtro de densidad neutra que se utilizó para hacer las mediciones con variación de potencia láser

5) Equipo óptico de lentes y espejos



Fig. 23. Equipo óptico que se utilizó para manipular la luz del láser y llevarla a incidir en las muestras. También fueron utilizados para capturar la emisión de las muestras y dirigirlas hacia el espectrógrafo.

El equipo óptico de lentes y espejos nos sirve para redirigir y enfocar el láser. Estos aparatos se usan en dos arreglos diferentes. En el primer arreglo se utilizaron 2 espejos y una lente convergente con foco de 10 cm. Este arreglo tiene la finalidad de dirigir en el haz

de luz láser en dirección al criostato donde se encuentra la muestra. La función de la lente es la de enfocar el haz láser de tal manera que la luz incida generando un ángulo de 45° con la muestra. Esto se hace con el objetivo de que la luz del láser reflejada no entre en el análisis pero la película pueda absorber los fotones del láser y emitir.

El segundo arreglo está compuesto únicamente por dos lentes. La primera es una lente divergente con 2.5 cm de foco. Esta lente se encarga de capturar la luz emitida por la muestra y mandar los haces de luz de manera paralela uno con otro para que incidan en la segunda lente. La segunda lente, que tiene un foco de 10 cm y se encarga de enfocar el haz de luz en la rejilla del espectrógrafo para su posterior análisis.

6) Criostato



Fig. 24. Criostato de ciclo cerrado de helio. Se utilizó para hacer los estudios de fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

El criostato es el lugar en donde se encontraban las muestras que se analizaron y, por lo tanto, es también el lugar a donde se dirigía la luz del láser con el primer arreglo de lentes y de donde se emitía la luz que era atrapada por el segundo arreglo y, posteriormente analizada por el espectrógrafo. La función del criostato es la de contener la muestra, para

que podamos variar la temperatura y llevar a cabo el estudio de fotoluminiscencia a baja temperatura, que contempla este proyecto.

Esto se logra mediante el siguiente proceso. En primer lugar se debe hacer vacío dentro del criostato para disminuir la temperatura con una mayor facilidad y, además, para bajar la densidad de aire dentro de él y con ello evitar la formación de cristales de hielo que afecten en los resultados obtenidos. Una vez que se consigue un vacío adecuado, en este caso un vacío de aproximadamente 1×10^{-4} mbar, se hace fluir He por el criostato para bajar la temperatura hasta los 10K. El criostato también contiene una bobina de cobre por la cual se puede hacer pasar una corriente que causará su calentamiento y, por lo tanto, el aumento general de la temperatura dentro del criostato. De esta manera podemos manipular la temperatura en el rango deseado.

7) Controlador de temperatura



Fig. 25. Dispositivo de control de temperatura usado para hacer las mediciones de fotoluminiscencia a bajas temperaturas

El controlador de temperatura sirve para ajustar la temperatura que se requiera, además de monitorear la temperatura a la que se encuentra el interior del criostato. Para medir la temperatura del interior del criostato el controlador utiliza dos diodos diferentes colocados en su interior, calibrados de manera que uno da una temperatura inferior y otro da una temperatura superior para que el usuario pueda medir en un rango de

temperatura aproximado. Estos datos se muestran en la parte superior de la pantalla del controlador.

Se podía establecer una temperatura la cual el dispositivo trataba de alcanzar. La única herramienta que el dispositivo tiene para controlar la temperatura interna es una bobina que se calienta al pasar una corriente eléctrica por ella. Una vez que se ha fijado una temperatura mínima con el sistema de refrigeración esta puede aumentar gracias a la corriente que calienta la bobina; sin embargo, no puede disminuir más. La temperatura objetivo con la que se quiere trabajar se mostraba en la parte inferior izquierda de la pantalla del controlador.

Por ejemplo, si se trabajara a temperatura ambiente en el laboratorio, el controlador podría aumentar la temperatura a partir de 288K. Sin embargo, no podría disminuir esa temperatura. En nuestro caso, ya que se hacía pasar helio en estado gaseoso a 10K por el criostato, podíamos variar la temperatura de 10K-11K a temperaturas mayores. En la esquina inferior derecha del controlador (fig. 25.) se muestra el porcentaje al cual está trabajando la bobina para calentar el interior del criostato.

8) Refrigeración de helio gaseoso



Fig. 26. Dispositivo utilizado para proveer el helio gaseoso a 10 K.

Este aparato provee el flujo continuo de helio que se utiliza para mantener una temperatura baja dentro del criostato y poder hacer el estudio de fotoluminiscencia a bajas temperaturas. El sistema de refrigeración se debe poner en funcionamiento

solamente después de que la presión dentro del criostato haya descendido hasta los niveles requeridos (aproximadamente 1×10^{-4} mbar). De no hacerlo, las bajas temperaturas y la humedad combinadas dentro del criostato pueden crear cristales de agua que, además de ser difíciles de limpiar después, pueden influir en los resultados de las mediciones.

9) Bomba turbo molecular



Fig. 27. Combinación de bomba mecánica y turbo-molecular con la cual se podían alcanzar presiones de hasta 1×10^{-4} mbar.

Consumo de poder: 230 W

Velocidad de bombeo a 50Hz: $0.50 \text{ m}^3/\text{h}$

La bomba de vacío nos hace posible disminuir la presión dentro del criostato a presiones de hasta 1×10^{-4} mbar. El proceso comienza con la bomba mecánica que se dedica a hacer un primer vacío para llegar a una presión aproximada de 1×10^{-2} mbar. Una vez alcanzada esta temperatura, la bomba turbo molecular entra en funcionamiento. Es necesario

realizar un vacío primario, ya que las turbinas de la bomba turbo-molecular giran a velocidades de hasta 60000 rpm. Por lo tanto, si la densidad de aire dentro de la cámara es muy grande las turbinas tendrán muchos problemas para alcanzar estas velocidades y el equipo puede llegar a forzarse. Cuando la bomba turbo comienza su operación es cuando se pueden obtener las presiones requeridas. Incluso, en la información proporcionada por el manual, se habla de que pueden alcanzar presiones de hasta 10^{-7} mbar.

10) Espectrógrafo

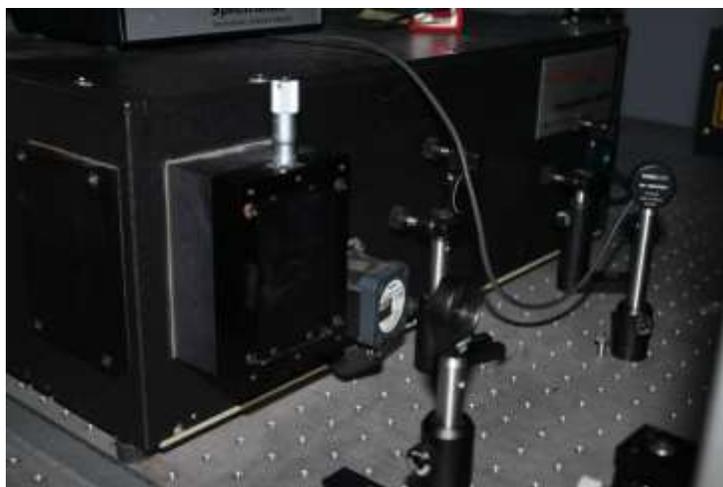


Fig. 28. Espectrógrafo utilizado para hacer las mediciones de fotoluminiscencia.

El espectrógrafo es un componente fundamental para este proyecto. Es simplemente el aparato que se encarga de analizar la luz emitida por la muestra al ser irradiada por el láser. El espectrógrafo descompone el haz de luz emitido por la muestra en sus diferentes longitudes de onda y manda la información al fotomultiplicador, cuya tarea es la de transformar estas señales en una cifra que nos puede decir la intensidad de la emisión de la muestra para una longitud de onda específica. Esta información luego es procesada por el programa SpectraSense.

11) Programa SpectraSense

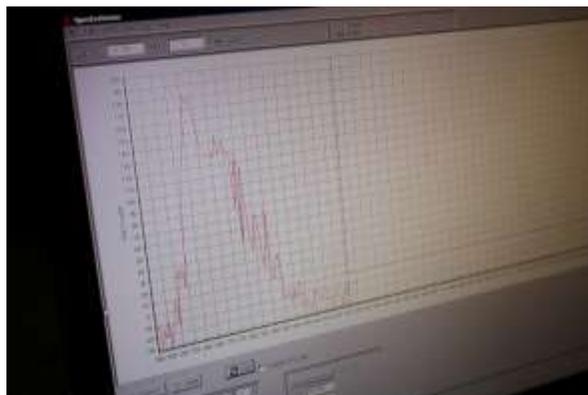


Fig. 29. Pantalla que muestra el programa de SpectraSense el cual sirve para analizar los datos que provienen del espectrógrafo.

Este programa fue de mucha utilidad para obtener los datos que enviaba el fotomultiplicador y convertirlos a archivos de datos .txt, que después podían ser analizados con los programas Origin Pro 8 y Fityk.

12) Origin Pro 8 y Fityk

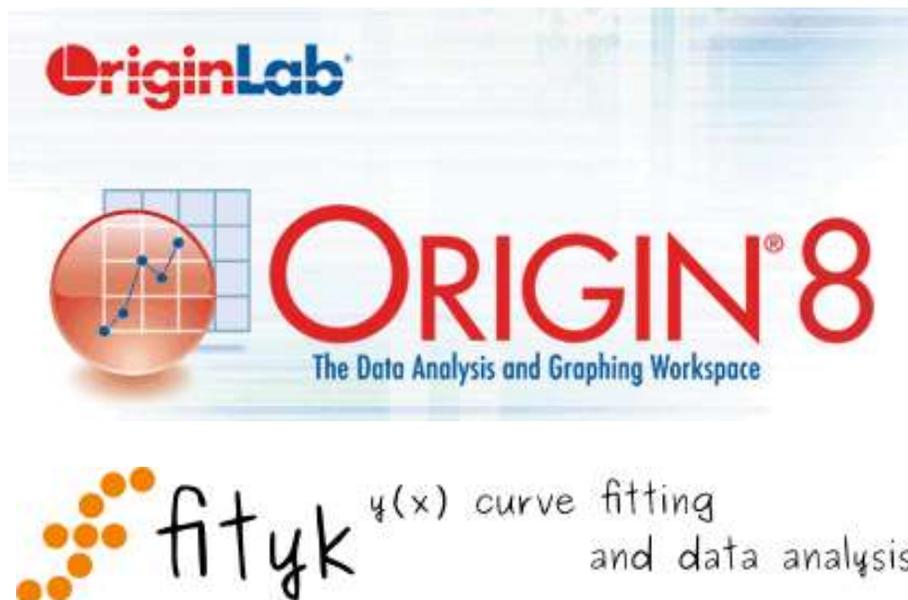


Fig. 30. Programas de análisis de datos utilizados para el presente trabajo

Estos programas fueron usados para el análisis de resultados. El programa de Fityk es muy útil para hacer el análisis y la deconvolución gaussiana del espectro de las distintas muestras.

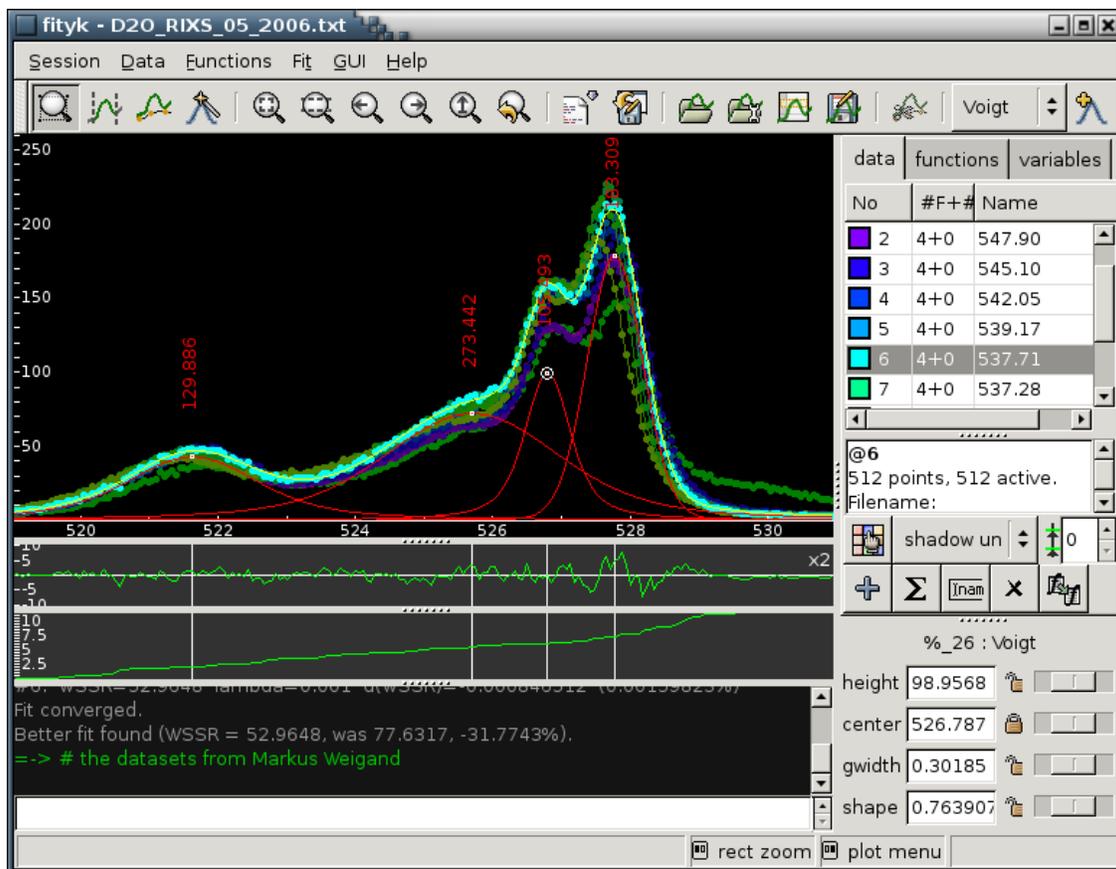


Fig. 31. Imagen de la pantalla de la interfaz del programa Fityk

De esta manera podemos extraer los datos acerca de las bandas de luminiscencia para después importarlos con el Origin Pro 8 y realizar el análisis de resultados.

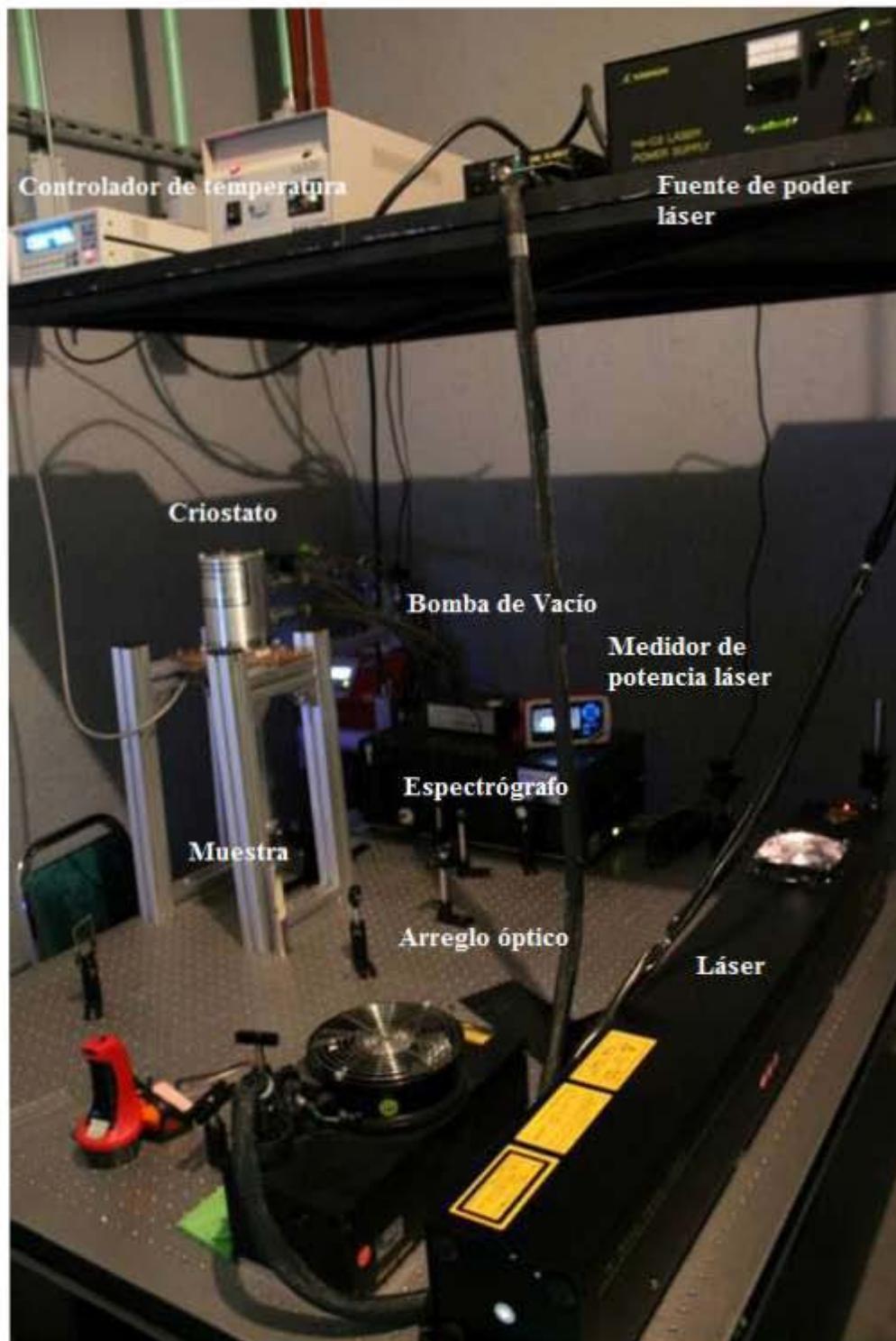


Fig. 32. Imagen que muestra el dispositivo experimental que se utilizó para realizar el presente proyecto.

