



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

CATODOLUMINISCENCIA DE NANOESTRUCTURAS DE NITRURO DE GALIO
DOPADAS CON IMPUREZAS MAGNÉTICAS

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JONATHAN AARON MENDOZA RODARTE

TUTOR PRINCIPAL:
DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. ALEJANDRO CÉSAR DURÁN HERNÁNDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. ARTURO PONCE PEDRAZA
UNIVERSITY OF TEXAS AT SAN ANTONIO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. NOVIEMBRE DEL 2019



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

Madre, te dedico aquí todo mi esfuerzo y todo mi amor, fruto de todo lo que has hecho por mí para ser siempre una mejor persona. Mi corazón jamás dejará de quererte.

Agradecimientos

Principalmente agradezco a mi madre, por las incontables horas que ha trabajado para forjarme como una persona de bien, responsable y honesta.

Por supuesto, agradezco a mis abuelos que han sido personas clave en mi formación y que me han enseñado a cómo vivir con plenitud aceptando lo que la vida nos brinda.

Agradezco a todas las personas que han confiado en mí: a toda mi familia, a mis amigos y compañeros del grupo de trabajo. Gracias por sus buenos deseos.

Además, quiero agradecer al apoyo infinito de mi asesor, que siempre supo guiarme por el camino de la investigación.

Al proyecto CONACYT #284667, DGPA #IN101917, a la beca CONACYT y al PCeIM por brindarme el apoyo económico para poder realizar esta maravillosa experiencia de posgrado.

Tabla de Contenido

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Tabla de Contenido	iv
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tablas.....	xi

Capítulo 1. Introducción

1.1 La revolución informática	1
1.2 La era de los semiconductores.....	2
1.3 La tarea del transistor.....	2
1.4 ¿El avance tecnológico tiene un límite?.....	3
1.5 La espintrónica y su relevancia tecnológica.....	4
1.6 Los desafíos en la espintrónica.....	5

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Propiedades del GaN.....	7
2.2 GaN dopado con impurezas magnéticas	8
2.2.1 GaN dopado con Mn.....	9
2.2.2 GaN dopado con Fe	9
2.2.3 GaN dopado con Cr	10
2.2.4 Desafíos en DMS.....	11
2.3 Hipótesis.....	11
2.4 Objetivo.....	11
2.4.1 Objetivos particulares	11

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis de GaN mediante Evaporación Térmica	13
--	----

3.1.1	Canoa de alúmina	14
3.1.2	Sustratos	14
3.1.3	Lámparas calefactoras.....	14
3.1.4	Flujómetro	14
3.1.5	Manómetro	14
3.1.6	Sistema de vacío	15
3.1.7	Fuente de corriente	15
3.2	Proceso de nitruración de residuos de Ga ₂ O ₃	15
3.3	Técnicas de caracterización utilizadas	16
3.3.1	Difracción de Rayos X (XRD)	16
3.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	17
3.3.3	Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)	19
3.3.4	Espectroscopia de Foto-Electrones emitidos por Rayos X (XPS).....	20
3.3.5	Catodoluminiscencia (CL, Cathodoluminescence)	23
3.3.6	Fotoluminiscencia (PL).....	25
3.3.7	Espectroscopia Raman	27
3.3.8	Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica (SQUID)	28

Capítulo 4. Resultados

4.1	Caracterización de microestructuras de GaN: O	32
4.1.1	Análisis de la estructura cristalina mediante XRD.....	33
4.1.2	Estudio de la composición elemental mediante EDS	34
4.1.3	Análisis de la composición elemental superficial mediante XPS	35
4.1.4	Caracterización morfológica por SEM	39
4.1.5	Identificación de los defectos puntuales mediante Catodoluminiscencia.....	40
4.1.6	Complemento a las propiedades ópticas por PL.....	43
4.1.7	Caracterización de los modos vibracionales por espectroscopia Raman.....	47
4.1.8	Identificación de las propiedades magnéticas por SQUID	49
4.2	Caracterización de micro-nanoestructuras de GaN: Fe.....	52
4.2.1	Análisis de la estructura cristalina mediante XRD.....	52
4.2.2	Cuantificación de la composición elemental mediante EDS	53

4.2.3	Estudio superficial mediante XPS	54
4.2.4	Caracterización morfológica por SEM	59
4.2.5	Identificación de los defectos puntuales mediante CL	59
4.2.6	Estudio de las propiedades ópticas por PL.....	61
4.2.7	Caracterización de los modos principales mediante Raman	63
4.2.8	Análisis de las propiedades magnéticas por SQUID	65
4.3	Caracterización de la muestra de GaN dopada con Cr	67
4.3.1	Identificación de la estructura cristalina por XRD	67
4.3.2	Análisis de la composición elemental por EDS	68
4.3.3	Análisis superficial mediante XPS	69
4.3.4	Estudio de la morfología por SEM.....	75
4.3.5	Identificación de defectos mediante CL.....	76
4.3.6	Estudio de las propiedades ópticas por PL.....	77
4.3.7	Estudio de los modos vibracionales por espectroscopia Raman	79
4.3.8	Análisis de las propiedades magnéticas por SQUID	81
4.4	Caracterización de la muestra de GaN dopada con Mn	83
4.4.1	Cuantificación de la composición elemental mediante EDS	83
4.4.2	Identificación de la estructura cristalina por XRD	84
4.4.3	Análisis superficial mediante XPS	85
4.4.4	Caracterización morfológica mediante SEM	90
4.4.5	Identificación de defectos cristalinos por CL.....	91
4.4.6	Análisis de las propiedades ópticas obtenidas mediante PL	93
4.4.7	Caracterización de los modos vibracionales por Raman	94
4.4.8	Análisis de las propiedades magnéticas observadas por SQUID	96

Capítulo 5. Conclusiones

Referencias	100
-------------------	-----

Lista de Figuras

Figura 1. Valores calculados de la temperatura de Curie para varios semiconductores con un contenido de 5% de Mn.....	5
Figura 2. Esquema de la orientación y magnitud relativa de momentos magnéticos en materiales ferro-, ferri- y anti-ferromagnéticos. Todos, por encima de una cierta temperatura (temperatura de Curie) pasan a tener un comportamiento paramagnético.....	6
Figura 3. Estructura cristalina del GaN a) Celda cristalina tipo wurtzita. b) Patrón de difracción característico del GaN obtenido experimentalmente.....	8
Figura 4. Esquema del sistema de evaporación térmica utilizado para la síntesis de GaN.	13
Figura 5. (a) Principales partes de un difractómetro de rayos-X. (b) Interacción entre los rayos-X incidentes y una muestra cristalina en la cual se cumple la ley de Bragg.	16
Figura 6. Señales provenientes de la interacción de un haz de electrones con la muestra.	17
Figura 7. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de barrido. [My Scope, Microscopy Australia (2019)].	18
Figura 8. Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo al interactuar con un electrón de alta energía.	20
Figura 9. Proceso de fotoionización de un átomo dando lugar a la expulsión de un electrón producido en un sistema de XPS.	21
Figura 10. Representación esquemática de los componentes principales presentes en un sistema de XPS [Physical Electronics (2019)].	22
Figura 11. Procesos que pueden producirse en un experimento de Catodoluminiscencia. (a) Recombinaciones no-radiativas (b) Recombinaciones radiativas.	24
Figura 12. Diagrama esquemático del sistema de colección de CL adaptado a un SEM JEOL JIB-4500.....	25
Figura 13. Componentes principales utilizadas para la caracterización por PL.....	26
Figura 14. Tipos de señales Raman obtenidas en un proceso de dispersión de luz sobre una muestra.	28
Figura 15. Diagrama de la instrumentación empleada en una medición SQUID.....	30
Figura 16. (a) Patrón de referencia del Ga_2O_3 con la ficha #00-006-0603. (b) Difractograma obtenido de la muestra MU14 y patrón de referencia de la fase hexagonal del GaN con número de ficha #01-076-0703.....	33

Figura 17. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.....	36
Figura 18. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.....	37
Figura 19. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.....	38
Figura 20. Ventana de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.....	39
Figura 21. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN sintetizadas a: (a-b)1170, (c-d) 1155 y (e-f) 1125°C.....	39
Figura 22. Espectros de CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN dopado con oxígeno. Crecimientos (b)1170, (c) 1155 y (d) 1125 °C.....	41
Figura 23. Espectros de PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: O. Crecimientos (b)1170, (c) 1155 y (d) 1125 °C.	44
Figura 24. Espectros de fotoluminiscencia de la síntesis de GaN:O. (a) haciendo un barrido de 298K a 4K. (b) Deconvolución del espectro medido a 4 K.....	46
Figura 25. Espectros normalizados Raman de las tres zonas de crecimiento obtenidos de la muestra de GaN dopada con oxígeno.	47
Figura 26. Curvas de M(emu) vs. H(T) del sustrato adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.....	50
Figura 27. Curvas de M(emu) vs. H(T) de la muestra de GaN: O adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.....	50
Figura 28. Difractograma de la muestra de GaN dopado con Fe obtenido mediante XRD.	53
Figura 29. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.....	55
Figura 30. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.....	56
Figura 31. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.....	57
Figura 32. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.....	58

Figura 33. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Fe 2p _{3/2} . Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.	59
Figura 34. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN: Fe sintetizadas a: (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105°C.	59
Figura 35. Espectros de CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: Fe. Crecimientos (b)1155, (c) 1135 y (d) 1105 °C.	60
Figura 36. Espectros de PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: Fe. Crecimientos (b)1155, (c) 1135 y (d) 1105 °C.	62
Figura 37. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN dopadas con hierro.	64
Figura 38. Curvas de M(emu) vs. H(T) de la muestra de GaN:Fe adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.....	66
Figura 39. Difractograma obtenido de la muestra de GaN:Cr presentando la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN.	68
Figura 40. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.....	70
Figura 41. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.....	71
Figura 42. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Si 2p _{1/2} . Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.	72
Figura 43. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.....	73
Figura 44. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.	74
Figura 45. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Cr 2p _{3/2} . Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.	75
Figura 46. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN:Cr sintetizadas a: (a)1160, (b) 1135 y (c) 1110 °C.	75
Figura 47. Espectros CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Cr. Crecimientos (b)1160, (c) 1135 y (d) 1110 °C.	76

Figura 48. Espectros PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Cr. Crecimientos (b)1160, (c) 1135 y (d) 1110 °C.	78
Figura 49. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN:Cr.	79
Figura 50. Curvas de M(emu) vs. H(T) de la muestra de GaN:Cr adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.	81
Figura 51. Difractograma obtenido de la muestra de GaN:Mn presentando la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN.	85
Figura 52. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1120 y (b) 1075 °C.	86
Figura 53. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1120 y (b) 1075 °C.	87
Figura 54. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1120 y (b) 1075 °C.	88
Figura 55. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1120 y (b) 1075 °C.	89
Figura 56. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Mn 2p _{3/2} . Crecimientos (a)1120 y (b) 1075 °C.	90
Figura 57. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN:Mn sintetizadas a: (a)1120, (b) 1095 y (c) 1075°C.	90
Figura 58. Espectros CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Mn. Crecimientos (b)1120, (c) 1095 y (d) 1075 °C.	92
Figura 59. Espectros PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Mn. Crecimientos (b)1120, (c) 1095 y (d) 1075 °C.	93
Figura 60. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN:Mn.	95
Figura 61. Curvas de M(emu) vs. H(T) de la muestra de GaN:Mn adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.	96

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones utilizadas en el sistema de Evaporación Térmica para la síntesis del GaN sin dopar.	32
Tabla 2. Cuantificación del desplazamiento en los planos principales de la muestra de referencia.	34
Tabla 3. Composición elemental y relación atómica Ga/N de la muestra de GaN crecida por el método de Evaporación Térmica.	35
Tabla 4. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.	36
Tabla 5. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.	37
Tabla 6. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.	37
Tabla 7. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.	38
Tabla 8. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en los crecimientos de GaN: O.	48
Tabla 9. Parámetros utilizados para el crecimiento de GaN dopado con Fe por Evaporación Térmica.	52
Tabla 10. Cuantificación del desplazamiento de los principales planos cristalinos de la muestra de GaN dopada con hierro.	53
Tabla 11. Cuantificación de la composición elemental de la muestra de GaN dopada con Fe.	54
Tabla 12. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.	55
Tabla 13. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.	56
Tabla 14. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.	56
Tabla 15. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.	57
Tabla 16. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Fe 2p _{3/2}	58
Tabla 17. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN: Fe.	65
Tabla 18. Condiciones de crecimiento de la muestra de GaN: Cr por el método de Evaporación Térmica.	67

Tabla 19. Cuantificación del corrimiento de los planos principales de la muestra de GaN: Cr.	68
Tabla 20. Cuantificación elemental de la muestra de GaN dopada con Cr llevada a cabo por EDS.	69
Tabla 21. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.	70
Tabla 22. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.	71
Tabla 23. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Si 2p _{1/2}	72
Tabla 24. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.	73
Tabla 25. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.	74
Tabla 26. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Cr 2p _{3/2}	75
Tabla 27. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN: Cr.	80
Tabla 28. Condiciones utilizadas en el crecimiento por Evaporación Térmica de la muestra de GaN dopada con Mn.	83
Tabla 29. Cuantificación de la composición elemental de la muestra de GaN: Mn por EDS.	84
Tabla 30. Cuantificación del desplazamiento de los planos presentes en la estructura tipo wurtzita de la muestra de GaN: Mn.	84
Tabla 31. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.	86
Tabla 32. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.	87
Tabla 33. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.	88
Tabla 34. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.	89
Tabla 35. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Mn 2p _{3/2}	90
Tabla 36. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN:Mn.	95

1 | Introducción

Este trabajo de tesis se enfocó en abordar la problemática tecnológica más relevante que provocó el origen de una nueva rama de la física denominada espintrónica. Los dispositivos espintrónicos de nueva generación prometen ser mucho más eficientes que los producidos actualmente, lo que permitirá la evolución de nuevas tecnologías en todo el mundo. Desafortunadamente, esta área se encuentra en sus primeras etapas de desarrollo y es necesario entender por completo cómo funcionan los materiales que componen estos dispositivos prometedores. Lo anterior se puede lograr mediante una investigación científica exhaustiva entorno a los materiales de interés. Además, es crucial tratar de emplear métodos de síntesis más económicos, así como técnicas de caracterización menos complejas que nos ayuden a ahorrar tiempo y dinero tanto en el desarrollo como en la comercialización de artefactos espintrónicos.

1.1 La revolución informática

A mediados del siglo XX, con la innovación en microchips y con la miniaturización de los componentes electrónicos, comenzó la revolución informática, periodo en el que los instrumentos que procesan la información se perfeccionaron. Esto introdujo nuevos productos electrónicos digitalizados y analógicos como las computadoras personales y la telefonía celular, siendo el transistor y el circuito integrado (IC, integrated circuit, por sus siglas en inglés) la base de estos [Neamen D. (2012)]. También permitió la reconversión energética, creándose nuevos materiales que facilitaron el ahorro y el reciclaje energético en diversas áreas [Katz C. (2001)].

1.2 La era de los semiconductores

Los microprocesadores y las memorias son elementos clave para desarrollar la mayoría de los dispositivos electrónicos que utilizamos en la actualidad y permiten recibir, almacenar, recuperar y comunicar una enorme cantidad de información a grandes velocidades [Spencer J. (2014)]. A su vez, estos componentes se basaron en materiales semiconductores, los cuales conducen la electricidad en algunas circunstancias, pero no en todas. Los fabricantes pueden modular la conductividad de un semiconductor, introducir una sensibilidad al calor o la luz, al introducir impurezas al semiconductor. Estas impurezas por lo general entran de manera controlada en pequeñas cantidades y suelen ser elementos ajenos al semiconductor en cuestión.