Capítulo IV: Resultados y discusión de fotoluminiscencia a temperatura ambiente

En la figura 33 podemos observar la gráfica del espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (290 K aproximadamente) de las tres muestras: M-412, M-414 y M-416. En los espectros podemos ver claramente dos bandas de luminiscencia que dominan fuertemente.

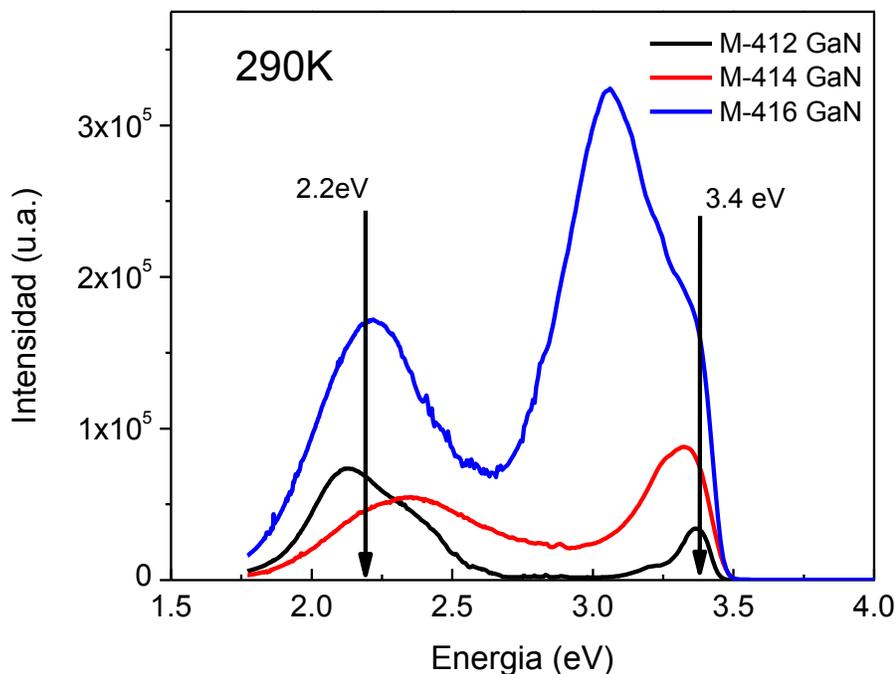


Fig. 33. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente que muestra la banda principal y la característica “Yellow Luminescence band (YL)” de las muestras M-412, M-414 y M-416.

El primer pico es la característica banda amarilla (YL por sus siglas en inglés) del GaN que es mencionada en una gran variedad de artículos ⁽⁸⁻¹⁵⁾. Un rápido análisis de esta banda puede darnos una idea acerca de la calidad de la muestra, pues es una banda que se cree está fuertemente ligada a defectos nativos como vacancias. Por lo tanto, mientras mayor

sea la presencia de esta banda en el espectro, mayor cantidad de defectos presentará la muestra y menor será su calidad.

Podemos ver, además, que en la muestra M-412 esta banda es la dominante a temperatura ambiente. Incluso a simple vista cuando se hacían los estudios de fotoluminiscencia en el laboratorio era fácil notar que la emisión proveniente de las muestras tenía un tono amarillento, por lo cual esta banda tiene una influencia fundamental en el espectro de estas películas y su existencia debe ser tomada en cuenta para posteriores aplicaciones en dispositivos.

Se sabe que la intensidad de esta banda está relacionada con las condiciones de crecimiento de las películas^(34,35). Sin embargo, el origen microscópico de la YL está aún en debate. Se ha propuesto que ciertas impurezas (como las de carbón⁽¹⁶⁾) o defectos nativos como las vacancias de galio⁽⁵⁾ puedan ser los causantes. También se cree que un proceso de recombinación entre donante superficial y donante profundo puede ser responsable de activar los estados electrónicos permitidos que se manifiestan como la banda amarilla de luminiscencia.

La literatura sitúa el gap del GaN en los 3.4 eV, valor que por su proximidad puede asociarse con el segundo pico que predomina el espectro de fotoluminiscencia en el caso de las muestras M-414 y M-416. Esta parte del espectro luminoso será la que se analizará con más profundidad tratando de encontrar los procesos radiativos que le dan origen incluyendo estudios de variación de temperatura y potencia. Sin embargo, es bueno poder hacer un rápido análisis de la composición y las características generales de la YL que podemos apreciar en las muestras.

En el caso de la muestra M-412 es posible observar el predominio de la YL sobre la banda asociada con el gap del material. Ambas bandas se encuentran muy bien definidas, lo cual nos habla acerca de la inexistencia de bandas intermedias debidas a niveles energéticos permitidos que no sean los defectos nativos responsables de la YL o el pico principal. La relación de la intensidad de la YL con respecto a la banda luminosa del gap es de 2.18 : 1, es decir que la banda YL es 2.18 veces más intensa que la banda asociada al gap. Esto nos

habla de una gran intensidad luminosa debido a defectos y, por lo tanto, de una mala calidad en la película ya que la banda de defectos predomina a temperatura ambiente por encima de la banda de emisión excitónica.

La YB en la muestra M-412 en realidad está compuesta de 2 bandas de defectos como podemos observar en la siguiente figura.

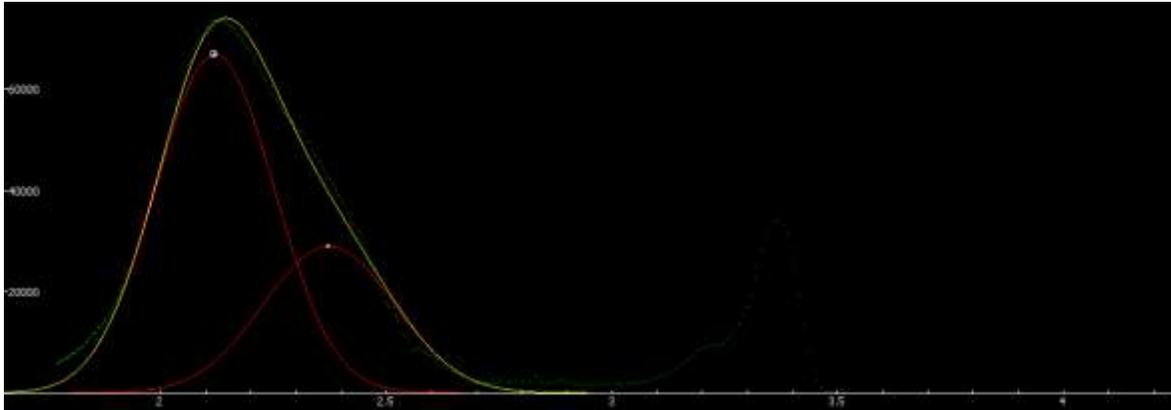


Fig. 34. Gráfica que muestra el espectro a temperatura ambiente de la muestra M-412, se muestra también la deconvolución realizada con dos gaussianas del espectro de la YB mostrando que en realidad son dos bandas de luminiscencia YL y GL.

Podemos observar que los valores para el centro de los picos que representan dichas bandas luminosas se encuentran en los $2.12 \pm 0.005 \text{ eV}$ y $2.38 \pm 0.005 \text{ eV}$, la primera es la ya conocida YB del nitruro de galio y la segunda es la “Green Luminescence” band o banda verde de luminiscencia (GL). La diferencia energética entre ambas bandas coincide perfectamente con los 0.26 eV reportados con anterioridad en otros experimentos ⁽¹⁷⁾. Esto está relacionado con la energía de separación entre los estados $2-/-$ y $-/0$ del $V_{\text{Ga}}O_{\text{N}}$ (0.45 eV), por lo tanto, la explicación para estas bandas es que se trata de dos estados diferentes del mismo defecto. Se hizo un ajuste con un solo pico de la banda YL/GL y el resultado de la anchura del pico a la mitad de la altura fue de $0.209 \pm 0.005 \text{ eV}$.

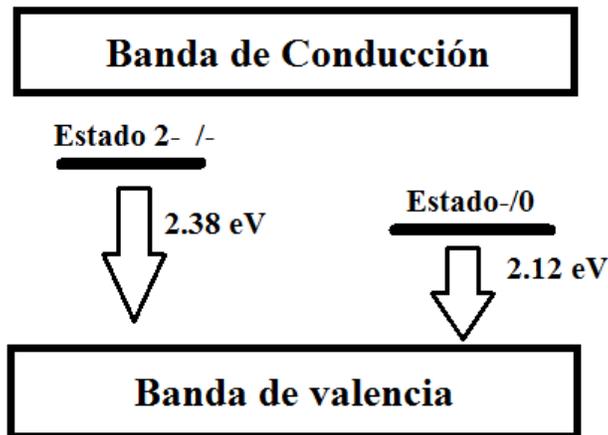


Fig. 35. Diagrama de estados electrónicos para la GL (2.38 eV) y la YL (2.12 eV)

La YB en la muestra M-414 también está compuesta por 2 bandas de luminiscencia diferentes. En este caso los valores para el centro de los picos que representan estas muestras fueron de 2.28 ± 0.005 eV y 2.49 ± 0.005 eV, las cuales son las bandas YL y GL que se encuentran presentes en la muestra M-412 también. La diferencia energética entre ambas es de 0.21 eV así que este resultado no coincide tan bien como en el caso de la muestra pasada. Sin embargo ambas bandas se encuentran en el rango energético que las identifica.

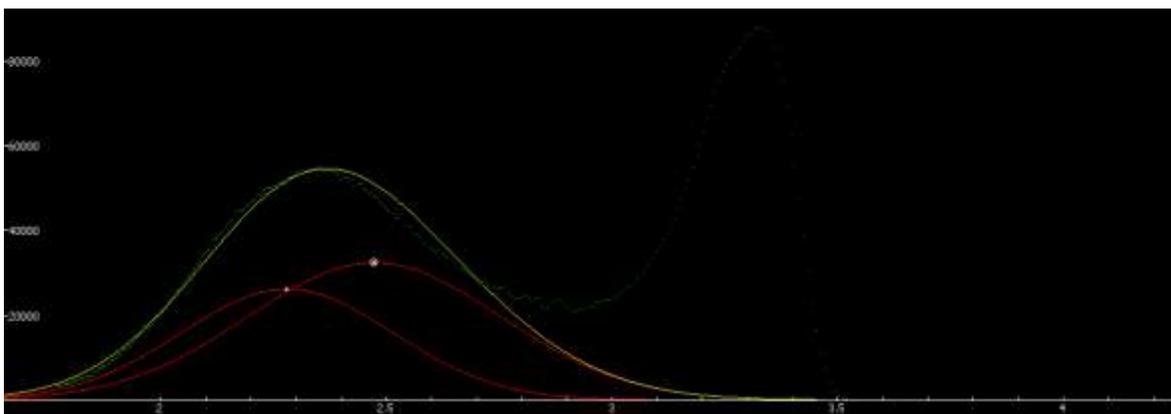


Fig. 36. Gráfica que muestra el espectro a temperatura ambiente de la muestra M-414. Se muestra también la deconvolución realizada con dos gaussianas del espectro de la YL mostrando que en realidad son dos bandas de luminiscencia YL y GL.

La relación entre la intensidad de la YB y la banda principal para la muestra M-414 es de 0.623 : 1, lo cual significa que la banda de luminiscencia que corresponde al gap del material es casi el doble de intensa que la YB. Esto es signo de una mejora en la calidad con respecto a la muestra M-412, ya que los defectos nativos, como las vacancias de galio descritos anteriormente, pierden importancia.

El mismo ajuste de un solo pico que se hizo en el caso de la muestra M-412 se hizo para esta muestra y la anchura del pico a la mitad de la altura resultó ser de 0.59 ± 0.005 eV, lo cual es un valor mucho mayor del que se presenta en la muestra M-412 y nos habla por lo tanto de una cantidad mucho mayor de niveles energéticos permitidos gracias a los defectos. Podemos observar que a diferencia de esta muestra, la muestra M-414 muestra emisiones entre las bandas principal y YL/GL. Esto nos habla de que hay procesos radiativos ocurriendo en esos niveles energéticos y eso se traduce en un ancho mayor del pico que representa a la YL. Desde el punto de vista del uso para celdas solares y la búsqueda de un emisor transparente esto no es una buena señal, ya que la película estaría absorbiendo fotones en la región de visible, lo cual impediría su llegada hasta el InGaN y su aprovechamiento final en el dispositivo.

Para el caso de la muestra M-416 podemos observar un marcado predominio de la emisión principal cercana al gap sobre la YB. En este caso tenemos una relación 1 : 0.23; es decir que la banda principal es casi 4 veces más intensa que la YB, lo cual en términos de calidad es muy bueno. Sin embargo, con un estudio más cercano podemos observar que la banda que predomina en el espectro de luminiscencia no es precisamente la banda que está relacionada con los excitones y por lo tanto con la energía más cercana del gap. Podemos ver que al lado derecho de este pico existe un codo, y es este codo el que está relacionado con las bandas excitónicas. Por lo tanto, la banda que está alrededor de los 3.1 eV a temperatura ambiente y que domina el espectro de la muestra, está relacionada con defectos cercanos a estas bandas o con la posible existencia de GaN cúbico, cuyo gap es unos 190 meV mas pequeño que el del GaN wurzita⁽¹⁸⁾. Sin embargo, de este estudio nos encargaremos a detalle más adelante.

La YL de esta muestra también está compuesta por dos bandas, una ubicada en 2.18 ± 0.005 eV y la otra en 2.48 ± 0.005 eV. Una vez más se trata de las bandas amarilla y verde de luminiscencia. La diferencia es de 0.3 ± 0.005 eV, y está en muy buen acuerdo con la diferencia energética entre estas bandas reportada anteriormente. El ajuste de un solo pico nos dio un resultado de 0.49 ± 0.005 eV para la medida de anchura a la mitad de altura del pico, lo cual es un valor medio entre la muestra M-412 que presentó el menor valor y la muestra M-414 que presentó el mayor valor.

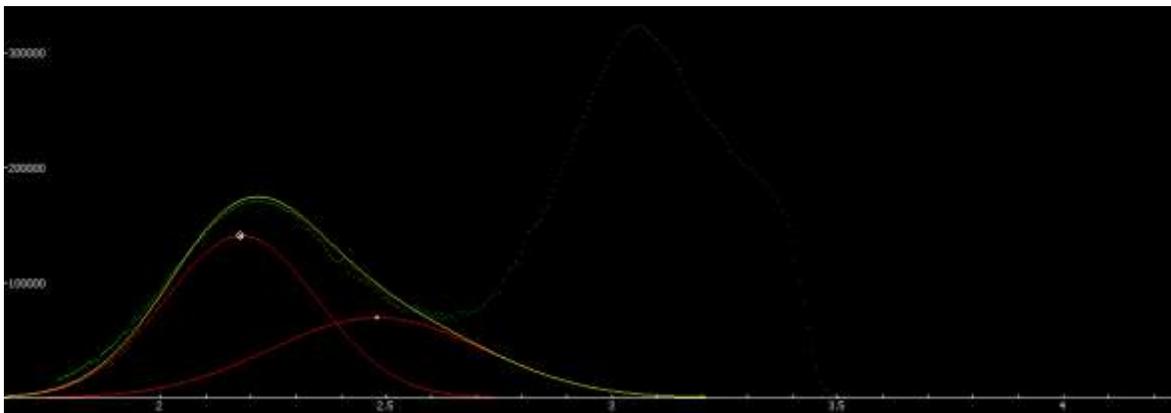


Fig. 37. Gráfica que muestra el espectro a temperatura ambiente de la muestra M-416. Se muestra también la deconvolución realizada con dos gaussianas del espectro de la YL mostrando que en realidad son dos bandas de luminiscencia YL y GL

Con estos resultados preliminares de fotoluminiscencia a temperatura ambiente podemos concluir que la mejor opción para usar tanto en dispositivos optoelectrónicos como en celdas solares sería la muestra M-416, pues tiene una mayor intensidad del pico principal con respecto a la banda de defectos de la GL y la YL.

La anchura a media altura del pico de la banda amarilla y verde de defectos resultó tener un valor medio entre las otras dos muestras. Lo único anómalo es que el pico principal parece ser dominante alrededor de los 3.1 eV. Esto se podría explicar por un lado argumentando la existencia de GaN cúbico en la muestra. Sin embargo, el substrato es

una delgada capa de GaN sobre una oblea de zafiro. Ambos compuestos tienen un parámetro de red hexagonal así que esta opción se descarta.

Se recuerda al lector que por cuestiones fuera de nuestro alcance no fue posible realizar una medición de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de la muestra M-360 que incluyera la banda amarilla. Esta muestra fue medida por el Doctor Osvaldo Melo y la muestra fue llevada a la Universidad de La Habana.

Capítulo V: Resultados y discusión de fotoluminiscencia a baja temperatura

Comenzaremos con la muestra M-412. La figura 38 nos muestra la variación del espectro de fotoluminiscencia con respecto a la temperatura. De aquí es fácil observar como la intensidad aumenta conforme la temperatura decae. Además, podemos ver los picos principales del espectro, el pico que domina a temperaturas más bajas está relacionado con el donante al excitón ligado (D^0B). Este excitón es normalmente el que domina a bajas temperaturas ^(8,11,14,19,20). El excitón de la derecha es el excitón libre el cual es un poco más energético como se puede ver en la gráfica. En este caso en particular el excitón libre (FX) es el que muestra una cercanía mayor con el valor del gap pues tiene un valor de 3.39 ± 0.005 a temperatura ambiente. Esto ha sido reportado ya también en un artículo publicado en el Journal of Luminiscence y otros trabajos ^(9,14,21). El tercer pico de derecha a izquierda es el pico que corresponde a la banda de luminiscencia de los pares de aceptor donador o DAP por las siglas en inglés “Donor Acceptor Pair”.

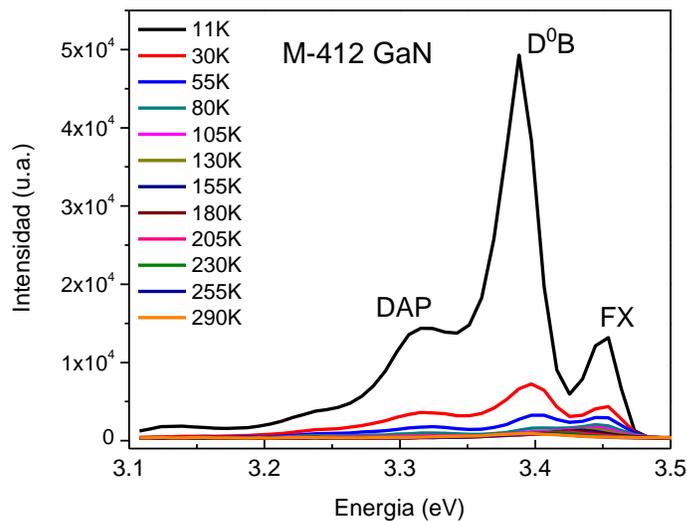


Fig. 38. Variación del espectro luminoso de la muestra M-412 con la energía a distintas temperaturas. Se puede apreciar la posición de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro a 11K.

De igual manera se muestra como al disminuir la temperatura las líneas de emisión relacionadas con excitones tienden a elevar su intensidad mientras que las líneas de defectos comienzan a desaparecer.

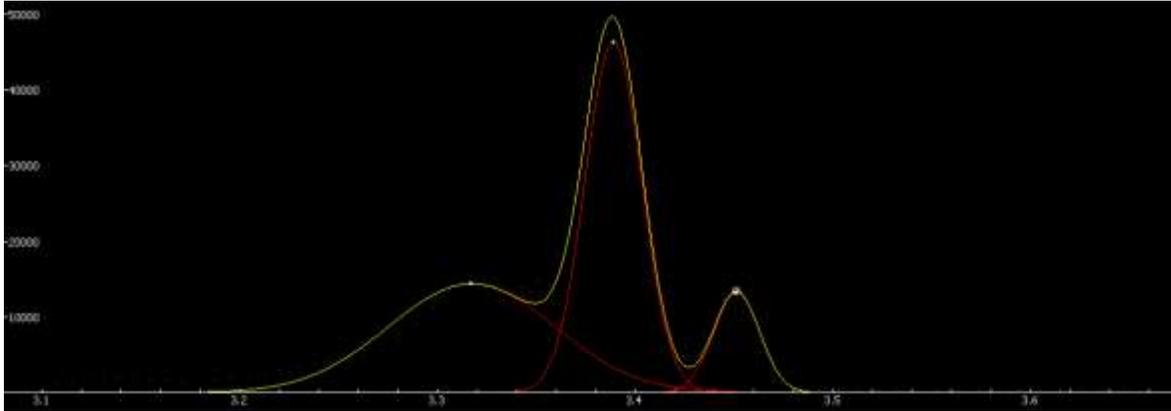


Fig. 39. Variación del espectro luminoso de la muestra M-412 a 11K, donde se puede apreciar la posición de los picos que mejor ajustan en representación de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro de la muestra.

En la siguiente figura podemos observar la relación entre la posición de la banda de luminiscencia con el cambio de temperatura.

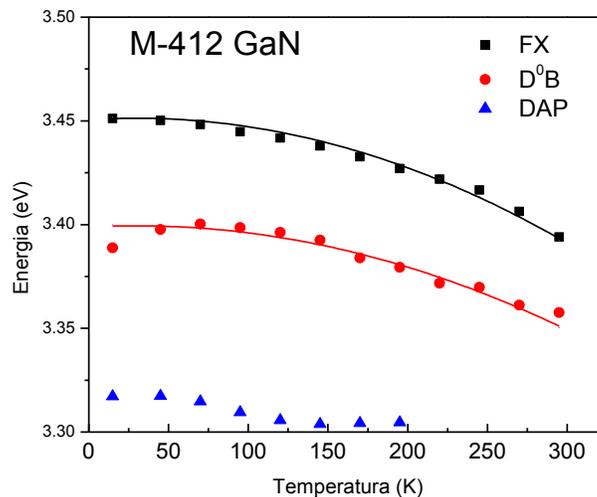


Fig. 40. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos de luminiscencia que integran el espectro de la muestra M-412 con el cambio de temperatura.

Aquí podemos observar cómo tanto el pico FX como el D⁰B muestran un corrimiento hacia el azul con el descenso de la temperatura, tal y como lo describe la ecuación de Varshni descrita con anterioridad en la teoría. La ecuación que mejor ajustó para el pico del excitón libre que es el más cercano al valor del gap se puede describir como:

$$E_g(T) = 3.452eV - \left(4.8 \times 10^{-4} \frac{eV}{K}\right) T^2 / (996 K - T)$$

La ecuación que se utilizó para describir al pico que representa a los excitones ligados es:

$$E_g(T) = 3.40eV - \left(4.0 \times 10^{-4} \frac{eV}{K}\right) T^2 / (996 K - T)$$

Es importante notar que mientras el pico perteneciente al excitón libre se ajusta de una manera excelente, el pico que corresponde al excitón ligado parece tener algunas anomalías a bajas temperaturas. Estas anomalías para las bandas de luminiscencia excitónicas ya han sido reportadas antes ⁽¹⁴⁾, y se reporta que a temperaturas más bajas los puntos experimentales vuelven a ajustarse a la curva. Sin embargo, no fue posible verificar esto debido a la temperatura límite de 11K en el criostato. La tendencia general que siguen los puntos experimentales concuerda con la teoría a partir de los 70K, además de que el dominio del espectro a temperaturas bajas y el soporte de la literatura basada en otras investigaciones indican que esta banda de luminiscencia se debe al excitón ligado.

Podemos ver como ambos picos tienen un corrimiento al azul como lo predice la teoría, este corrimiento es de 57±5 meV para el pico correspondiente a FX, lo cual coincide con los aproximadamente 62 meV de corrimiento reportado en el trabajo del Centro de Investigación de Materiales del Instituto Indio de Ciencia en 2011⁽¹⁴⁾, o con los 60meV del reporte del Instituto de Tecnología de Lund en Suecia ⁽²²⁾. El corrimiento fue de 42±5 meV para el D⁰B que coincide muy bien con los 44meV de corrimiento para los picos excitónicos publicados en el número 4, volumen 27 del “Journal of Electronic Materials” ⁽²³⁾ o los aproximadamente 48 meV del Chinese Journal of Physics ⁽¹⁶⁾.

Si realizamos una extrapolación de los datos usando las curvas de Varshni, podremos observar que la diferencia entre las dos curvas que representan a los excitones es de $52 \pm 5 \text{ meV}$. En la siguiente figura podemos apreciar la gráfica de Arrhenius del pico principal del excitón libre FX. A partir de esta gráfica obtuvimos la energía de activación. El resultado fue de $26 \pm 5 \text{ meV}$

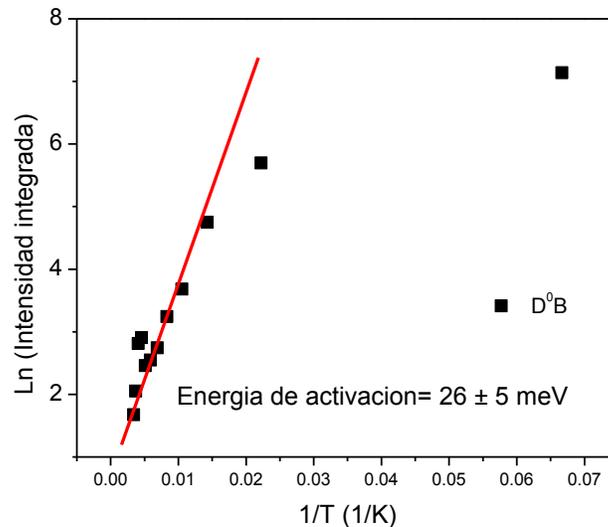


Fig. 41. Gráfica de Arrhenius del pico excitónico libre obtenido por medio del inverso de la temperatura y el logaritmo del valor de la intensidad integrada del pico de excitones ligados de la muestra M-412. Los resultados se usan para obtener la energía de activación del proceso de emisión.

Este resultado es muy cercano a los 32.3 meV que se reportan para la energía de activación en el trabajo de la Universidad Nacional de Chiao Tung en 2009 ⁽¹⁹⁾. Este valor está atribuido a la ionización de los donantes o a simultáneas deslocalizaciones o disociaciones excitónicas. Puede atribuirse al valor de 30 meV que corresponde a la energía de enlace del Si_{Ga} , o como se ha reportado antes, energías de activación para excitones ligados de 34 meV y 22 meV atribuidos a un donante profundo O_{N} y un donante superficial $\text{Si}_{\text{Ga}}^{(23)}$, respectivamente.

El caso del tercer pico perteneciente al espectro de la muestra M-412 es muy interesante. Podemos observar en la gráfica que se presenta en la fig. 40. de relación entre posición

del pico y el cambio de temperatura que este pico no sigue el comportamiento descrito por la fórmula de Varshni. Más aún, va en contra de este supuesto ya que a una cierta temperatura comienza a tener un corrimiento al rojo con el descenso de la temperatura (de los 145K a los 195K), por lo cual se cree que existe un cambio de mecanismo de emisión disparado a una temperatura bien definida. Al mismo tiempo el tamaño de este pico sufre un encogimiento progresivo y muy marcado con el aumento de la temperatura, hasta el punto que es imposible de rastrear después de los 195 K. Este pico es menos energético que los otros dos. Se encuentra en la región del ultravioleta cercano ya que varía, como podemos ver, entre los 3.32 ± 0.005 eV y 3.30 ± 0.005 eV.

En la literatura que se usó para soportar este trabajo se encontraron referencias acerca de la banda debida al par donador-aceptor o DAP. Existen, en general, tres comportamientos que nos hacen pensar que este pico está involucrado con este mecanismo en específico:

La primera razón es que en la bibliografía la zona del DAP se encuentra justamente cerca de los 3.36 eV y 3.29 eV ^(9,14). Normalmente se ubica en 3.3 eV ^(19,16), es decir en la zona del ultravioleta donde está dominando el pico que actualmente estamos describiendo.

La segunda tiene que ver con el comportamiento característico que presenta esta banda. La forma de U que presenta en la fig. 40 del centro del pico contra temperatura y que nos habla de un corrimiento primero hacia el rojo y después hacia el azul con el cambio de la temperatura es algo que se marca como característico de esta banda de luminiscencia ⁽¹⁷⁾. Todo esto nos hace pensar, como ya se había dicho con anterioridad, que a una temperatura determinada se dispara un cambio de procesos, y esto es justamente lo que ocurre y caracteriza al DAP. En un principio se tienen transiciones tipo DAP. Sin embargo, a temperaturas elevadas estas transiciones son gradualmente reemplazadas por transiciones de la banda de conducción al mismo aceptor. Este mecanismo es conocido como transiciones e-A ^(11,22). Es debido a esto que vemos el cambio en los mecanismos de emisión y, por lo tanto, la característica forma de U de esta banda.

La última razón es el rápido encogimiento que experimenta este pico con el aumento de la temperatura, el cual al parecer está relacionado con la ionización de los aceptores y

donantes debido al aumento de la energía térmica. Después de los 200K el pico ya no es apreciable.

La diferencia energética que existe entre la banda energética D^0B y la DAP es de 83 ± 5.0 meV.

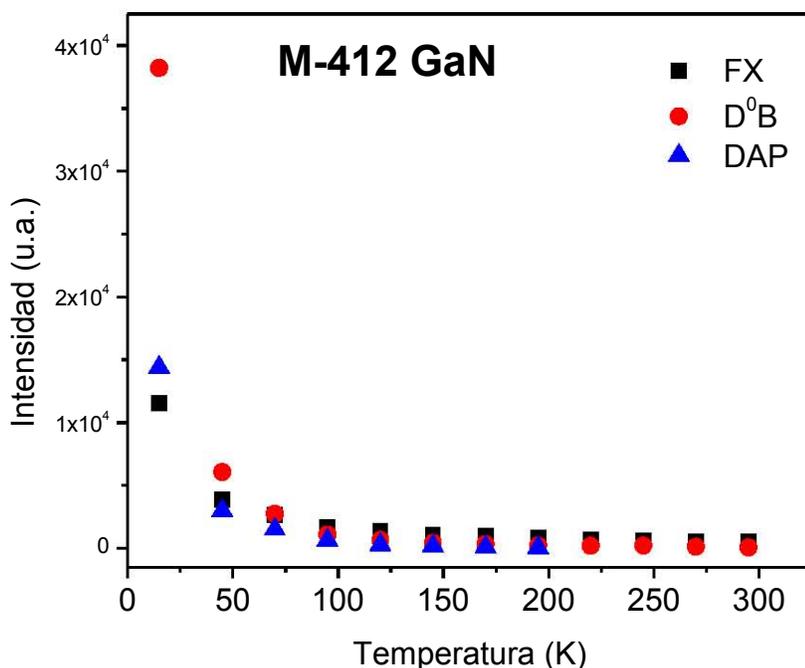


Fig. 42. Gráfica que muestra la variación con respecto a la temperatura del máximo punto de intensidad de las diferentes bandas de luminiscencia en el espectro de la muestra M-412

En la gráfica podemos apreciar como a 15K la altura o punto máximo de intensidad de la banda DAP es incluso mayor a la del pico FX. Sin embargo, se encoje muy rápidamente y como se había descrito antes es imposible de rastrear después de los 195K.

El caso de la muestra M-414 es diferente. Muestra una banda continua de luminiscencia que podría descomponerse en las tres contribuciones antes descritas que integran el espectro como podemos apreciar en la fig. 43.

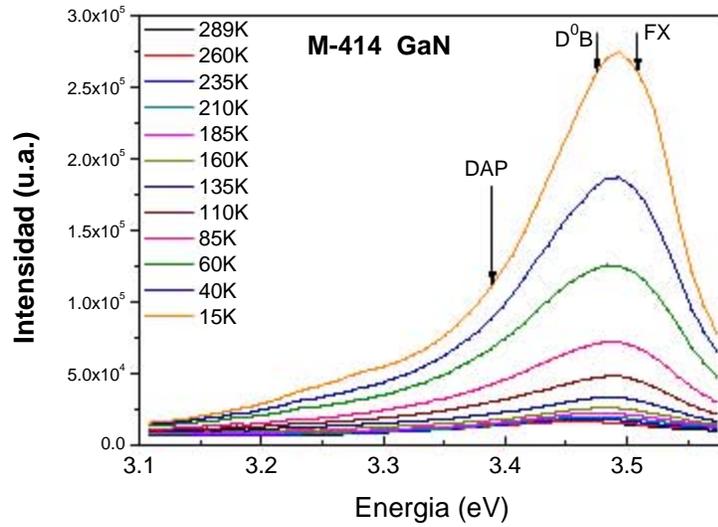


Fig. 43. Variación del espectro luminoso de la muestra M-414 con la temperatura, donde se puede apreciar la posición de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro a 15K.

El espectro de esta muestra a baja temperatura pareciera componerse solamente de un pico pues sus cambios son muy homogéneos y a pesar del cambio de temperatura no existen grandes deformaciones entre sus bandas de luminiscencia. Debido a esto los picos de las bandas de luminiscencia no se definen de manera tan clara como en el caso de la muestra M-412.

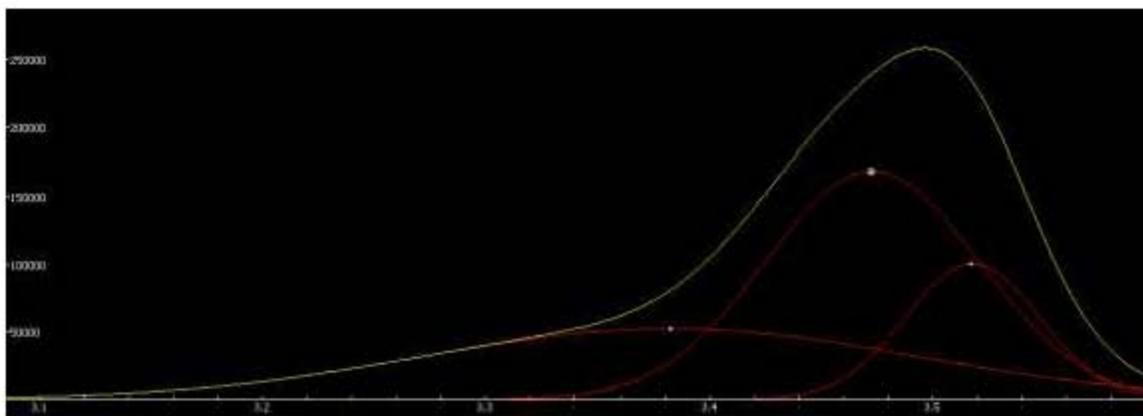


Fig. 44. Variación del espectro luminoso de la muestra M-414 a 15K, donde se puede apreciar la posición de los picos que mejor ajustan en representación de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro luminoso de la muestra.