El sector semiconductor se convirtió rápidamente en el más rentable dentro de la industria electrónica, generando una variedad de componentes cruciales en dispositivos electrónicos de consumo e industriales. Actualmente, estas industrias están creciendo rápidamente como resultado de la creciente demanda de las economías de mercados emergentes. Como resultado, muchos países producen cada vez más productos electrónicos y miles de publicaciones científicas al año, llegando a 42,746 de documentos técnicos publicados en 2018 [Scopus (2018)].

En 2018, las ventas alcanzaron los 463.41 mil millones de dólares estadounidenses en todo el mundo. Como ejemplo, el mayor fabricante de chips semiconductores es Samsung Electronics, que generó 59.88 mil millones de dólares estadounidenses en ingresos en 2017, ubicándose entre las compañías más grandes en términos de ingresos de la industria de semiconductores [Statista (2019)].

1.3 La tarea del transistor

Por un lado, el silicio ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, ya que el milagro de los microprocesadores se basa en la gran cantidad de transistores que pueden introducirse en una pequeña placa de silicio. La invención del transistor hace más de 50 años fue uno de los desarrollos tecnológicos más importantes del

siglo pasado y consiste comúnmente en uniones entre metales, óxidos y semiconductores con diferente conductividad eléctrica. La función principal de un transistor es estar “apagado” o “encendido” para crear un código binario, por ejemplo 101101011. Esto es aprovechado por los dispositivos y traducido en mensajes o formas que nosotros entendemos con ayuda de programas especiales [Ross M. (1998)].

1.4 ¿El avance tecnológico tiene un límite?

Desde la presentación de la ley de Moore hace cincuenta años, imponiendo que el número de componentes dentro de los circuitos integrados se duplica aproximadamente cada 18 meses, el escalamiento de dispositivos electrónicos ha aumentado continuamente hasta ahora. Así, los circuitos informáticos internos más importantes: los microprocesadores y las memorias también han caído bajo la influencia de la tendencia de escalamiento impuesta por esta ley [Aguilera-Morillo M. *et. al.* (2018)]. Sin embargo, esta tendencia está a punto de alcanzar un límite en la próxima década, cuando las unidades de cómputo ingresen al régimen de escala nanométrica y los fenómenos de la mecánica cuántica comiencen a dominar.

Uno de los problemas más importantes que restringen aún más la minimización de los dispositivos electrónicos es el efecto túnel, el cual genera una considerable corriente de fuga desde la fuente (entrada de corriente) hasta el sumidero (salida de corriente) en tales dispositivos. Cuando la longitud de la compuerta, componente de un transistor que permite o no el paso de corriente eléctrica, se reduce a aproximadamente 3 nanómetros (nm), es posible que se genere una considerable corriente de fuga desde la fuente (entrada de corriente) hasta el sumidero (salida de corriente) por este efecto físico. Estas fugas aumentan el consumo de energía y si son lo suficientemente grandes pueden provocar una falla en todo el circuito. Otro problema es la creciente densidad de potencia en los circuitos, lo que lleva a una temperatura de operación cada vez mayor. Este efecto de calentamiento tiene serias consecuencias para la confiabilidad y la capacidad de control de los transistores [Liu W. *et. al.* (2019)]. Como resultado, en los próximos años, el transistor llegará a un límite de mejora, obligando a la ciencia a buscar nueva tecnología para el procesamiento de datos.

1.5 La espintrónica y su relevancia tecnológica

La información tecnológica en la actualidad se ve afectada por dos procesos independientes: procesamiento de información basada en cargas (microprocesadores) y almacenamiento de datos basado en el espín, una propiedad adicional del electrón (discos duros magnéticos). La espintrónica es el área que ofrece la posibilidad de manipular la carga y el espín al mismo tiempo utilizando como medio a un solo semiconductor [Choi H. *et. al.* (2005)]. Esta nueva rama de la física propone dispositivos de nueva generación que serán utilizados para reemplazar a los que actualmente siguen la ley de Moore, es decir, los dominados por la tecnología del silicio.

Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS, diluted magnetic semiconductors), también conocidos como dispositivos híbridos, son los candidatos más prometedores para fabricar dispositivos electrónicos que funcionen con base en el control de la orientación del espín, el cual es utilizado como un grado de libertad extra para el procesamiento de datos. Estos dispositivos basados en el espín, se espera que presenten propiedades deseables como alta velocidad de procesamiento, bajo consumo de energía y grandes capacidades de almacenamiento [Wang G. *et. al.* (2018)]. Sus propiedades se deben a la incorporación de impurezas magnéticas, como el hierro (Fe), manganeso (Mn), cobalto (Co), cromo (Cr), etc., a muy bajas concentraciones (< 5 % atóm.) en la matriz del semiconductor.

Cuando de aplicación de los DMS se habla, la comunidad científica se ha enfocado en dos criterios principales para seleccionar a los materiales más prometedores en el campo de la espintrónica. Primero, el magnetismo del material debe de mantenerse a temperaturas prácticas, es decir, a temperatura ambiente. Segundo, que los DMS presenten otras propiedades físicas además del magnetismo, ya que sería una gran ventaja aprovechar una base tecnológica de estos materiales en otras aplicaciones. Fue en el año 2000 cuando Dietl *et. al.* realizaron un estudio para predecir cuales de los materiales más utilizados en la electrónica actual presentan ferromagnetismo a una temperatura de Curie próxima o mayor a 300K. El resultado de su trabajo se refleja en la **Figura 1** y predice que tanto el ZnO como el GaN son los semiconductores más prometedores para el desarrollo de dispositivos espintrónicos.

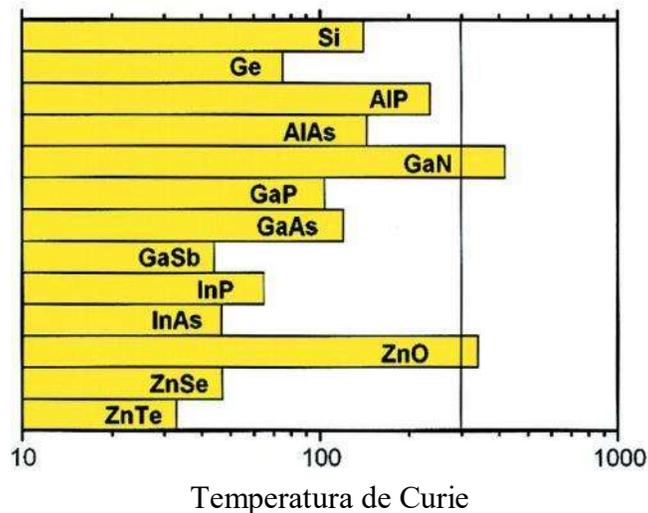


Figura 1. Valores calculados de la temperatura de Curie para varios semiconductores con un contenido de 5% de Mn.

1.6 Los desafíos en la espintrónica

Aunque la investigación sobre la aplicación de DMS aún se encuentra en una etapa de exploración, este campo ya presenta su amplio futuro en la práctica. Existen muchas posibilidades para crear nueva tecnología y se requiere una ardua investigación para el desarrollo de prototipos espintrónicos. Sin embargo, se requiere de un conocimiento sólido de la ciencia de materiales y la física detrás de esta tecnología [Joshi V. (2016)].