Esto puede deberse a niveles de emisión permitidos entre las diferentes bandas de emisión. Tal vez debido a que los pozos cuánticos de la muestra hacen que los electrones encuentren más niveles energéticos permitidos entre bandas. El primer pico de la muestra corresponde al excitón libre, el cual predomina a altas temperaturas y a bajas temperaturas disminuye sus dimensiones notablemente con respecto al pico del excitón ligado tomando un lugar secundario en el espectro, como veremos más adelante.

La ecuación de Varshni que mejor se adaptó a los datos experimentales que describen el corrimiento del pico de excitón libre con el descenso de temperatura fue la siguiente:

$$E_g(T) = 3.517\text{eV} - \left(5.1 \times 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) T^2 / (996\text{ K} - T)$$

El corrimiento total del pico de excitón ligado de los 289K a los 15K fue de 61 ± 5 meV, lo cual coincide perfectamente con los 63 meV reportados por el Instituto de Tecnología de Lund ⁽²²⁾.

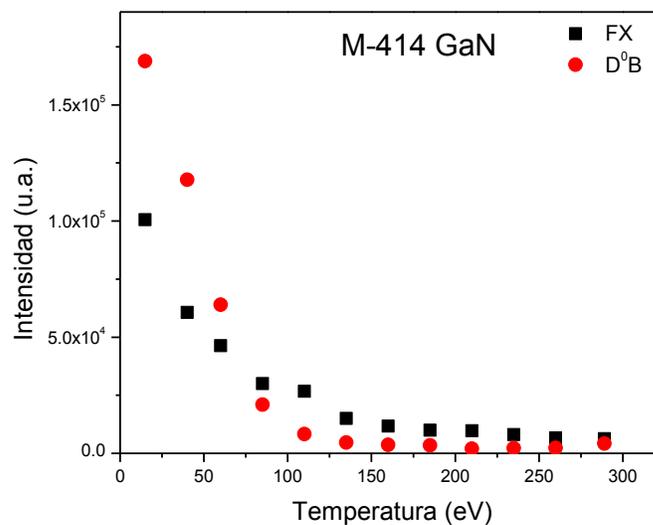


Fig. 45. Gráfica que muestra la variación con respecto a la temperatura del máximo punto de intensidad de las bandas de luminiscencia que representan a los excitones libres (FX) y a los excitones ligados (D⁰B) en el espectro de luminiscencia de la muestra M-414.

El segundo pico que podemos apreciar en el espectro de la muestra M-414 es el excitón ligado el cual es fácil de reconocer pues domina el espectro de emisión a bajas temperaturas y además es un poco menos energético que el excitón libre. Esto coincide una vez más con lo descrito en todos los documentos revisados para el presente trabajo como lo podemos ver en la figura 45. Podemos observar que en un principio a altas temperaturas el espectro es dominado por los excitones libres. Sin embargo al ir bajando la temperatura los procesos radiativos que involucran a los excitones ligados van cobrando una mayor importancia en el espectro, dominando el panorama a partir de los 60K.

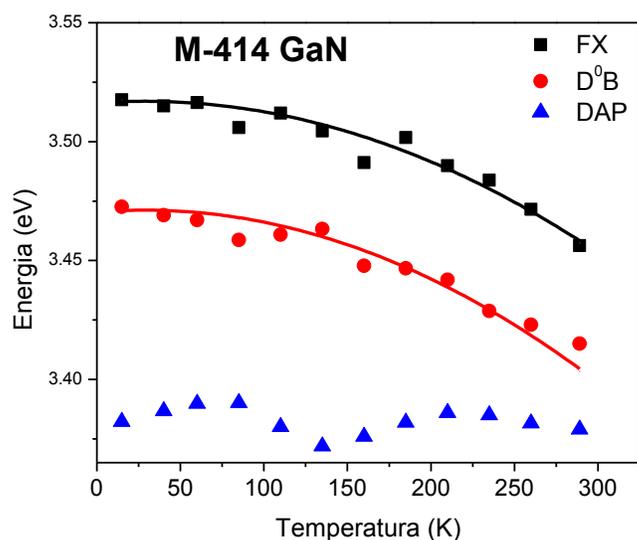


Fig. 46. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos de luminiscencia que integran el espectro de la muestra M-414 con el cambio de temperatura.

De esta figura podemos observar el corrimiento hacia el azul que presentan ambos picos excitónicos con el descenso de la temperatura tal y como lo predice la ecuación de Varshni. Los valores del corrimiento al rojo que tuvieron ambos picos excitónicos con el aumento de temperatura fueron de 61 ± 5 meV y 57 ± 5 meV para el excitón FX y D⁰B, respectivamente. Lo cual una vez más coincide muy bien con los valores de trabajos previos localizados entre 55 meV y 63 meV ^(22,23).

Podemos observar que el pico que corresponde al excitón ligado en todo momento es menos energético que el pico del excitón libre. En este caso, debido a que el pico relacionado con el excitón ligado es el más cercano al valor del gap a temperatura ambiente (3.41 ± 0.005 eV a 289K) se tomará como pico principal. La diferencia energética que existe entre ambos picos a una temperatura de 15K es de aproximadamente 45 meV.

Se obtuvo la energía de activación haciendo la gráfica de Arrhenius del excitón ligado, la energía de activación resultó ser una vez más de aproximadamente la mitad del valor de la diferencia energética entre ambos excitones, el valor obtenido fue de 23 ± 5 meV.

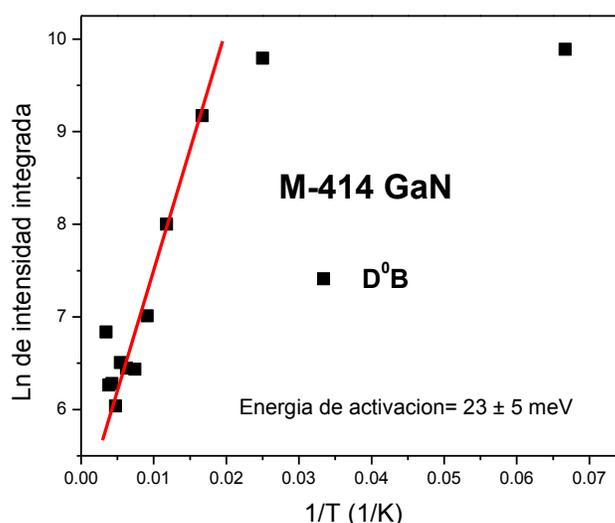


Fig. 47. Gráfica de Arrhenius del pico excitónico ligado obtenido por medio del inverso de la temperatura y el logaritmo del valor de la intensidad integrada del pico de excitones ligados de la muestra M-414, para obtener la energía de activación del proceso de emisión.

Podemos entonces pensar, por el valor obtenido de la energía de activación, que está relacionado con los 22 meV atribuidos a un donante superficial Si_{Ga} . Sin embargo, el comportamiento del excitón ligado en este caso está muy apegado a la ecuación de Varshni aún a bajas temperaturas, al contrario de las anomalías que pudimos observar

para esta banda de luminiscencia en la muestra M-412. La ecuación de Varshni mejor ajustada resultó ser de la siguiente forma:

$$E_g(T) = 3.472\text{eV} - \left(5.8 \times 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) T^2 / (996\text{ K} - T)$$

Por último, el pico terciario de esta muestra parece mostrar un comportamiento muy similar al pico terciario en la muestra M-412. Es el mismo proceso en el que la gráfica se muestra una forma de U con respecto al cambio del centro del pico con respecto de la temperatura. Sin embargo, algo que vale la pena resaltar es que la temperatura a la que este mecanismo se activa es en este caso entre los 135K y 160K. Por el corrimiento al azul en el aumento de temperatura podemos saber que el mecanismo de emisión ha cambiado a la ya antes mencionada e-A. Este pico es entonces etiquetado como la clásica banda DAP del GaN.

El rango en el cual está situada esta banda de luminiscencia es en el ultravioleta. Los valores en los que normalmente se reporta esta banda están entre los 3.3 y los 3.2 eV. Sin embargo, en este caso lo encontramos aproximadamente en los $3.38 \pm 0.005\text{eV}$. No obstante, valores de emisión de 3.36 y hasta 3.4 eV a temperatura ambiente ya habían sido asociados a la DAP con anterioridad ⁽⁹⁾.

Otra evidencia que apoya este supuesto es que la diferencia energética entre los puntos experimentales de las dos bandas de luminiscencia DAP y D⁰B a 15K es de $0.090 \pm 0.005\text{ eV}$, es decir $90 \pm 5\text{ meV}$, lo cual es coherente con los resultados de la muestra M-412 en donde la diferencia fue de 83 meV.

Existen algunas diferencias que son importantes de resaltar para este caso en particular. La primera es que la intensidad de la banda DAP sí disminuye rápidamente como nos indica la bibliografía. Sin embargo no desaparece con el aumento de la temperatura como en el caso de la muestra M-412.

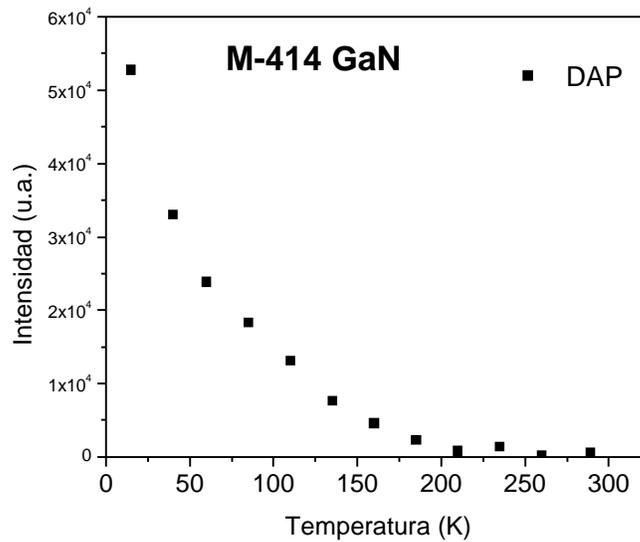


Fig. 48. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad del pico que corresponde a la banda luminosa DAP en la muestra M-414

De la figura 48 podemos observar el fuerte encogimiento que tiene la banda DAP con el aumento de la temperatura tal y como nos lo dicen las fuentes bibliográficas, lo cual es un argumento más para poder identificar esta banda. Puede ser incluso que la banda DAP de la muestra M-412 también tendiera al mismo comportamiento, con un corrimiento al azul más marcado como en el caso de la muestra M-414. Sin embargo, el rápido encogimiento de la banda de luminiscencia y la enorme diferencia de magnitudes entre ésta y el pico principal FX, que es dominante a altas temperaturas impidió seguir el rastro de su comportamiento. Probablemente a temperaturas más altas sería parecido al que se muestra en el caso de la muestra M-414.

El caso de la muestra M-416 es también muy interesante. Aquí podemos notar a simple vista cuatro picos aunque nos centraremos en el análisis de 5 de ellos, debido a que el quinto pico, que es el correspondiente a la banda del ultravioleta y el azul (UV/BL), se puede apreciar mejor como una cola en el extremo izquierdo menos energético del espectro.

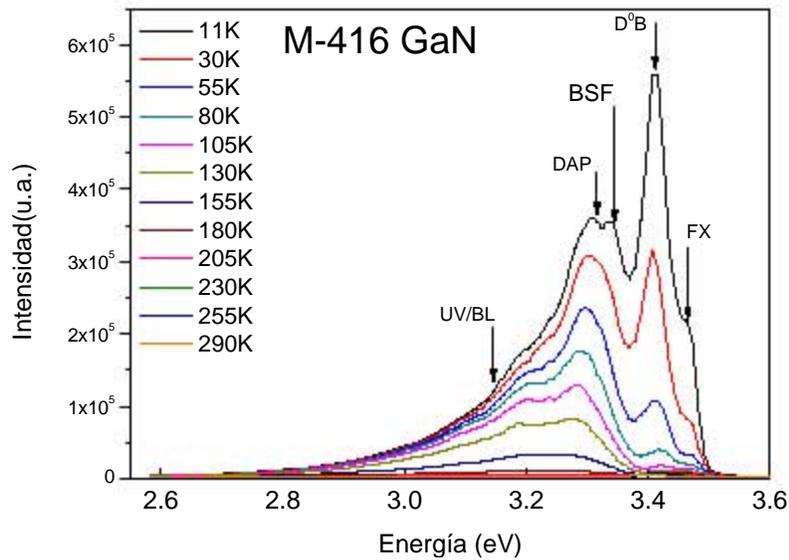


Fig.49. Variación del espectro luminoso de la muestra M-416 con la energía a diferentes temperaturas. Se puede apreciar la posición de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro a 11K.

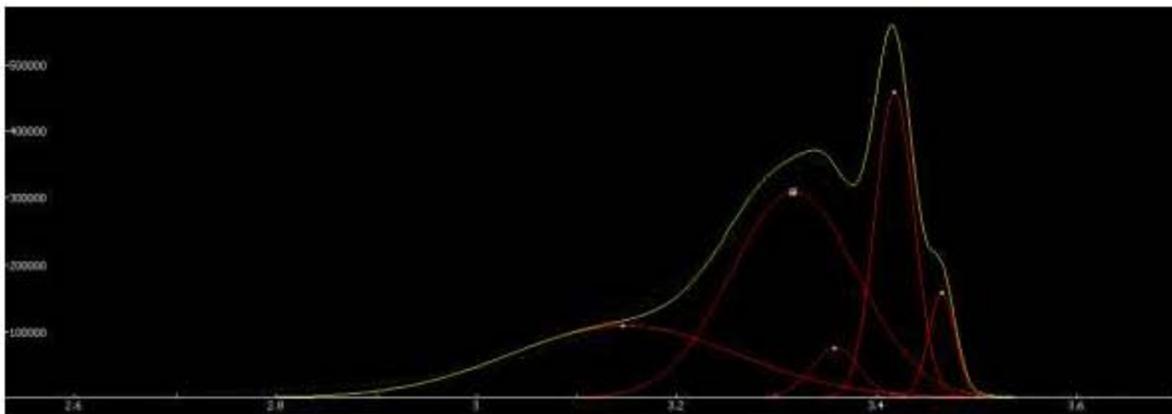


Fig. 50. Variación del espectro luminoso de la muestra M-416 a 11K, donde se puede apreciar la posición de los picos que mejor ajustan en representación de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro luminoso de la muestra.

En este caso podemos encontrar el primer pico de excitones libres que como es característico de esta banda luminosa predomina a altas temperaturas. Además de esto,

su comportamiento es descrito de manera muy precisa por la ecuación de Varshni como podemos apreciar en la figura 51.

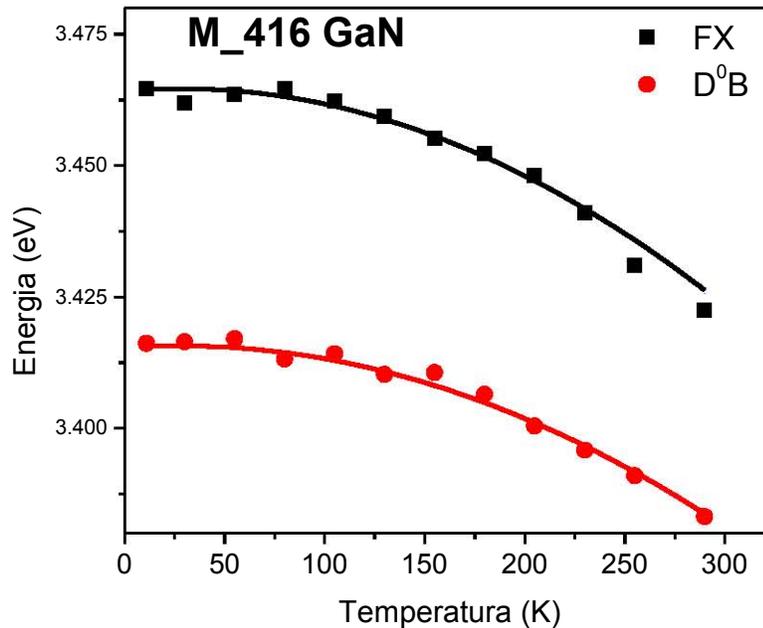


Fig. 51. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos excitónicos que integran el espectro de luminiscencia en la muestra M-416 con el cambio de temperatura.

De esta gráfica podemos observar como ambos picos excitónicos siguen bastante bien el modelo de Varshni que predice el corrimiento hacia el azul con el descenso de temperatura. La diferencia energética entre ambos procesos a una temperatura de 11K es de 48 ± 5 meV. El corrimiento total que presenta el pico de los excitones libres FX entre los 290K y los 11K es de 42 ± 5 meV y para el pico de los excitones ligados es de 33 ± 5 meV, lo cual es cercano a los 44 meV que se menciona en algunos trabajos ⁽¹⁵⁾.

Las ecuaciones de Varshni que mejor ajustaron para los puntos experimentales de ambos picos excitónicos se describen a continuación. Para el pico de excitones libres:

$$E_g(T) = 3.465 eV - \left(3.3 \times 10^{-4} \frac{eV}{K} \right) T^2 / (996 K - T)$$

Y para el caso del excitón ligado D^0B :

$$E_g(T) = 3.416eV - \left(2.75 \times 10^{-4} \frac{eV}{K}\right) T^2 / (996 K - T)$$

Para el caso del excitón ligado en esta muestra se cumple una vez más que domina el espectro de la muestra a bajas temperaturas, como se muestra en la figura 52.

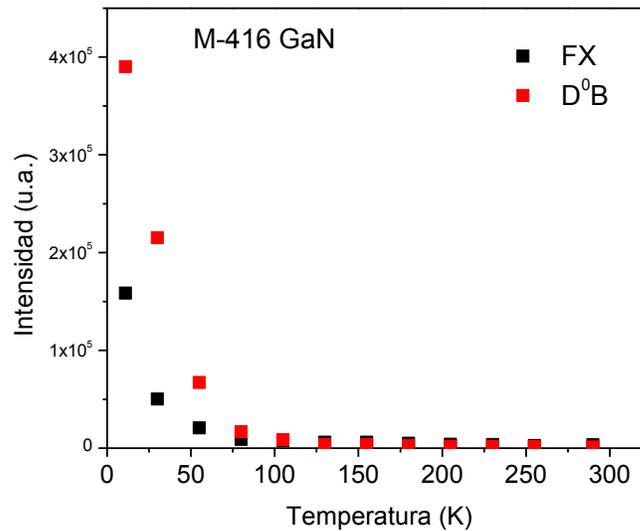


Fig. 52. Gráfica que muestra la variación con respecto a la temperatura del máximo punto de intensidad de las bandas de luminiscencia que representan a los excitones libres (FX) y a los excitones ligados (D^0B) en el espectro de luminiscencia de la muestra M-416.

Gracias a esta gráfica podemos constatar la evolución de la altura de ambos picos con respecto al descenso de la temperatura. Es apreciable que a bajas temperaturas el pico de los excitones ligados predomina sobre el pico de excitones libres como se esperaba.

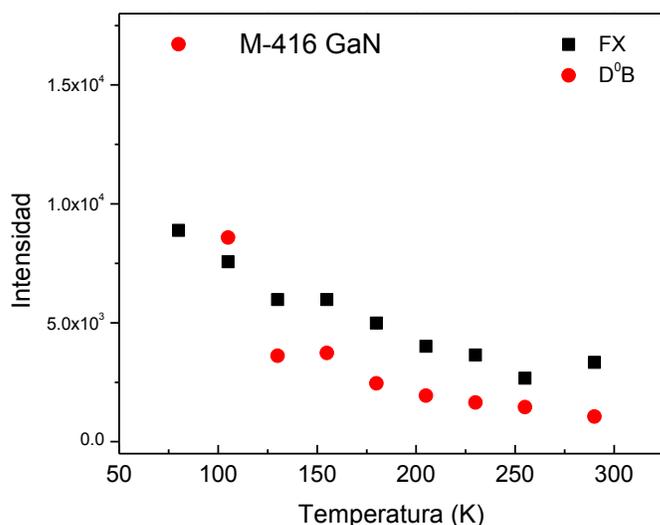


Fig. 53. Gráfica a altas temperaturas que muestra la variación con respecto a la temperatura del máximo punto de intensidad de las bandas de luminiscencia que representan a los excitones libres (FX) y a los excitones ligados (D⁰B) en el espectro de luminiscencia de la muestra M-416.

Complementando la información de las figuras 52 y 53, podemos asegurar que el supuesto teórico de que el pico de excitones libres domina a altas temperaturas y el de excitones ligados domina a bajas temperaturas se cumple en el caso de esta muestra y por lo tanto podemos asegurar que ambos picos de luminiscencia corresponden a los excitones libres y ligados.

En este caso el pico que se toma como principal del gap es una vez más el pico relacionado con los excitones ligados, pues a temperatura ambiente es el más cercano al valor del gap (3.38 eV a 290K). Utilizando la gráfica de Arrhenius podemos verificar si la energía de activación corresponde de alguna manera a la energía que separa ambos procesos radiativos.

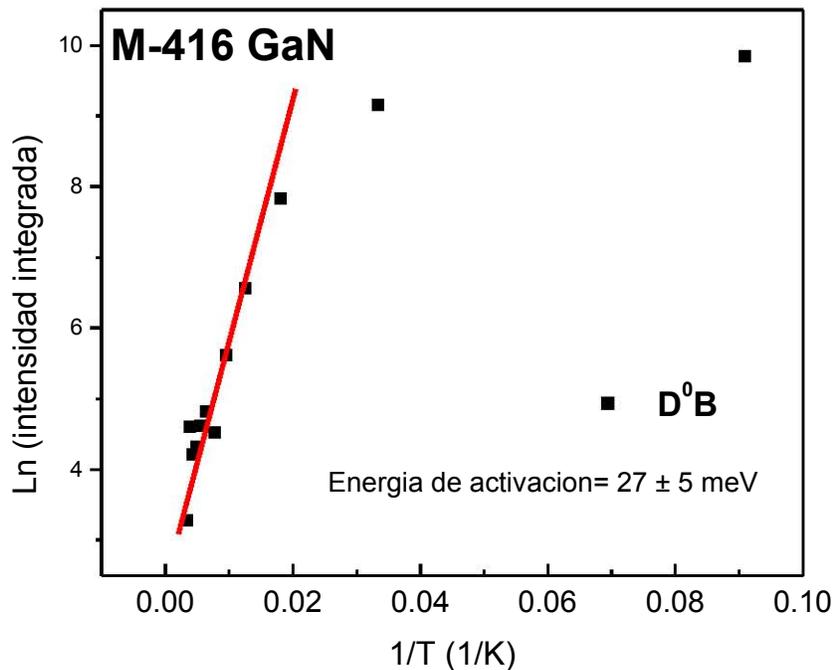


Fig. 54. Gráfica de Arrhenius del pico correspondiente al excitón ligado, obtenido a partir del inverso de la temperatura y el logaritmo del valor de la intensidad integrada del pico de excitones ligados de la muestra M-416, para obtener la energía de activación del proceso de emisión.

La diferencia energética entre ambos excitones D⁰B y FX es de aproximadamente 48±5 meV. Sin embargo, si analizamos el resultado de la energía de activación derivada de la pendiente de la gráfica de Arrhenius, podremos observar que el valor de 27±5 meV es cercano, pero no es tan preciso como se esperaría a la diferencia energética entre ambos procesos. Una vez más es aproximadamente la mitad del valor esperado. Esta energía de activación es muy cercana a la de la muestra M-412 y se asocia una vez más por cercanía energética a los 22 meV del donante superficial Si_{Ga} o los 30 meV que es la energía de enlace del Si_{Ga}.

Ambas muestras M-412 y M-416 exhiben una clara presencia del pico de excitón libre FX a diferencia de la muestra M-414. Sin embargo, en la muestra M-412 este pico está

completamente definido y es muy fácil de reconocer, lo que no ocurre en la muestra M-416 en la que el pico FX se presenta en la forma de un codo del pico principal a bajas temperaturas. Esto puede deberse a una serie de niveles de emisión permitidos entre los dos diferentes excitones lo cual lleva a un ensanchamiento de los picos y por lo tanto a una falta de definición en el pico de emisión que se ve reflejado en los espectros de luminiscencia. Esto posiblemente esté relacionado con la causa de la siguiente línea de emisión.

La siguiente banda que hay que analizar es la que corresponde a las dislocaciones ocasionadas durante el depósito. Estas se dan en el arreglo de las capas conforme se va depositando el material para crear la película delgada, así que tienen que ver más con los métodos de deposición y con el dopaje del material. Veremos más adelante con el caso de la muestra M-360 como es que estas dislocaciones son características de las películas de GaN dopadas con Si.

Las dislocaciones que están en la muestra M-416 son conocidas como “*Basal Stacking Faults*” o BSF por sus siglas en inglés. Una de las características de esta banda luminosa es que se encuentra a bajas temperaturas alrededor de los 3.4 eV ⁽²⁴⁾. Alrededor de los 11K nosotros encontramos el pico de la banda luminosa en los 3.36 ± 0.005 eV. Estas fallas de acoplamiento pueden llegar a funcionar como pozos cuánticos en las películas que utilizan GaN tipo wurzita y es por ello que su influencia en el espectro de emisión se puede identificar como una banda de luminiscencia de una energía un poco menor a la del excitón ligado ⁽¹⁴⁾.

Este mismo efecto de pozos cuánticos puede ser la causa por la cual las bandas de emisión de los excitones no se encuentran tan bien definidas como en el caso de la muestra M-412, pues posiblemente los “pozos cuánticos” creados por estas fallas activan niveles energéticos antes prohibidos entre ambos excitones y esto se refleja como una suavización del espectro luminoso.

Generalmente en la literatura se dice que la banda que caracteriza a las BSF sufre un corrimiento hacia el azul en algún punto por encima de los 25K, sin embargo en este

estudio podemos observar que la banda sufre un corrimiento casi constante hacia el rojo, que es más acentuado a temperaturas bajas, a excepción de un único punto alrededor de los 150K que indica un ligerísimo corrimiento al azul. Sin embargo debemos recordar que nuestro error experimental es de $\pm 0.005\text{eV}$ por lo que esta “anomalía” podría deberse a una falta en cuanto a la resolución del análisis.

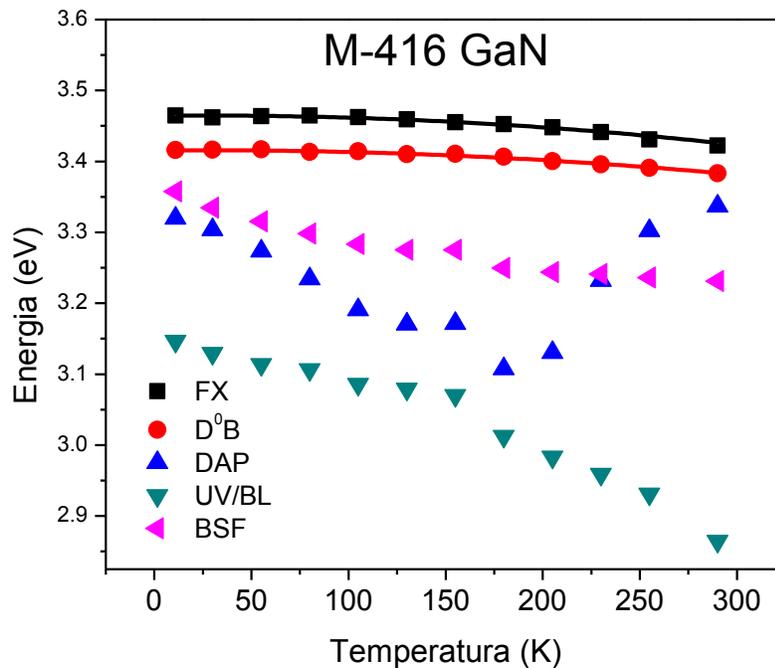


Fig. 55. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos de luminiscencia que integran el espectro de la muestra M-416 con el cambio de temperatura.

Como podemos ver en la figura 49 que nos muestra la evolución del espectro de la muestra M-416 con la temperatura, la banda DAP y la BSF forman una especie de pico con dos protuberancias que marcan aproximadamente dónde se encuentra cada una.

La banda de BSF muestra un corrimiento total hacia el rojo de 126 ± 5 meV. Además, como lo indica la literatura, muestra ser muy importante a bajas temperaturas y después tener

un encogimiento drástico con el aumento de la temperatura como lo podemos constatar en la siguiente gráfica.

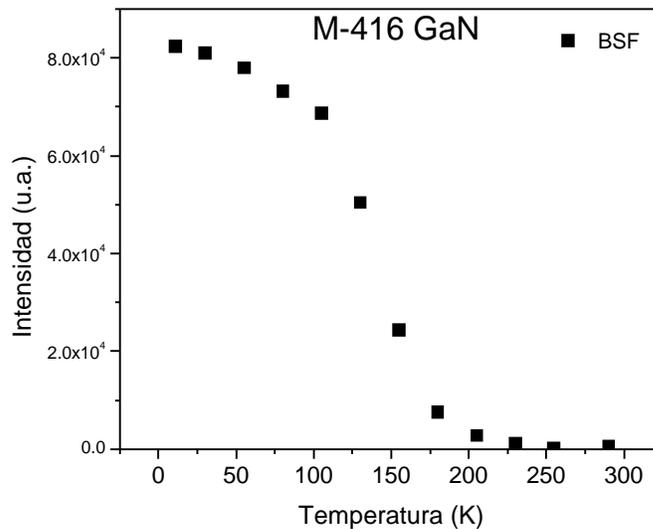


Fig. 56. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad del pico que corresponde a la banda luminosa BSF en la muestra M-416.

En esta gráfica podemos apreciar como la disminución de la altura del pico se da muy lentamente a bajas temperaturas mientras que después de los 105 K se reduce de una manera mucho más acelerada.

Para la banda de luminiscencia DAP podemos observar un comportamiento muy parecido al encontrado en las muestras M-412 y M-414: la característica forma de U en el corrimiento de la posición del pico a partir de una temperatura determinada. En este caso es a partir de los 180 K cuando con el aumento de la temperatura se comienza a ver un corrimiento hacia el azul. El comportamiento de esta banda de luminiscencia tiene similitudes con las reportadas en ambos casos de las muestras M-412 y M-414. El valle de la U que describe el cambio de corrimiento del azul al rojo es más cercano al intervalo de temperaturas que presenta la muestra M-412. Por otro lado, en este caso se puede observar el acelerado encogimiento de la banda de luminiscencia en el espectro de la

muestra debido a la ionización de los aceptores y donadores con el aumento de la energía térmica, lo cual es similar a lo que ocurre con la banda DAP de la muestra M-414.

En el caso de la muestra M-416 la banda sufre un fuerte corrimiento hacia el azul y al llegar a un valor definido, en este caso 230K, este corrimiento parece disminuir de intensidad y llegar a un tope. Es interesante remarcar que en el punto de los 230K las bandas DAP y BSF se cruzan y están emitiendo casi en el mismo nivel energético, sin embargo el hecho de que la banda DAP sigue su corrimiento hacia el azul y la BSF hacia el rojo nos permite marcar fácilmente la diferencia entre los procesos de emisión.

Otro argumento para asignarle este proceso a dicha banda de luminiscencia es revisar una vez más la diferencia energética que existe entre el excitón ligado y esta banda a bajas temperaturas. A 11K la diferencia energética entre ambas bandas es de 96 ± 5 meV, lo cual es cercano a los valores de 90 ± 5 meV y 83 ± 5 meV de las muestras M-414 y M-412 respectivamente. Podemos ver además cómo esta banda sufre un violento encogimiento con la temperatura por el ya antes citado proceso de ionización de los aceptores y donadores del material con el aumento de temperatura.

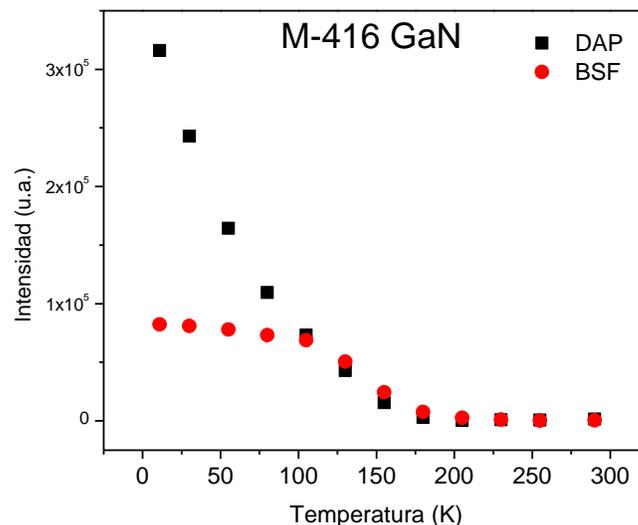


Fig. 57. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad de los picos que corresponden a las bandas luminosas DAP y BSF en la muestra M-416

De la fig. 57. Podemos observar la fuerte disminución que sufre la banda DAP de luminiscencia con respecto al aumento de temperatura desde el inicio comparándola con la otra banda de defectos que está relacionada con las BSF.

Para el último pico tenemos una banda de defectos de luminiscencia relacionada con defectos nativos que al parecer es bastante peculiar de las películas de GaN y que, sin embargo, parece no resaltar en ninguna de las otras muestras. Se trata de una banda de luminiscencia que disminuye de importancia con el aumento de temperatura además de presentar un violento y continuo corrimiento hacia el rojo con el aumento de esta variable. Estamos hablando de la banda azul, la cual está reportada en la literatura como un buen indicador acerca de la calidad de una película delgada.

El corrimiento total hacia el rojo en el caso de esta banda es de 282 ± 5 meV desde los 11K hasta los 290K. Esto es más del doble del corrimiento que presenta la banda BSF, el cual ya se describe algunas veces como un corrimiento fuerte hacia el rojo a altas temperaturas.