Uno de los grandes desafíos que enfrenta la comunidad científica actualmente es de tratar de explicar el origen del ferromagnetismo en los DMS, el cual es un tema polémico debido a la imposibilidad de explicar tal fenómeno únicamente en términos de intercambio magnético entre las impurezas magnéticas presentes en estos materiales a muy bajas concentraciones. Esta pregunta abierta ha venido imposibilitando definir mecanismos que permitan controlar eficientemente las propiedades magnéticas de los DMS. Se han propuesto varias teorías, destacando la relacionada con los defectos puntuales, en especial las vacancias y sustituciones atómicas. Esta teoría propone que la ausencia de ciertos átomos del DMS o que cierta fracción de átomos no magnéticos del semiconductor sean remplazados por átomos ferromagnéticos y así dar origen a las propiedades magnéticas [Pearton S. *et. al.* (2003)].

Es bien sabido que en materiales ferromagnéticos (FM), los momentos dipolares magnéticos de éstos son alineados en la misma dirección de un campo magnético externo, preservando dicha alineación o magnetización (M), una vez que deja de aplicarse el campo. La **Figura 2** [Shakil M. *et. al.* (2018)] muestra un esquema de las posibles orientaciones de los momentos dipolares magnéticos que puede presentar un material para generar ferro-, ferri-, o paramagnetismo.

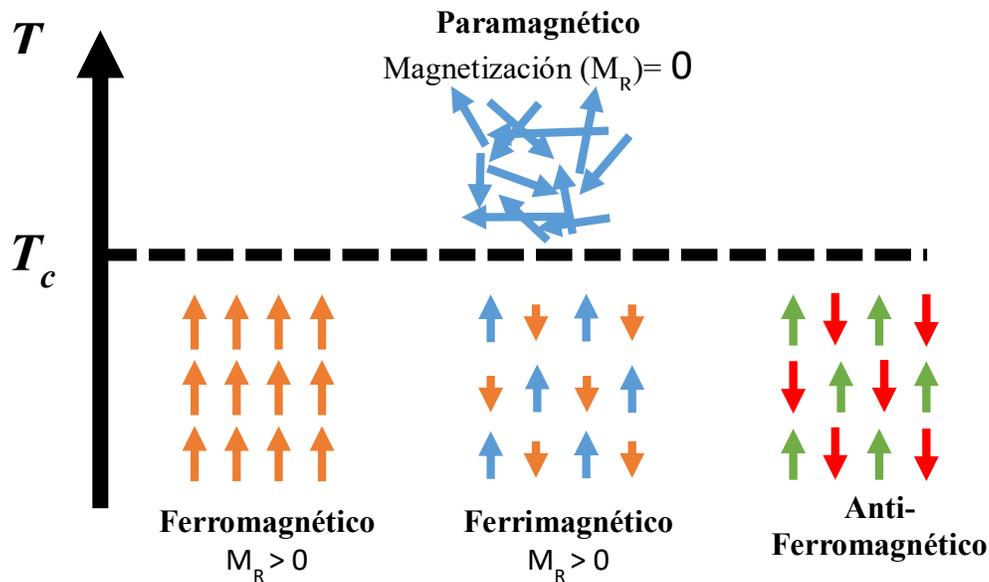


Figura 2. Esquema de la orientación y magnitud relativa de momentos magnéticos en materiales ferro-, ferri- y anti-ferromagnéticos. Todos, por encima de una cierta temperatura (temperatura de Curie) pasan a tener un comportamiento paramagnético.

Diversas técnicas de caracterización intentan generar la información necesaria para poder explicar muchas de las preguntas que aún se encuentran sin resolver. No obstante, la mayoría de estas técnicas son de difícil acceso, cuentan con diseños complejos, la interpretación de los datos es complicada y además son costosas. Por ello, en este trabajo se busca determinar el impacto de los defectos puntuales en la generación del ferromagnetismo, específicamente en GaN dopado con impurezas magnéticas con la ayuda de la Catodoluminiscencia. Esta técnica será explicada con mayor detalle en capítulos posteriores, pero en general, nos permitirá crearnos un buen panorama y analizar los defectos puntuales que se presenten en el DMS.

2 Antecedentes

La espintrónica es un campo que explota el espín y la carga del electrón con el fin de introducir un grado de libertad adicional a la siguiente generación de dispositivos electrónicos. Los dispositivos espintrónicos son de gran interés porque su diseño puede proveer una gran densidad de almacenamiento de información, alta velocidad de procesamiento y transferencia de datos, así como un consumo de energía menor que los dispositivos actuales [Kane M. *et. al.* (2016)].

Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) poseen características de materiales magnéticos y semiconductores, y poseen una amplia perspectiva de aplicación en los campos de dispositivos ópticos, eléctricos y magnéticos. Además, con una nueva integración funcional del procesamiento y almacenamiento de la información, estos dispositivos de nueva generación promoverán enormemente el desarrollo de la información y automatización de la industria [Furdyna J. (1988)].

2.1 Propiedades del GaN

Durante la última década, muchos grupos de investigación se han dedicado a estudiar los DMS basados en GaN, ya que es considerado un material prometedor para el desarrollo de futuros dispositivos espintrónicos.

El GaN es un semiconductor, química y mecánicamente estable que se puede encontrar comercialmente en forma de polvo amarillo. Es considerado una aleación binaria entre elementos del grupo III y grupo IV. La **Figura 3** muestra la estructura cristalina tipo *wurtzita* del GaN, la cual le otorga una alta dureza al material (aproximadamente 10.2 GPa) en temperaturas cercanas a los 300° C [Yonenaga I. (2005)]. Específicamente, los valores de los

parámetros de red de la estructura hexagonal del GaN son de $a= 3.186 \text{ \AA}$ y $c= 5.186 \text{ \AA}$. Además, gracias a que posee una brecha de energía prohibida (band-gap) amplia de 3.4 eV y una energía de enlace de excitón alta (25 meV), actualmente el GaN es considerado uno de los materiales más prometedores para la fabricación de diodos, celdas solares, detectores UV, FETs y LEDs en áreas como la electrónica a nanoescala, optoelectrónica, sensores bioquímicos, espintrónica, entre otras.

Es importante recordar que uno de los principales desafíos es sintetizar materiales semiconductores con propiedades ferromagnéticas y con una temperatura de Curie situada por encima de la temperatura ambiente. Desde que *Dietl et. al.* informaron las posibles temperaturas de Curie en GaN dopado con Mn mediante cálculos teóricos, el GaN y el ZnO se convirtieron en los principales candidatos para el desarrollo de DMS [*Dietl et. al.* (2000)].

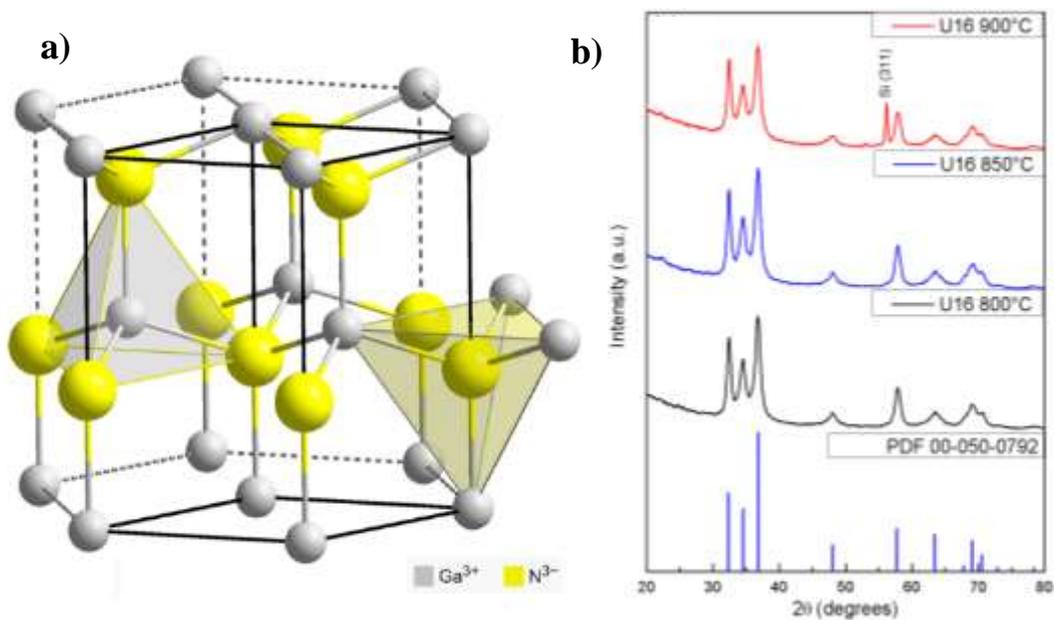


Figura 3. Estructura cristalina del GaN a) Celda cristalina tipo wurtzita. b) Patrón de difracción característico del GaN obtenido experimentalmente.