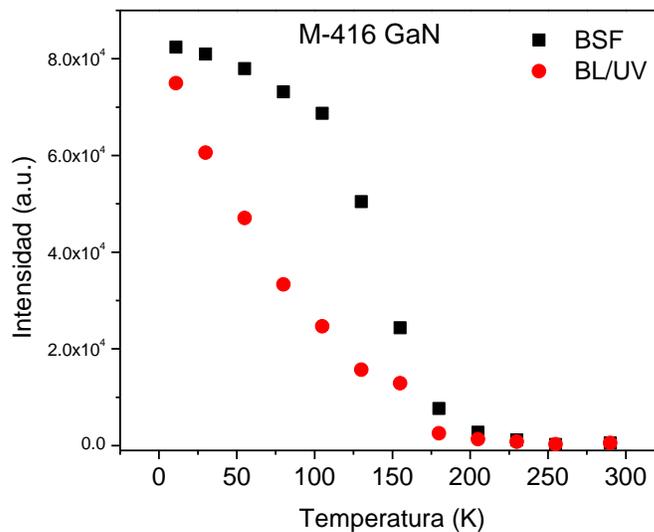


Fig. 58. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad de los picos que corresponden a las bandas luminosas BSF y BL/UV en la muestra M-416

En la fig. 58. podemos apreciar cómo es que la banda azul y ultravioleta BL/UV disminuye la altura del pico muy aceleradamente y de manera continua con el aumento de la temperatura. Para hacer la comparación se presenta la banda BSF. El hecho de disminuir de tamaño aceleradamente, además del acentuado corrimiento al rojo pasando de los 3.14 ± 0.005 eV a los 2.86 ± 0.005 eV con el aumento de temperatura, nos habla de una fuerte dependencia hacia esta variable.

El último argumento para asignarle esta etiqueta a la banda luminosa es que en la bibliografía se habla acerca de la banda azul que a temperatura ambiente se puede encontrar alrededor de los 2.85 eV ^(16,17). Se cree que esta banda está profundamente relacionada con vacancias de nitrógeno dentro de la estructura del semiconductor. Al parecer, en condiciones de una alta densidad de aceptores las vacancias ocurren con más facilidad ^(25,24). En este trabajo también se reporta el encogimiento violento de esta banda de luminiscencia con el aumento de temperatura como muestran los datos de la muestra M-416.

En el GaN no dopado la banda azul (BL) es causada por la transición de donantes superficiales (a baja temperatura) o la banda de conducción a aceptores relativamente profundos de ZnGa, por la contaminación de Zn debido a la impureza de los gases usados en la técnica MOCVD. Debido a que la capa anterior fue crecida por este método puede ser que este sea un posible origen de esta banda.

El espectro que podemos apreciar para la muestra M-360 (fig. 59) es bastante parecido al de la muestra M-414 en el aspecto de no presentar las bandas de luminiscencia bien definidas y separadas, más bien parece ser un único pico amplio con una cola que se extiende por la zona del ultravioleta. Un estudio más cercano nos muestra la existencia de cuatro bandas de luminiscencia principales que integran en conjunto el espectro de fotoluminiscencia de la muestra (fig. 60).

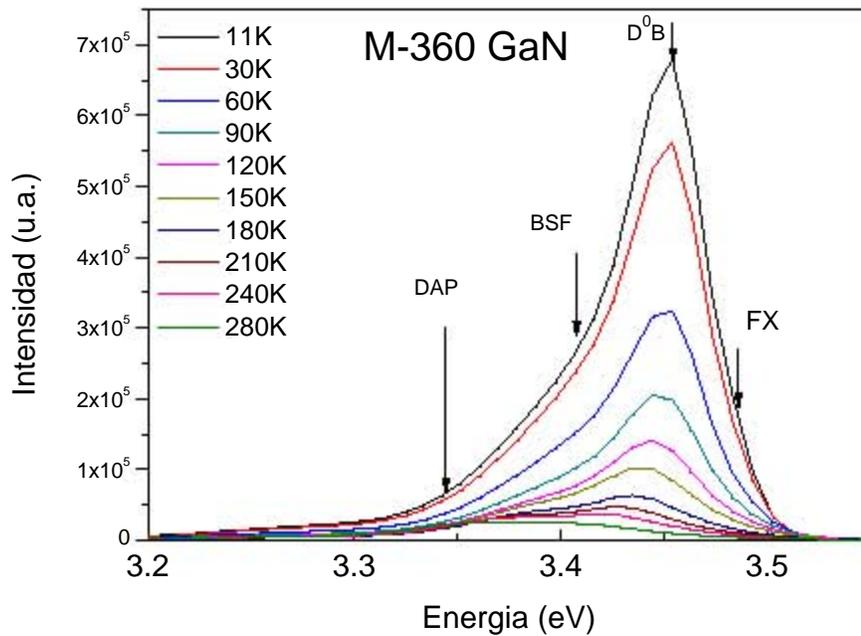


Fig. 59. Variación del espectro luminoso de la muestra M-360 con la energía a diferentes temperaturas. Se puede apreciar la posición de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro a 11K.

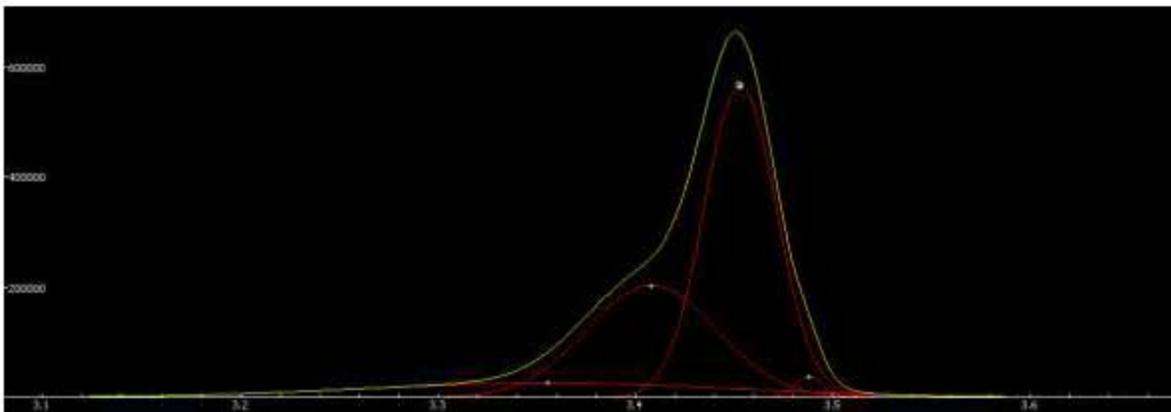


Fig. 60. Variación del espectro luminoso de la muestra M-360 a 11K, donde se puede apreciar la posición de los picos que mejor ajustan en representación de las principales bandas de luminiscencia que integran el espectro luminoso de la muestra.

Comencemos por el análisis del pico de excitones libres que es el más energético. Este pico normalmente sobresale a temperaturas altas como lo hemos visto en el caso de las otras muestras, además de seguir un comportamiento de corrimiento hacia el azul con el descenso de temperatura como lo indica la ecuación de Varshni.

En el caso de la muestra M-360 el excitón libre cumple con el requisito de tener un comportamiento descrito por la ecuación de Varshni. Podemos ver en la imagen 61 como es que el pico se recorre a energías más altas mientras la temperatura baja describiendo una curva que se ajusta muy bien al modelo teórico.

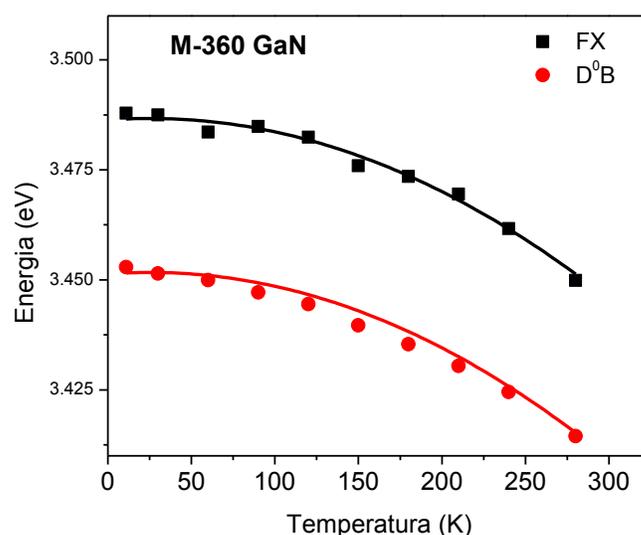


Fig. 61. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos excitónicos que integran el espectro de luminiscencia en la muestra M-360 con el cambio de temperatura.

De la gráfica anterior podemos observar como ambos excitones se acoplan muy bien al modelo teórico que describe la ecuación de Varshni. Ambos presentan el típico corrimiento hacia el azul al bajar la temperatura.

Para el excitón libre la ecuación que mejor se ajustó a los valores experimentales es:

$$E_g(T) = 3.487\text{eV} - \left(3.3 \times 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) T^2 / (996\text{ K} - T)$$

Mientras que la ecuación de Varshni que mejor se ajustó a los datos experimentales para el excitón ligado es la siguiente:

$$E_g(T) = 3.452\text{eV} - \left(3.4 \times 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) T^2 / (996\text{ K} - T)$$

El corrimiento total hacia el azul que mostraron ambos excitones al pasar de una temperatura de 11K a 280K fue de 38 meV. El valor de corrimiento más cercano reportado en la bibliografía es de 44 meV⁽²³⁾.

Hasta el momento todo concuerda con la teoría. Sin embargo, sucede algo muy peculiar con el caso del excitón libre en esta muestra, ya que éste no domina a altas temperaturas y mantiene un papel casi despreciable a bajas temperaturas, pues aunque su intensidad aumenta con el descenso de la temperatura, lo hace de una forma muy peculiar.

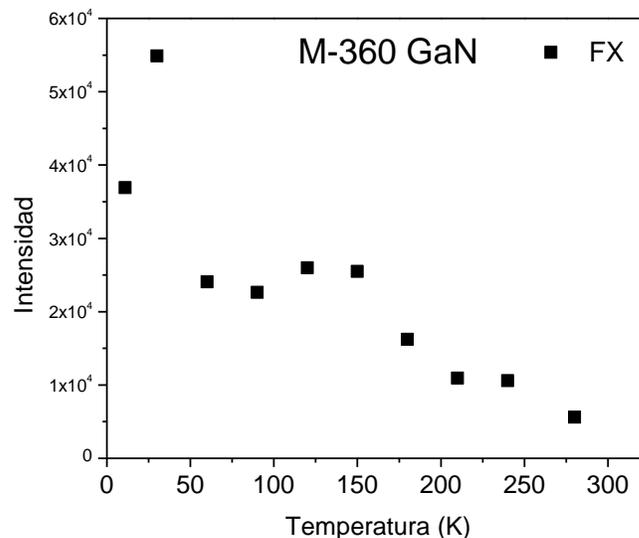


Fig. 62. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad del pico que corresponde a la banda luminosa de los excitones libres FX en la muestra M-360.

En la gráfica podemos observar que sí existe un aumento de la intensidad del pico FX con el descenso de la temperatura. Sin embargo, este aumento no es de una manera marcadamente exponencial como se había visto en otras muestras, más bien luce lineal y un tanto desordenado.

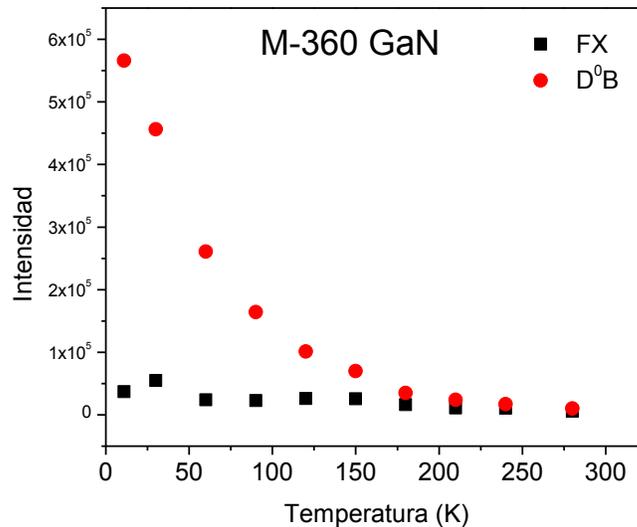


Fig. 63. Gráfica a altas temperaturas que muestra la variación con respecto a la temperatura del máximo punto de intensidad de las bandas de luminiscencia que representan a los excitones libres (FX) y a los excitones ligados (D^0B) en el espectro de luminiscencia de la muestra M-360.

Con la ayuda de la figura 63 podemos apreciar la notable diferencia entre el aumento de la intensidad de los picos FX y D^0B con el descenso de la temperatura. Si comparamos ambos la presencia del pico FX en esta muestra es prácticamente inexistente. Aun así se puede rastrear a través de la evolución del espectro con los cambios de temperatura. Por este motivo, además del hecho de estar más cercano a la energía del gap (3.41 eV a 280K), el pico relacionado con el excitón ligado fue tomado como el pico principal. Este resultado es muy similar al reportado por el American Institute of Physics ⁽⁸⁾.

Utilizando la gráfica de Arrhenius podemos obtener la energía de activación.

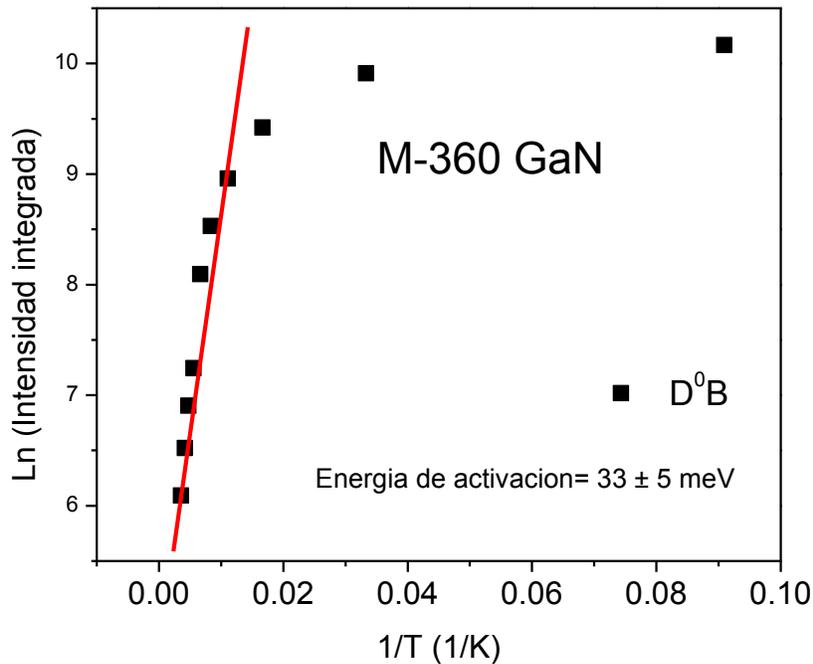


Fig. 64. Gráfica de Arrhenius del pico correspondiente al excitón ligado, obtenido a partir del inverso de la temperatura y el logaritmo del valor de la intensidad integrada del pico de excitones ligados de la muestra M-360, para obtener la energía de activación del proceso de emisión.

El valor de la energía de activación que obtenemos a partir de la gráfica de Arrhenius del excitón principal, que en la mayoría de los casos se toma en este trabajo como el excitón ligado, es de 33 ± 5 meV. Este valor es muy cercano a la diferencia energética que existe entre las dos bandas de luminiscencia FX y D⁰B a 11K que es de 35 ± 5 meV. Por lo tanto, en el caso de esta muestra el valor de la energía de activación y la diferencia energética entre ambos excitones es muy similar. Es además muy cercano al valor de 32.3 meV que se reportan para la energía de activación en el trabajo de la Universidad Nacional de Chiao Tung en 2009⁽¹⁾ atribuida a la ionización de los donantes o a simultaneas deslocalizaciones o disociaciones excitónicas.

Ahora pasemos al análisis de la tercera banda de luminiscencia de la muestra. Esta banda se ve en la muestra M-416 y debe su existencia al apilamiento de dislocaciones conocidas

como BSF. Como ya se dijo con anterioridad, se ha propuesto también de manera teórica que estos defectos pueden llegar a actuar como pozos cuánticos en las muestras de GaN tipo wurzita, lo cual de alguna manera podría explicar un poco las similitudes en el espectro de emisión que encontramos entre la muestra M-414 y la muestra M-360. En cuanto a la forma del espectro en general, ya que parece un solo pico. Podría ser que estos pozos cuánticos formaran niveles permitidos de transición intermedios, los cuales hacen que las diferentes bandas no estén tan definidas, excepto en la muestra M-412 que es la única que no tiene pozos cuánticos ni presenta la banda característica BSF ⁽³⁶⁾. Esta banda responde de una manera muy sensible al cambio de temperatura ya que presenta un encogimiento progresivo y un corrimiento al rojo.

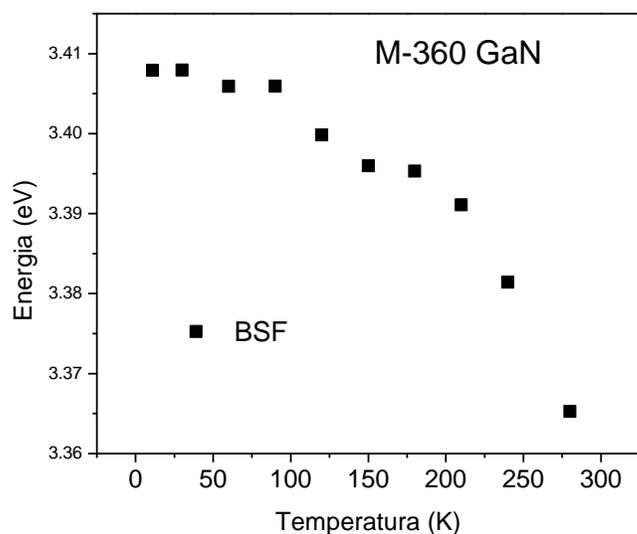


Fig. 65. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad del pico que corresponde a la banda luminosa BSF en la muestra M-360.