2.2 GaN dopado con impurezas magnéticas

Estudios experimentales revelan que la impurificación de GaN con metales de transición, tales como Mn, Cr, cobre (Cu) o Fe, producen ferromagnetismo a temperatura ambiente.

2.2.1 GaN dopado con Mn

En 2001, Zajac y colaboradores sintetizaron GaN altamente dopado con Mn (GaN: Mn) utilizando un método amono-térmico, el cual presentó paramagnetismo y concluyeron que era posible generar ferromagnetismo en GaN: Mn con conductividad tipo-p [Zajac M. *et. al.* (2001)]. Años más tarde, experimentalmente se comprobó el ferromagnetismo a temperatura ambiente en GaN incorporando 5% atómico de Mn [Suk Han D. *et. al.* 2005]. Varios grupos han estudiado las propiedades ópticas en GaN dopado con Mn crecido mediante MBE, implantación de iones y MOCVD, atribuyendo al Mn una emisión luminiscente azul centrada ~2.9 eV. En 2005, Kane M. *et al.* reportaron mediante fotoluminiscencia una banda azul centrada en 3.0 eV, atribuida a transiciones electrónicas de la banda de conducción a estados relacionados con el Mn (>0.5 % atóm.), así como una transición de estados donantes (como una V_N) a estados aceptores del Mn. Además, sugieren que esta banda azul está relacionada con las propiedades ferromagnéticas caracterizadas en sus muestras, asignando su origen a un mecanismo de doble intercambio magnético [Kane M. *et. al.* (2005)].

2.2.2 GaN dopado con Fe

Diversas técnicas se han utilizado para crecer GaN dopado con Fe. Por ejemplo, se depositó Fe mediante la técnica de MBE sobre GaN (0001) hexagonal exhibiendo ferromagnetismo por encima de la temperatura ambiente [Calarco R. *et. al.* (2005)]. Un reporte demostró que la temperatura de recocido en este último tipo de crecimiento afecta significativamente las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas del material [Gao C. *et. al.* (2009)]. Shon *et. al.* han propuesto que la concentración de Fe como dopante influye en la generación del ferromagnetismo ya que observaron un comportamiento paramagnético en GaN al incorporar 5% de Fe, en cambio, notaron propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente con una concentración de Fe al 10% [Shon *et. al.* (2004)]. A menor incorporación de Fe (0.5 % molar) también se ha observado ferromagnetismo en microcristales hexagonales de GaFeN. Estos últimos fueron crecidos por el método ammonotérmico [Gosk *et. al.* (2003)].

Además, se han realizado una caracterización de las propiedades ópticas utilizando la técnica de fotoluminiscencia. Malguth et al. reportaron una emisión centrada en 2.8 eV, y probablemente se deba al nivel de transferencia de carga de Fe^{3+} / Fe^{2+} por encima de la banda de valencia [Malguth *et. al.* (2006)]. Se propuso que la magnetización observada por Ofushi et al. se debe al cambio en el estado electrónico de Fe en respuesta a la fuerte hibridación entre los orbitales 3d del Fe y 2p del N [Ofushi *et. al.* (2001)].

2.2.3 GaN dopado con Cr

En 2002, se reportó que utilizando la técnica de epitaxia por haces moleculares asistido por resonancia ciclotrónica (ECR-MBE) se logró crecer GaN: Cr con 7% de Cr sobre un sustrato de zafiro, mostrando una T_c por encima de los 400 K [Hashimoto *et. al.* (2002)]. Además, Park y colaboradores lograron dopar GaN con Cr (3%) mediante una técnica de flujo de sodio. Este grupo reportó ferromagnetismo por debajo a los 280 K en mono cristales de GaN:Cr [Park S. (2002)].

Estudios ópticos en GaN dopado con Cr (0.5-1.5%) revelaron mediante fotoluminiscencia (PL) una banda azul centrada en el rango de 2.79-2.91 eV. Se ha sugerido que esta banda se debe al Cr e involucra una transición par donador-aceptor entre Cr sustitucional de Ga (Cr_{Ga}) considerado como el donador cerca de la banda de conducción y un complejo $Cr_{Ga}-V_N$, este último actuando como aceptor [Hashimoto *et. al.* (2003)].

En el caso de incorporación de átomos de Cr 3% atómico, el GaN presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente y su origen se ha asignado a un mecanismo de doble intercambio magnético debido al “salto” cuántico (*hopping*) entre los estados de las impurezas sustitucionales, del tipo Cr sustitucional de Ga (Cr_{Ga}) [Liu H. *et. al.* (2004)]. En ese mismo año se predijo mediante cálculos de primeros principios, que en GaN: Cr, los orbitales 3d del Cr, los 2p del N y los 4s del Ga son los responsables del ferromagnetismo [Kim J. *et. al.* (2004)].

2.2.4 Desafíos en Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

En busca de una aplicación espintrónica, los dispositivos hechos con base en DMS deben incorporar impurezas de manera homogénea. Sin embargo, dado que el límite de solubilidad de Mn, Cr y Fe en GaN es muy bajo (2-7%), el exceso en la concentración de estas impurezas induce la formación de aglomerados.

Estudios ópticos en estos DMS's indican que el Cr, Mn y Fe son aceptores profundos y no introducen portadores libres en el GaN, lo que sugiere que, contrariamente a las predicciones teóricas, el ferromagnetismo mediado por portadores en estos sistemas es altamente improbable.

Hasta este momento, explicar el origen del ferromagnetismo en los DMS es un tema controvertido, dado que no se ha podido determinar el mecanismo que da lugar al ordenamiento magnético de las impurezas magnéticas presentes en bajas concentraciones.

2.3 Hipótesis

Los defectos cristalinos generados por la incorporación de Fe, Cr y Mn en nanoestructuras de GaN contribuyen en la generación de ferromagnetismo.

2.4 Objetivo

Identificar los defectos puntuales generados por la incorporación de Fe, Cr o Mn en nanoestructuras de GaN y caracterizar las propiedades ferromagnéticas.

2.4.1 Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar nanoestructuras de GaN, GaN: Fe, GaN: Cr y GaN: Mn usando la técnica de evaporación térmica.
- ✓ Caracterizar la estructura cristalina de las muestras sintetizadas por medio de la técnica de Difracción de Rayos-X (XRD).

- ✓ Realizar un análisis morfológico y de composición atómica empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la espectroscopia de energía dispersa (EDS).
- ✓ Determinar el estado químico de las impurezas de Fe, Cr y Mn en las muestras usando la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- ✓ Identificar los defectos puntuales en las muestras usando las técnicas de Catodoluminiscencia (CL).
- ✓ Estudiar la respuesta magnética de las nanoestructuras de GaN dopadas con Fe, Cr y Mn usando un magnetómetro tipo SQUID.