Podemos apreciar en la figura 65 como se da el progresivo corrimiento de la banda hacia el rojo con el descenso de la temperatura. Como ya se había dicho en el caso de la muestra M-416 la bibliografía menciona que en algunos casos se da un extraño corrimiento hacia el azul en la banda BSF para después seguir con el corrimiento hacia el rojo, sin embargo en este caso ese corrimiento al azul no es visible. Lo que sí es visible es

un cambio en la forma en que la banda se corre hacia el rojo ya que hay un punto de inflexión en los 150K aproximadamente. Esto coincide con el fenómeno observado en la muestra M-416 y su propia banda BSF. De los 11K a los 280K esta banda sufre un corrimiento total hacia el rojo de 43 ± 5 meV lo cual es mucho menos violento que el caso de la muestra M-416.

Las fallas tipo BSF también pueden deberse al dopaje de la película con silicio tal como nos reporta el trabajo que se llevó en conjunto por investigadores de la Universidad de Linköping y la universidad de Virginia Commonwealth el año pasado ⁽²⁶⁾. Ellos reportaron este tipo de bandas de defectos en películas que contenían un dopaje moderado de silicio, sin embargo estas bandas parecen desaparecer cuando se trata de un dopaje alto. En el caso de la muestra M-360 sabemos que tiene un dopaje intencional de silicio.

En el caso del último pico de la muestra M-360 nos encontramos una vez más con una banda de luminiscencia relacionada con el efecto DAP y su característica forma de U en la gráfica de posición del pico contra temperatura.

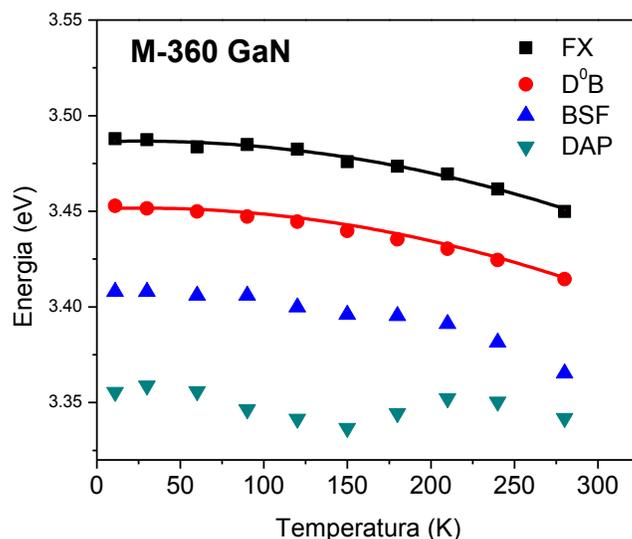


Fig. 66. Gráfica que muestra el corrimiento energético del centro de los picos de luminiscencia que integran el espectro de la muestra M-360 con el cambio de temperatura.

Una vez más es posible observar esta forma característica, sin embargo, es de importancia notar que a diferencia del comportamiento en las otras muestras, la banda DAP en la M-360 no comienza con un corrimiento hacia el rojo sino que presenta un leve corrimiento hacia el azul en el intervalo de 11K a 60K. Este ligero corrimiento al azul entre los 5K y los 50K ya ha sido notado antes y puede ser causado por el aumento de pares mas cercanamente espaciados debido a la tasa de ionización térmica para los donantes cuando la temperatura aumenta ⁽²⁷⁾. Después de esto comienza el proceso de corrimiento al rojo de 60K a 150K y al parecer después de los 150K se da el cambio de mecanismo de emisión de DAP a e-A, pues es a partir de ese punto que comienza el corrimiento hacia el azul.

Algo muy interesante para notar es que esta banda es conocida como ya hemos dicho por su fuerte dependencia con la temperatura y por su disminución drástica con el aumento de dicha variable. Esto es verdad también en este caso, sin embargo, algo curioso sucede a partir de los 150K: la altura del pico parece permanecer casi constante.

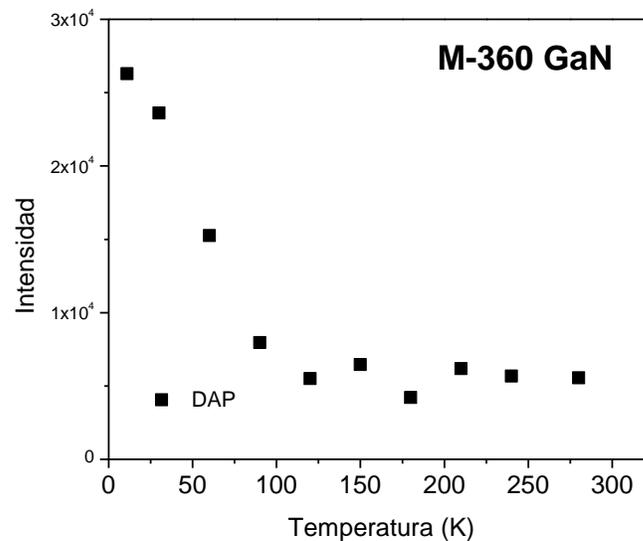


Fig. 67. Gráfica que muestra la variación con la temperatura del punto de máxima intensidad del pico que corresponde a la banda luminosa DAP en la muestra M-360.

Como podemos ver en la gráfica 67 este proceso es un poco anormal sobre todo en los puntos ubicados a altas temperaturas, pues pareciera describir una curva exponencial sin embargo en los últimos puntos es prácticamente una constante.

Por último, para saber que estamos tratando con la banda DAP se obtuvo la diferencia energética que muestra esta banda con el excitón ligado, y el resultado fue de 97 ± 5 meV. El corrimiento total al rojo que presentó la banda en el transcurso del análisis de variación de temperatura fue de 22 ± 5 meV lo cual se encuentra cercano al valor de 21 meV de la referencia.

Capítulo VI: Resultados y discusión de fotoluminiscencia con variación de la potencia láser

Se llevó a cabo también un análisis con variación de la potencia del láser para poder observar el comportamiento de las distintas muestras y poder analizar la posibilidad de que se den fenómenos como la ganancia óptica.

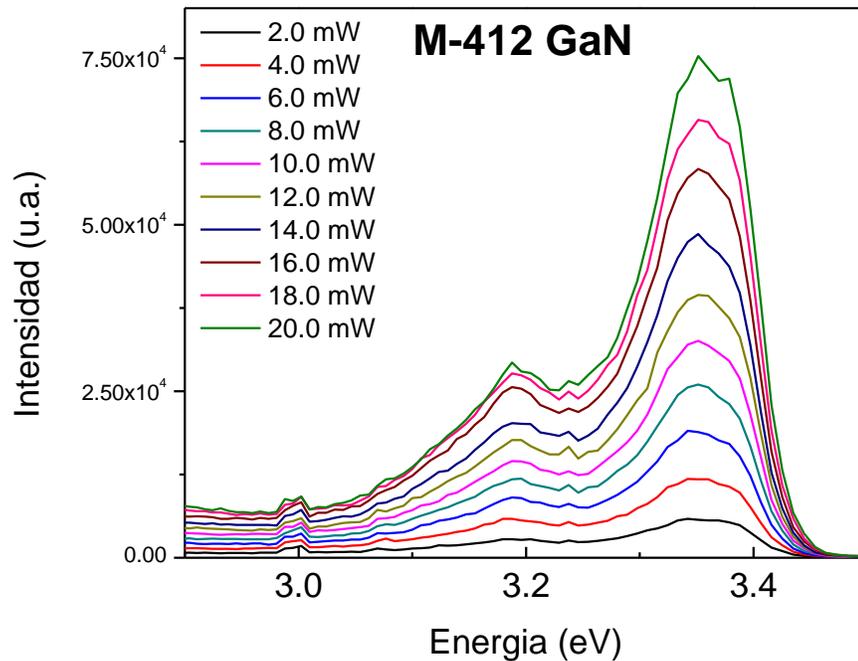


Fig. 68. Gráfica de intensidad integrada contra energía. Muestra la variación del espectro luminoso en la muestra M-412 a temperatura ambiente con el aumento de la potencia del láser.

Para la muestra M-412 podemos ver como la intensidad de la emisión del pico principal del espectro va en aumento de manera bastante homogénea conforme la potencia aumenta. Para poder hacer un mejor análisis de esta situación en la siguiente figura se muestra una gráfica de la intensidad integrada de los espectros, que corresponden a una potencia de irradiación específica, representada por cada punto.

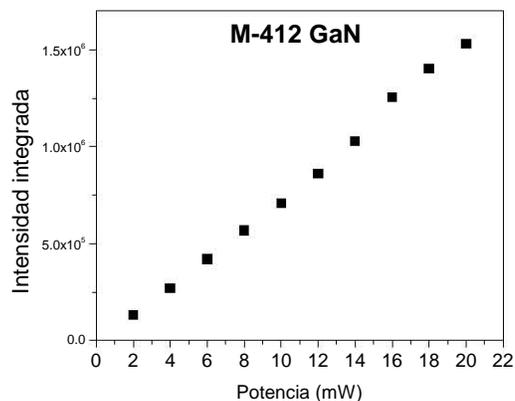


Fig. 69. Gráfica de la intensidad integrada en el espectro de la muestra M-412 con respecto a la variación de la potencia del láser a temperatura ambiente.

Gracias a esta gráfica podemos apreciar como la intensidad integrada de los picos que corresponden a una potencia de irradiación específica aumentan de manera lineal con la potencia del láser. Esto, por lo tanto, descarta la idea de algún posible fenómeno relacionado con la ganancia óptica en esta muestra.

Para el caso de la muestra M-414 tenemos la siguiente gráfica que nos ilustra el cambio del espectro de luminiscencia con el cambio de potencia en el láser.

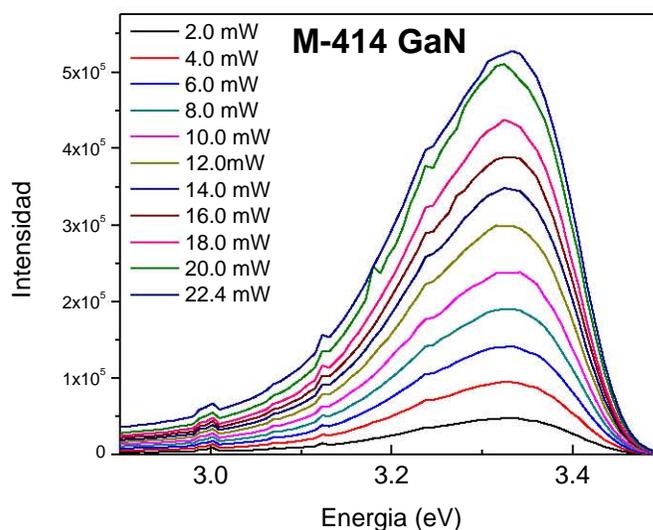


Fig. 70. Gráfica de intensidad integrada contra energía. Muestra la variación del espectro luminoso en la muestra M-414 a temperatura ambiente con el aumento de la potencia del láser.

Podemos ver que el caso es muy parecido al de la muestra M-412, el aumento de la intensidad del espectro parece aumentar de manera muy homogénea con los cambios de potencia del láser. Ahora veamos los resultados graficados de la intensidad integrada para poder tener más elementos de análisis.

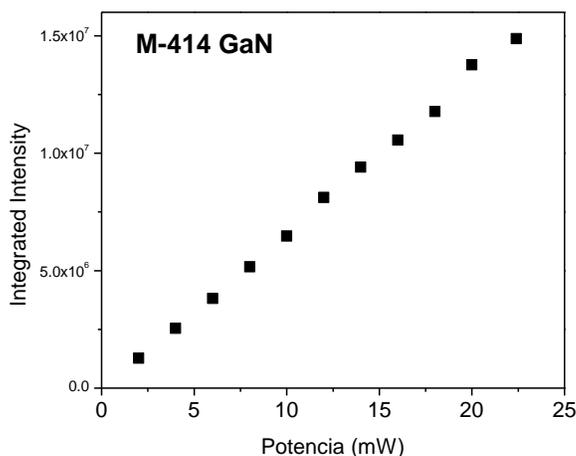


Fig. 71. Gráfica de la intensidad integrada en el espectro de la muestra M-414 con respecto a la variación de la potencia del láser a temperatura ambiente.

Es muy claro que la intensidad integrada sigue un comportamiento lineal con respecto al aumento de la potencia del láser. Por lo tanto, en el caso específico de esta muestra tampoco podemos decir que exista evidencia de comportamientos relacionados con la ganancia óptica.

Veamos ahora el caso de la muestra M-416. Al observar la gráfica 72 podemos ver que la muestra presenta el mismo comportamiento que las anteriores hasta los 19.5 mW aproximadamente, y después de este valor la intensidad de los picos del espectro crecen violentamente, primero en el área del ultravioleta a 20.4 mW de potencia y luego en la zona del azul a los 22.0 mW.

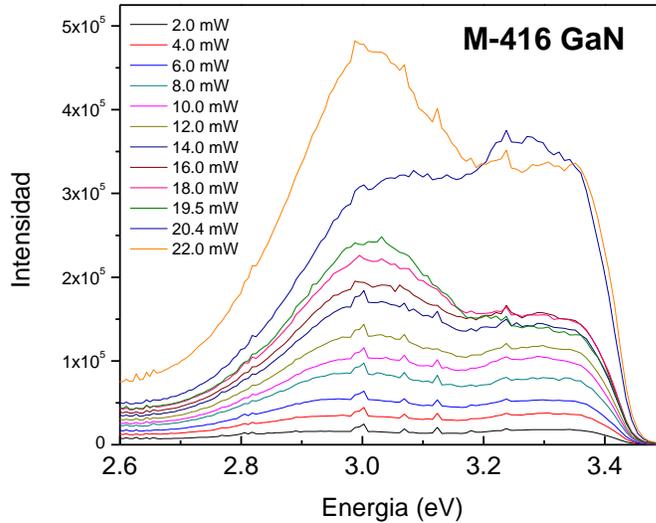


Fig. 72. Gráfica de intensidad integrada contra energía. Muestra la variación del espectro luminoso en la muestra M-416 a temperatura ambiente con el aumento de la potencia del láser

Esto es un indicio de algún fenómeno que podría estar relacionado con ganancia óptica, y para tener una mejor idea de lo que está ocurriendo podemos observar la siguiente gráfica.

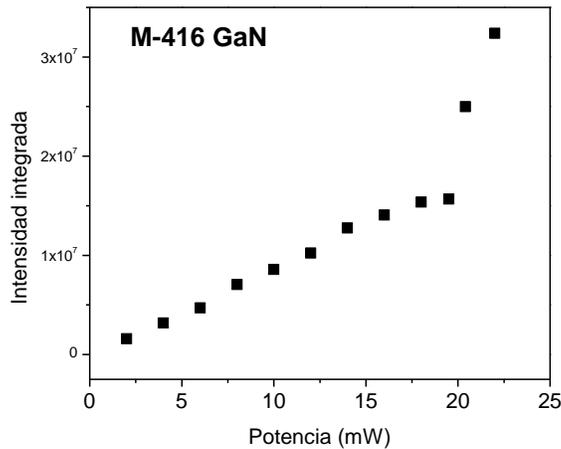


Fig. 73. Gráfica de la intensidad integrada en el espectro de la muestra M-416 con respecto a la variación de la potencia del láser a temperatura ambiente.

Podemos notar como hasta el punto de 18.0 mW la intensidad integrada sigue un comportamiento lineal con respecto al aumento de potencia del láser. A los 19.5 mW hay

incluso una pequeña saturación en el valor de la intensidad integrada con respecto a este comportamiento lineal, y en el punto siguiente, a los 20.4 mW, podemos ver cómo los valores se disparan causando una emisión mucho más intensa, lo cual ocurre también para el último punto medido a 22.0 mW. Este proceso podría significar un fenómeno de ganancia óptica en la película ya que la variación de la potencia se hizo de manera lineal. Sin embargo, la variación de las emisiones cambia violentamente a partir de un punto en específico. El estudio de fotoluminiscencia es insuficiente para esclarecer el porqué de este comportamiento, sin embargo sirve para indicar que podría existir un fenómeno de ganancia óptica.

La diferencia que existe entre esta muestra y las demás es la capa de AlN y AlGaIn crecida sobre el GaN. Estas no se utilizaron como capa buffer sino para pasivar una gruesa capa de GaN crecida directamente sobre un sustrato de zafiro con una fina capa de GaN depositado por MOCVD. Recordemos que esta muestra se hizo con el objetivo de obtener una buena movilidad de electrones. Podemos decir que por la cantidad de recombinaciones radiativas obtenidas por este estudio el objetivo se logró.

Para el caso de la muestra M-360 tenemos la siguiente gráfica.

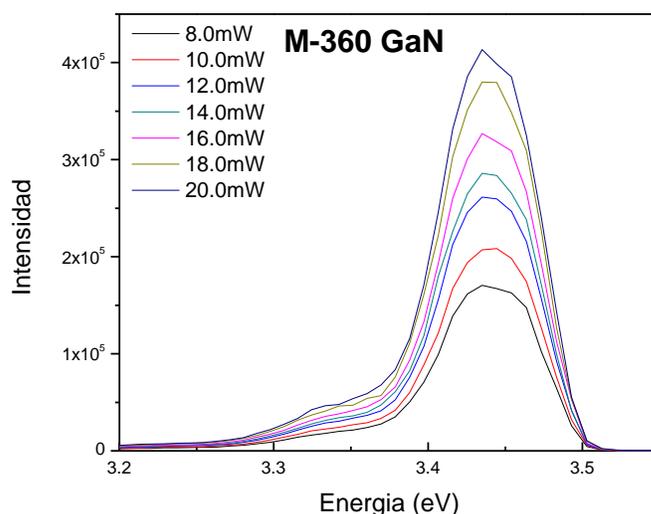


Fig. 74. Gráfica de intensidad integrada contra energía. Muestra la variación del espectro luminoso en la muestra M-360 a temperatura ambiente con el aumento de la potencia del láser.