3 Metodología

3.1 Síntesis de GaN mediante Evaporación Térmica

En el presente proyecto de investigación se empleará la técnica de evaporación térmica (TE, *Thermal Evaporation* por sus siglas en inglés). Este método se ha utilizado para la síntesis de nanoestructuras de GaN: Mn, O, microestructuras de GaN: Cu, películas de GaN: X [X= Mn, O, Cu], entre otras [Guzmán G. *et. al.* (2016)]. El funcionamiento de esta técnica es similar a la técnica de depósito químico de vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*). En la técnica de CVD los reactantes son introducidos en estado gaseoso a una cámara de síntesis, en donde se lleva a cabo una reacción química, mientras que en la técnica de TE los reactantes se encuentran en estado sólido. La diferencia principal entre ambas técnicas radica en el mecanismo de depósito de las nanoestructuras, dado que TE fomenta un proceso de crecimiento cinético mientras que CVD una reacción química sobre la superficie del sustrato. Un arreglo experimental se muestra en la **Figura 4**.

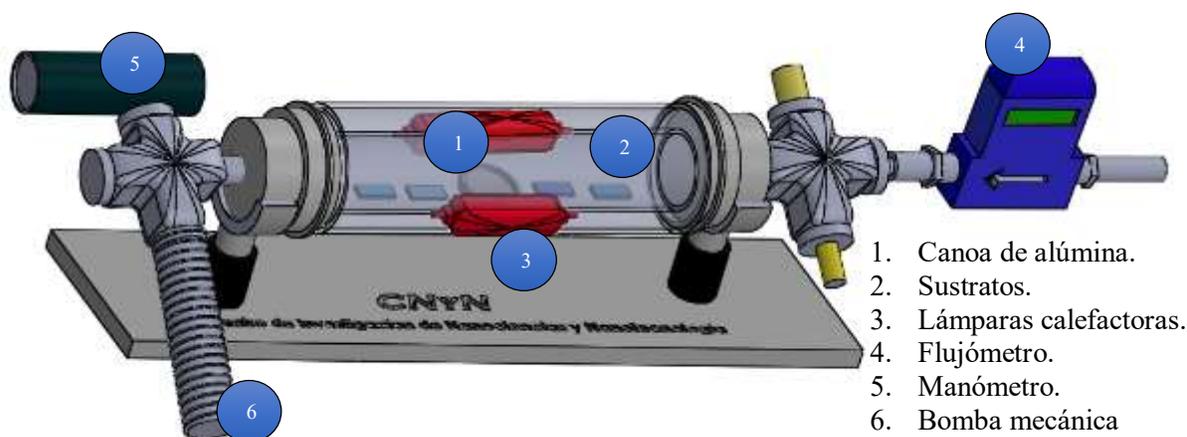


Figura 4. Esquema del sistema de evaporación térmica utilizado para la síntesis de GaN.

3.1.1 Canoa de alúmina

En el centro del sistema se encuentra un tubo de cuarzo externo de 5 cm de diámetro y otro interno de 2 cm de diámetro. Dentro de este último se colocan los sustratos y una canoa de alúmina fungiendo como soporte de los polvos de GaN marca Aldrich 99.99% metal basis.

3.1.2 Sustratos

Se colocan sustratos de Si (100) en la cual se le deposita una capa buffer no-magnética de una aleación Ni₈₀Cr₂₀ para promover la nucleación del GaN. Los sustratos se colocaron a una distancia de 2- 5 cm de la canoa para asegurar un buen depósito del material.

3.1.3 Lámparas calefactoras

Tres lámparas de cuarzo con filamento de tungsteno (500W-130V) se colocaron en el centro del horno y son las encargadas de elevar la temperatura. Se utilizaron dos discos de acero inoxidable con ranuras concéntricas para sujetar las lámparas que evita la necesidad de atornillarlas. Ambos discos tienen dos perforaciones para permitir el paso de dos varillas de acero inoxidable cubiertas con tubos de alúmina y sujetos a dos discos de aluminio colocados en los extremos del sistema, usados para darle estabilidad mecánica al arreglo de lámparas.

3.1.4 Flujómetro

Para admitir el paso de flujo de amoníaco (NH₃) se utilizó una válvula tipo aguja con el cual se pudo regular con precisión el flujo en unidades de sccm (por sus siglas en inglés, standard cubic centimeter per minute). Para monitorearlo se utilizó un flujómetro marca Omega (Modelo FMA-A2302).

3.1.5 Manómetro

Para monitorear la presión del sistema, se utilizó un manómetro tipo ConvecTech TM Convection Gauge Sensor Tube, KF25 Port, el cual se conecta a un controlador tipo Terranova Model 960 CCG/CVT gauge en el cual se hace lectura de la presión del sistema en Torr.

3.1.6 Sistema de vacío

Para generar un vacío lo suficientemente estable y que reduzca al mínimo la presencia de oxígeno atmosférico, se utilizó una bomba mecánica Franklin Electric de 1725 rpm, la cual está conectada a dos mangueras:

- Manguera de entrada. Flexible de acero inoxidable MDC tipo Kwik-Flange, la cual se conecta a la cruceta del sistema. Esta es la encargada de extraer todo el aire que se encuentra en el sistema.
- Manguera flexible de salida. Es la encargada de recolectar todo el aire y residuos del sistema. Esta manguera a su vez está sumergida en una trampa de agua para evitar que los gases residuales que se generan en la síntesis, como NH_3 , hidrógeno (H_2), óxido de galio (Ga_2O), agua (H_2O), entre otras, escapen a la atmósfera.

3.1.7 Fuente de corriente

Dos alambres de acero inoxidable cubiertos con tubos de alúmina se usaron para las conexiones eléctricas de las lámparas a través de un pasamuros eléctrico de alta corriente, apreciable justo antes del flujómetro en la [Figura 4](#), conectado al sistema con uniones tipo kwik-flange (MDC, NW 25). El voltaje (corriente) aplicado a las lámparas se controló con un transformador variable.

3.2 Proceso de nitruración de residuos de Ga_2O_3

Es importante mencionar que cuando comienza la síntesis de GaN, esto quiere decir, cuando los polvos de este mismo material se exponen a altas temperaturas, es posible que elementos de oxígeno residual reaccionen formando óxido de galio (Ga_2O_3). Para asegurarnos de que los sustratos al final de la síntesis contengan un depósito de nanoestructuras de GaN, se emplea el NH_3 como gas de arrastre y como gas reactivo con el fin de descomponer y nitrurar el Ga_2O_3 . Li *et. al.* reportaron la transformación reversible de las estructuras de GaN y de Ga_2O_3 crecidas por CVD mediante un recocido en aire para posteriormente obtener estructuras de GaN mediante un recocido en NH_3 [Ghazali N. *et. al.* (2014)].

3.3 Técnicas de caracterización utilizadas

3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) es una técnica no destructiva que proporciona información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de los materiales. También se puede utilizar para el cálculo preciso de los parámetros de red y tensión, tamaños de cristalitos, u orientación preferencial.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva entre rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. En la **Figura 5(a)** se observan los tres componentes básicos de un difractómetro de rayos X. La interacción de los rayos incidentes con la muestra [ver **Figura 5(b)**] produce una interferencia constructiva (y un rayo X difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$) [Dutrow B. and Clark M. (20019)]. La dispersión y la estructura están conectadas a través esta ley, donde el ángulo de dispersión θ es inversamente proporcional a la distancia interplanar (d_{hkl}), n es un número entero representa el orden del pico de difracción, y λ es la longitud de onda de los rayos X [C. Domingo and J. Saurina (2012)]. Después, la señal difractada se colecta en un detector para posteriormente ser traducida en un patrón de difracción característico.

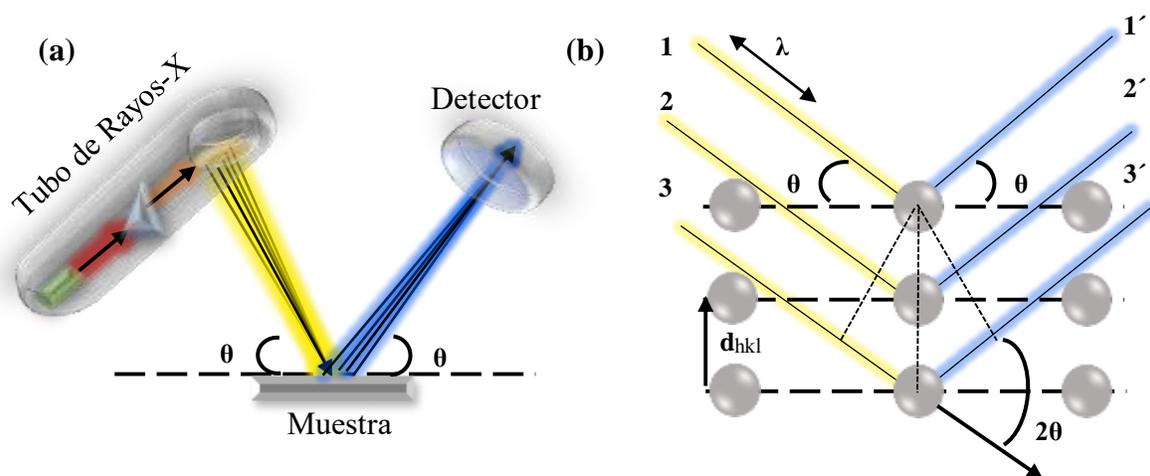


Figura 5. (a) Principales partes de un difractómetro de rayos-X. (b) Interacción entre los rayos-X incidentes y una muestra cristalina en la cual se cumple la ley de Bragg.

Particularmente, para la determinación de la estructura cristalina del GaN se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo 2D Phaser. El difractograma se obtuvo, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$), en un intervalo 2θ de 30 a 65 grados, utilizando 4234 pasos con 0.3 segundos de separación entre cada paso. Los patrones de difracción obtenidos bajo estas condiciones fueron identificados utilizando la base de datos de estructura cristalina inorgánica (ICSD), mediante el código de referencia 01-076-0703 para la estructura hexagonal del GaN.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) hace uso de las diferentes señales provenientes de la interacción de un haz de electrones incidente en una muestra.

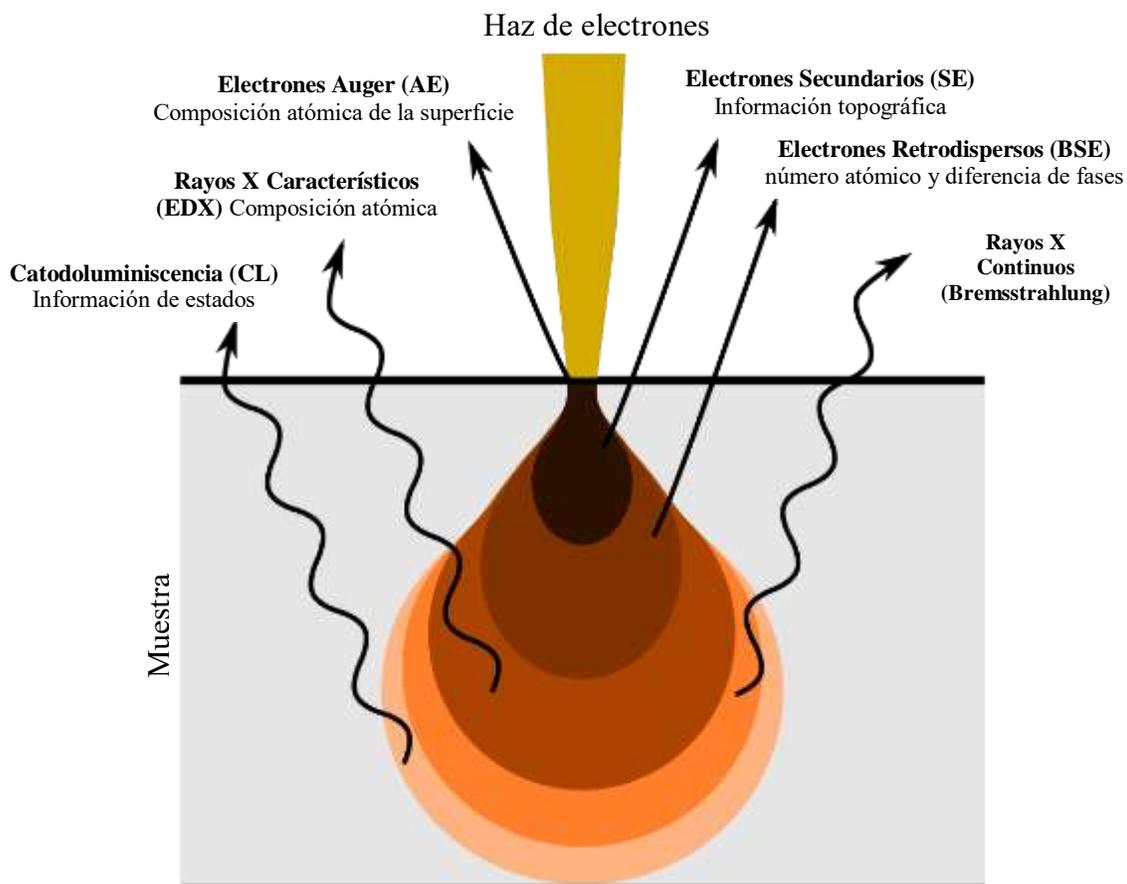


Figura 6. Señales provenientes de la interacción de un haz de electrones con la muestra.

SEM puede proporcionar información sobre la topografía de la superficie, la estructura cristalina, la composición química y el comportamiento eléctrico de una o varias micras de profundidad del espécimen. La interacción del haz de electrones con el espécimen produce electrones secundarios, retrodispersados, rayos X y quizás luz dependiendo de la muestra (ver **Figura 6**), recolectados por varios detectores en la cámara de la muestra.

La **Figura 7** muestra las partes principales de un SEM, en las cuales destaca: un cañón de electrones, una lente condensadora y una lente objetiva para producir la sonda, un embobinado para deflectar el haz y generar el barrido, un portamuestras, un detector de electrones, un analizador y una unidad para visualizar la imagen (monitor).

El principio básico es que un haz de electrones es generado por una fuente adecuada, típicamente un filamento de tungsteno o un haz de emisión de campo. El haz de electrones