De la gráfica podemos observar cómo la intensidad integrada se comporta de manera bastante homogénea durante todo el proceso de aumento de potencia. Sin embargo, veamos la siguiente gráfica para un mejor análisis.

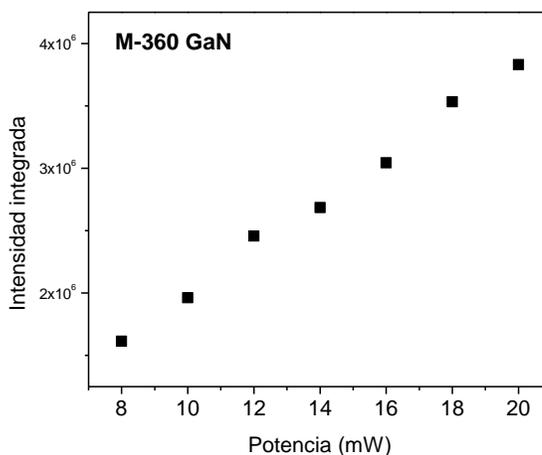


Fig. 75. Gráfica de la intensidad integrada en el espectro de la muestra M-360 con respecto a la variación de la potencia del láser a temperatura ambiente.

De esta gráfica es mucho más evidente que el comportamiento de la potencia integrada responde de manera lineal con el aumento de la potencia. Por lo tanto, se descarta algún proceso de ganancia óptica por lo menos para estas potencias como en los casos de las muestras M-412 y M-414.

Capítulo VII: Conclusiones

El objetivo del presente trabajo era el de realizar una caracterización de las propiedades fotoluminiscentes de una serie de películas delgadas crecidas por “Molecular Beam Epitaxy” o como es mejor conocido por sus siglas MBE. A pesar de compartir una misma técnica de crecimiento, estas películas presentaban características muy diferentes entre sí como el sustrato en el que eran crecidas, el dopaje, la nitruración y el diseño de su estructura, pasando de capas buffer a pozos cuánticos.

Se estudiaron estas muestras mediante el método de fotoluminiscencia y con diferentes variantes como la de baja temperatura o la de variación de potencia. Esto con el fin de encontrar información acerca de las bandas luminosas de las cuales se conformaba el espectro de emisión de las muestras y los posibles defectos o excitones que podrían provocar estas bandas, además de observar otros parámetros como posible ganancia óptica.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo podemos concluir lo siguiente:

- a) El estudio por fotoluminiscencia es una técnica eficiente para la caracterización óptica de materiales semiconductores y películas delgadas. Mediante esta técnica es posible detectar no solamente el comportamiento del gap del material y la longitud de onda en la cual emite nuestra muestra, sino que también es posible hacer un estudio más profundo e identificar las distintas bandas de luminiscencia que integran el espectro luminoso de la emisión en cada muestra en particular. Además se puede asociar cada una de las bandas de luminiscencia con un modelo físico de emisión en específico, no solamente emisiones debido a los excitones, sino también emisiones debido a defectos propios de los materiales.

De esta manera se puede realizar un rápido estudio para saber si las condiciones de crecimiento y las demás variables que se utilizan en la creación de una película

delgada son benéficas para crear el producto final que se busca para celdas solares o dispositivos optoelectrónicos.

- b) El estudio mediante fotoluminiscencia no solo es eficiente en la caracterización óptica de materiales sino que también presenta una ventaja extraordinaria: es una técnica de caracterización no destructiva si tomamos en cuenta la resistencia de la muestra a irradiación láser (es por ello que hay que tener cuidado con la longitud de onda del láser y su potencia). Esto quiere decir que es posible hacer cuantas mediciones queramos sin tener que destruir la muestra que estamos utilizando como es necesario hacer en el caso de otras técnicas de caracterización. Esta es una ventaja enorme para realizar caracterizaciones pues permite conservar las muestras y poder hacer estudios posteriores.

- c) El uso de técnicas de fotoluminiscencia como la fotoluminiscencia de bajas temperaturas o la fotoluminiscencia con variación de potencia nos puede dar información muy importante acerca de la película que estamos analizando, no sólo para obtener un modelo matemático con la ecuación de Varshni que describa la variación del gap con respecto a la temperatura, sino también, para identificar las demás bandas de luminiscencia que pueden ser asociadas a diferentes defectos en el material. Esto nos puede dar información acerca de la calidad estructural de la muestra y, por lo tanto, dependiendo del objetivo que se pretenda crear con el producto final, las variaciones que son necesarias para alcanzarlo. Además sirve para conocer qué proceso de crecimiento es más adecuado para obtener los objetivos que buscamos.

- d) Un análisis de las bandas luminosas que componen a las 3 diferentes muestras que se les pudo hacer un estudio de fotoluminiscencia junto con la banda de

luminiscencia amarilla nos muestra que sólo en un caso la intensidad de la YL a temperatura ambiente fue mayor que la del gap. Este fue el caso de la muestra M-412 cuya YL supera en un poco más del doble la intensidad de la banda asociada al gap del material. Debido a que la YL y la GL se asocian con defectos ocurridos durante el crecimiento y en específico con el defecto $V_{Ga}O_N$, a partir de este estudio se puede decir que existen un gran número de defectos de este tipo en esta muestra. Este tipo de defectos crean estados electrónicos permitidos fuera del gap del material en niveles energéticos más bajos, dentro del aspecto visible, lo cual entorpece el objetivo principal que es usar al GaN como un emisor transparente en la aplicación para celdas solares de heterouniones.

Por otro lado, la muestra que presentó una mayor intensidad de la banda luminosa principal con respecto a la YL fue la muestra M-416. Esto nos habla de una pequeña cantidad de defectos de este tipo en la muestra, además de que, en general, fue la muestra que reportó una luminiscencia más intensa. Esto la hace la muestra con las mejores condiciones para utilizar dentro del contexto de celdas solares de heterouniones, y la más apta para fungir como emisor en alguna otra aplicación de dispositivos como láser o LEDs.

- e) En todas las muestras fue posible encontrar bandas de defectos en el pico de luminiscencia cercano al gap. Sin embargo, al mismo tiempo fue posible encontrar y describir el comportamiento de los excitones libres y ligados del material con la temperatura en todas las muestras. La banda de defectos que se presentó en todas las muestras fue la relacionada con el fenómeno DAP o “donador acceptor pair” por sus siglas en ingles. Esto quiere decir que es una banda de defectos independiente de la estructura de las películas, o de diferentes métodos para evitar fallas estructurales como las dislocaciones.

En el caso de la muestra M-412 se hizo un gran hallazgo: al parecer el uso de una capa buffer entre silicio y GaN, que tienen parámetros de red distintos, puede

ayudar a minimizar o incluso desaparecer los defectos como las dislocaciones en el GaN.

- f) Además fue posible ver el comportamiento que tenían los excitones libres y ligados en todas las muestras. El valor promedio del excitón libre en las muestras estudiadas está en los 3.45 ± 0.005 eV y el del excitón ligado está en los 3.40 ± 0.005 eV, los cuales concuerdan muy bien con los valores antes reportados del gap del GaN. Además todos los excitones siguieron las predicciones del modelo de Varshni.

- g) Con el estudio de variación de potencia se pudo ver que todas las muestras se comportaban de una manera normal sin presentar signos de posible ganancia óptica. Sin embargo, la M-416, mostró un comportamiento que insinúa la posibilidad de tener ganancia óptica a partir de un valor determinado de la variación de potencia.

Se confirma la utilidad de la fotoluminiscencia, no para confirmar este fenómeno sino para poder dar referencias acerca de fenómenos relacionados con él. Se cree que esto se debió en el caso de la muestra M-416 a las capas de AlN y AlGaIn depositadas después del GaN usadas para pasivar y no como capa buffer. Tal vez una combinación de ambas técnicas sería interesante para evitar los posibles defectos de dislocaciones en la muestra M-416

En general, se pudo hacer una correcta caracterización óptica de las películas antes mencionadas, ya que fue posible no solamente saber cuál es el comportamiento del espectro de luminiscencia sino también poder diferenciar las bandas que integraban cada uno de los espectros y asociarlos a defectos conocidos en el GaN y mencionados en trabajos anteriores sin la necesidad de destruir las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente al doctor Guillermo Santana Rodríguez, quien desde el primer momento en que llegué a su cubículo hasta el último momento de la realización de este trabajo siempre me brindó todas las facilidades posibles, además de guiarme y alentarme con una actitud más que positiva.

A la doctora Betsabeé Marel Monroy Peláez por su apoyo desde el inicio del presente trabajo, por su cordialidad y su constante presencia para ayudarme con cualquier inconveniente que se presentara.

Al grupo de investigación de alumnos de licenciatura, maestría y doctorado del Instituto de Investigación en Materiales del doctor Santana y la doctora Marel, no sólo por el apoyo en materia académica, sino por el buen ambiente de convivencia que se conformó.

Al propio Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM por las facilidades y el apoyo al realizar este proyecto de tesis.

Además el autor quiere agradecer el soporte financiero parcial de este trabajo de tesis a los proyectos DGAPA- UNAM- PAPIIT IN100914 y IB101612, al CONACyT México bajo el proyecto 179632 y 153948. Un agradecimiento especial al proyecto SENER-CONACyT 151076 por el financiamiento del sistema de caracterización y la beca otorgada.

Y al CINVESTAV por proporcionar las películas delgadas que se estudiaron para este proyecto.

Bibliografía y referencias

- [1] **Brimblecombe Peter** 1987 “The Big Smoke: A History of Air Pollution in London Since Medieval Times”
- [2] **Tomé Gustavo (Fundador de Solartec)** 2011 CNN noticias
(<http://www.cnnexpansion.com/emprendedores/2011/09/02/energia-renovable-y-emprendedora>)
- [3] **Joaquín Darío Tutor Sánchez, Alexys Bruno Alfonso** 2012 MundoNano Vol.5, No. 1 | www.mundonano.unam.mx
- [4] **Guillén Cervantes José Ángel** 2010 “Caracterización estructural y óptica de películas delgadas de GaN” IPN
- [5] **Richard Wilson** 2014 Electronics Weekly
- [6] **Grupo de comunicaciones ópticas Universidad de Valladolid, Tutorial de Comunicaciones Ópticas ()**
- [7] **López-Cruz Elías** 1991 Revista Mexicana de Física No. 3
- [8] **J. Cao, D. Pavlidis, A. Eisenbach, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot** 1997 Applied Physcs Letters, No.71
- [9] **P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, Z. R. Zytkeiwicz, Z. Gumienny, E. Zielony** 2013 Journal of Applied Physiscs, No.113
- [10] **G. Santana-Rodriguez, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B.M. Monroy ,A. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. de Moure , L.A. Hernández , G. Contreras-Puente** 2013 Materials Letters No. 96
- [11] **Guillermo Santana, Osvaldo de Melo, Jorge Aguilar-Hernández, Rogelio Mendoza-Pérez, B. Marel Monroy, Adolfo Escamilla-Esquivel, Máximo López-López, Francisco de Moure, Luis A. Hernández and Gerardo Contreras-Puente** 2013 Materials, No. 6
- [12] **M. A. Reshchikov* and R. Y. Korotkov** 2001 Physical Review B, Vol. 64
- [13] **I. Shalish, L. Kronik, G. Segal, Y. Rosenwaks, and Yoram Shapira** 1999 Physical Review Vol. 59, No. 15

- [14] **Mahesh Kumar a,b, MohanaK.Rajpalke a, BasantaRoul a,b, ThirumaleshwaraN.Bhat a, P.Misra c, L.M. Kukreja c, NeerajSinha d, A.T.Kalghatgi b, S.B.Krupanidhi** 2011 Journal of Luminescence No.131
- [15] **C. C. Shen, C. K. Shu, H. C. Lin, J. Ou, W. K. Chen, M. C. Lee, and W. H. Chen** 1988 Chinese Journal OF Physics Vol. 36, No. 1
- [16] **Michael A. Reshchikov and Hadis Morkoç** 2005 Journal of Applied Physics No.97
- [17] **Brendan Ryan, M. O. Henry** 2003 Dublin City University, A thesis for the degree of Master of Science
- [18] **Okumura, H. , Umezono, Tsukuba, Ibaraki, Yoshida, S. , Okahisa, T.** 1994 Applied Physics Letters Vol.64, No. 22
- [19] **Luong Tien Tung, K L Lin¹, E Y Chang, W C Huang, Y L Hsiao¹ and C H Chiang** 2009 Journal of Physics, Conference Series 187
- [20] **V. Kirilyuk, P. R. Hageman, P. C. M. Christianen, and P. K. Larsen** 2001 Applied Physics Letters Vol. 79, No. 25
- [21] **S.J. Chung, E.-K. Suh, H.J. Lee, H.B. Mao S.J. Park** 2002 Journal of Crystal Growth No.235
- [22] **B. Monemar** 1974 Physical Review Vol. 10, No. 2
- [23] **G.P. Yablonskii, A.L. Gurskii, E.V. Lutsenko ,I.P. Marko, B. Schineller, A. Guttzeit,O. Schön,M. Heuken,K. Heimer. Beccard,D. Schmitz and H. Juergensen** 1998 Journal of Electronic Materials, Vol. 27, No. 4
- [24] **P. Corfdir, P. Lefebvre,J. Levrat,A. Dussaigne, J.-D. Ganière,D Martin, J. Ristić, T. Zhu, N. Grandjean and B. Deveaud-Plédran** 2009 Journal of Applied Physics No.105
- [25]**Toshio Ogino and Masaharu Aoki** 1980 Vol.19, No.12
- [26]**S. Khromov, B. Monemar, V. Avrutin** 2013, Applied Physics Letters No.103
- [27] **O. Lagerstedt and B. Monemar** 1974 Journal of Applied Physics No.45
- [28] **Flavio Franchello, Leonardo D. de Souza, Edson Laureto, Alain A. Quivy, Ivan F.L. Dias, Jose L. Duarte** 2013 Journal of Luminescence No.137
- [29] **S. F. Chichibu, H. Miyake,Y. Ishikawa,M. Tashiro,T. Ohtomo, K. Furusawa, K. Hazu, K. Hiramatsu and A. Uedono** 2013 Journal of Applied Physics No.113

- [30] **Soon Il Jung, Ilgu Yun, Chang Myung Lee, Joo In Lee** 2008 *Current Applied Physics* Vol.9 No.5
- [31] **Zhen Chen, Da-Cheng Lu, Xianglin Liu, Xiaohui Wang, Peide Han** 2013 *Journal Applied Physics* Vol.93, No.316
- [32] **J. Teubert, S. Koslowski, S. Lippert, M. Schäfer, J. Wallys** 2013 *Journal Applied Physics* No.114
- [33] **Chul-Woo Lee, Sung-Taek Kim and Ki-Soo Lim, A. Kasi Viswanath, Joo In Lee, Hyung Gyo Lee, Gye Mo Yang and Kee Young Lim** 1999 *Journal of the Korean Physical Society* Vol. 35, No. 3
- [34] **Yen-Kuang Kuo, Jih-Yuan Chang, Kuo-Kai Horng, Ya-Lien Huang, Yuni Chang, Hsu-Ching Huang** Department of Physics, National Changhua University of Education, Changhua 50058, Taiwan
- [35] **H.Y. Liu, B. Xu, Q. Gong, D. Ding, F.Q. Liu, Y.H. Chen, W.H. Jiang, X.L. Ye, Y.F. Li, Z.Z. Sun, J.F. Zhang, J.B. Liang, Z.G. Wang** 2000 *Journal of Crystal Growth* No.210
- [36] **Nathaniel A. Riordan, Chaturvedi Gogineni, Shane R. Johnson, Xianfeng Lu, Tom Tiedje, Ding Ding, Yong-Hang Zhang, Rafael Fritz, Kolja Kolata, Sangam Chatterjee, Kerstin Volz, Stephan W. Koch** 2012 *Journal of Material Science: Mater Electron* No.23
- [37] **W. Grieshaber, E. F. Schubert, and I. D. Goepfert** 1996 *American Institute of Physics*.
- [38] **A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, M. O. Vorob'ev, U. Kaiser, W. Richter, and I. I. Khodos** 2001 *Semiconductors*, Vol. 35, No. 6
- [39] **P. Corfdir, P. Lefebvre, J. Levrat, A. Dussaigne, J.-D. Ganière, D Martin, J. Risti, T. Zhu, N. Grandjean, and B. Deveaud-Plédran** 2009 *Journal of Applied Physics* No.105
- [40] **M. A. Reshchikov, G.-C. Yi, B. W. Wessels** 1999 *Physical Review B* Vol. 59, No. 20
- [41] **K. Kornitzer, M. Grehl, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski** 1999 *Physica*
- [42] **V. Kirilyuk, P. R. Hageman, P. C. M. Christianen, P. K. Larsen** 2001 *Applied Physics Letters* Vol. 79, No. 25
- [43] **S. H. Na and K. Kyhm** 2007 *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 51, No. 2

- [44] **A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H. O. Everitt**
2004 Physical Review B No.70
- [45] **A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung, H. Morkoc** 1995 Journal of
Applied Physics No.77
- [46] **X. Zhang, P. Kung, and M. Razeghi** 1995 Material Reserarch Society Symposium
Boston, Fall