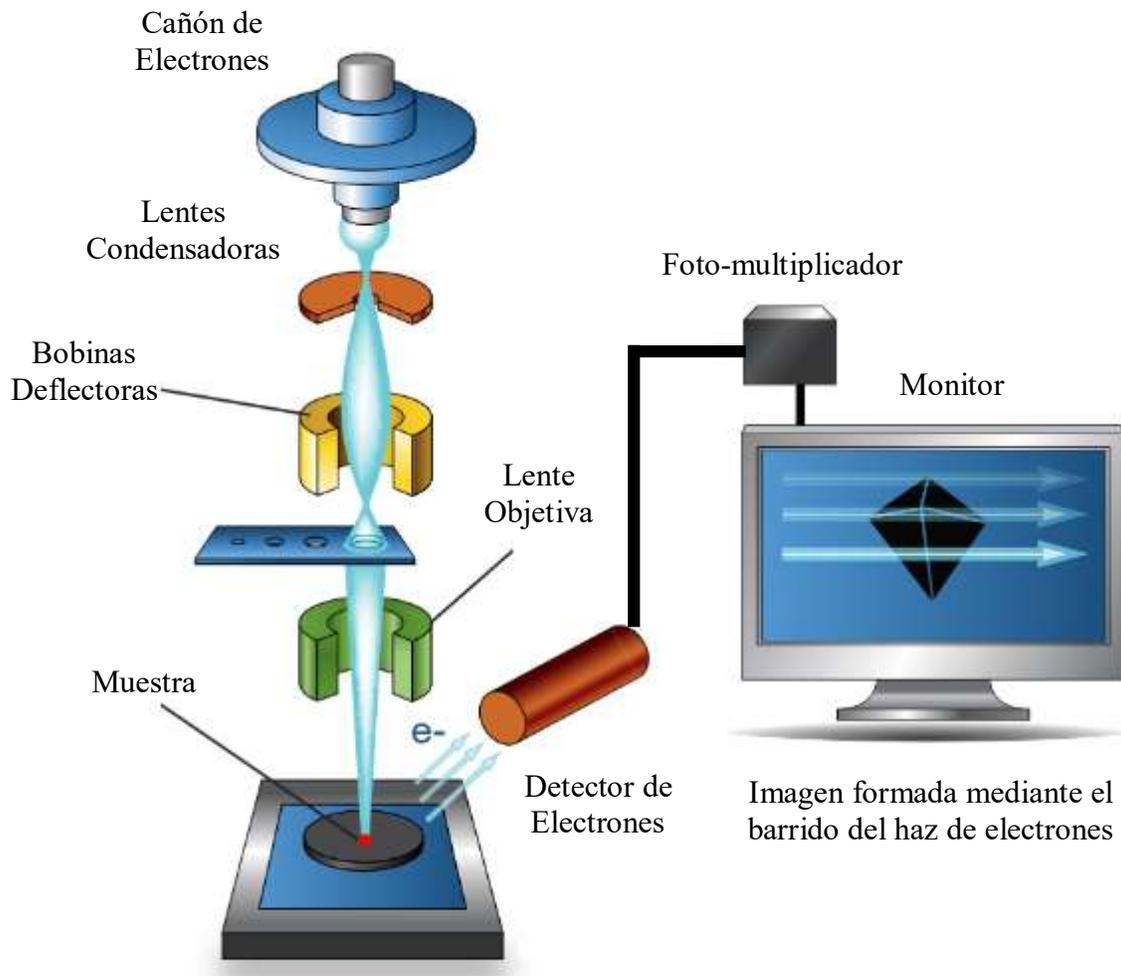


Figura 7. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de barrido. [My Scope, Microscopy Australia (2019)].

se acelera a través de un alto voltaje (de 1-30kV) y pasa a través de un sistema de aberturas y lentes electromagnéticas para producir una sonda delgada de electrones. Luego, el haz escanea o barre la superficie de la muestra por medio de bobinas de barrido (como la mancha en un televisor de "estilo antiguo" de tubo de rayos catódicos). Los electrones se emiten desde el espécimen por la acción del haz de barrido y se recolectan mediante un detector posicionado adecuadamente. Al mismo tiempo, el operador del microscopio puede visualizar la imagen en una pantalla [Jeol (2019)].

En específico, se analizó la morfología de los crecimientos de GaN recolectando la señal de los electrones secundarios utilizando un sistema JEOL JIB-4500 operado a 15 kV. Al ser muestras semiconductoras, no fue necesario ningún tipo de preparación especial.

3.3.3 Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) se basa en la medición de la energía de las emisiones de rayos X características de las muestras excitadas que se encuentran bajo estudio. Para estimular la emisión, un haz de alta energía de partículas cargadas, como electrones o protones, o un haz de rayos X, se enfoca en la muestra observable.

Un átomo dentro de la muestra contiene un estado fundamental (o electrones no excitados) en niveles de energía discreta o capas de electrones unidas al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsarlo de esta, creando un hueco que se llena con un electrón desde una capa de mayor energía. La diferencia de energía entre el nivel de mayor energía y el nivel de menor energía puede liberarse en forma de rayos X (ver **Figura 8**). El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden medirse con un espectrómetro de dispersión de energía que nos permite definir la composición elemental de la muestra.

Un sistema de EDS incluye cuatro componentes principales: la fuente de excitación (haz de electrones o haz de rayos X), el detector de rayos X, el procesador de pulsos y el analizador. Como fuente de excitación se utilizan electrones de microscopios electrónicos, por ejemplo, el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido. Se utiliza un detector, comúnmente de Si (Li), para convertir la energía de rayos X en señales de voltaje; esta

información se envía a un procesador de impulsos, que mide las señales y las pasa a un analizador para la visualización y el análisis de los datos [Neikov O. and Yefimov N (2019)].

El análisis composicional elemental de las muestras de GaN se realizó mediante un espectrómetro de dispersión de energía marca Oxford Instruments acoplado al SEM JEOL JIB-4500 utilizando una fuente excitación de 15 kV.

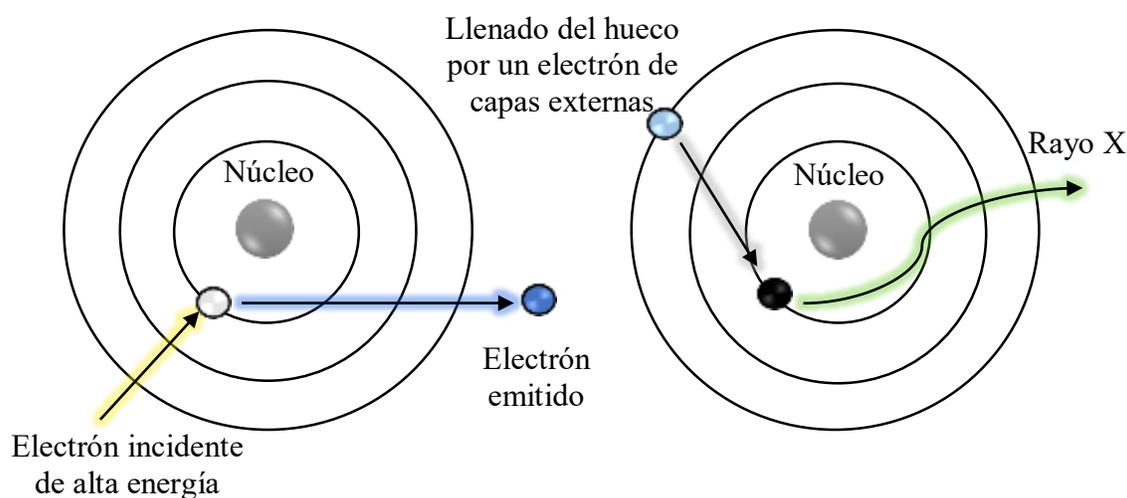


Figura 8. Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo al interactuar con un electrón de alta energía.

3.3.4 Espectroscopia de Foto-Electrones emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de foto-electrones emitidos por rayos X (XPS, X Ray Photoelectron Spectroscopy), denominada también espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es ahora una técnica de análisis de superficie bien establecida capaz de proporcionar información de estado químico y elemental desde los 5 a 10 nm externos de una superficie de interés.

Cuando un rayo X de energía conocida ($h\nu$), producido generalmente en equipos de laboratorio con fuentes de Al $K\alpha$ o Mg $K\alpha$ con energías de 1486.7 eV y 1253.6eV respectivamente, interactúa con un átomo, se puede emitir un fotoelectrón mediante el efecto fotoeléctrico [ver **Figura 9**]. La energía cinética del electrón emitido (E_k) y la energía de enlace del nivel electrónico atado al núcleo atómico (E_b) relativa al nivel de Fermi (E_F) de la muestra se pueden determinar mediante la ecuación número (1):

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp} \quad (1)$$

, donde Φ_{sp} es la función trabajo de la muestra (típicamente de 4 a 5 eV). Las diversas energías de enlace de niveles atómicos observadas en un espectro pueden usarse para identificar todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio. También se puede obtener información del estado químico ya que las energías de enlace son sensibles al entorno químico del átomo. Además, la energía de enlace generalmente aumentará a medida que aumenta el número de estado químico [Moulder J. (1992)]. Por ejemplo, el niobio metálico tiene una energía de enlace $3d^{5/2}$ de 202.2 eV, mientras que los óxidos de niobio +2, +3 y +5 tienen energías de enlace de 203.7 eV, 206.2 eV y 207.4 eV, respectivamente. Las tabulaciones de las energías de enlace se pueden encontrar en una variedad de bases de datos y manuales [Naumkin A. *et. al.* (2012)].

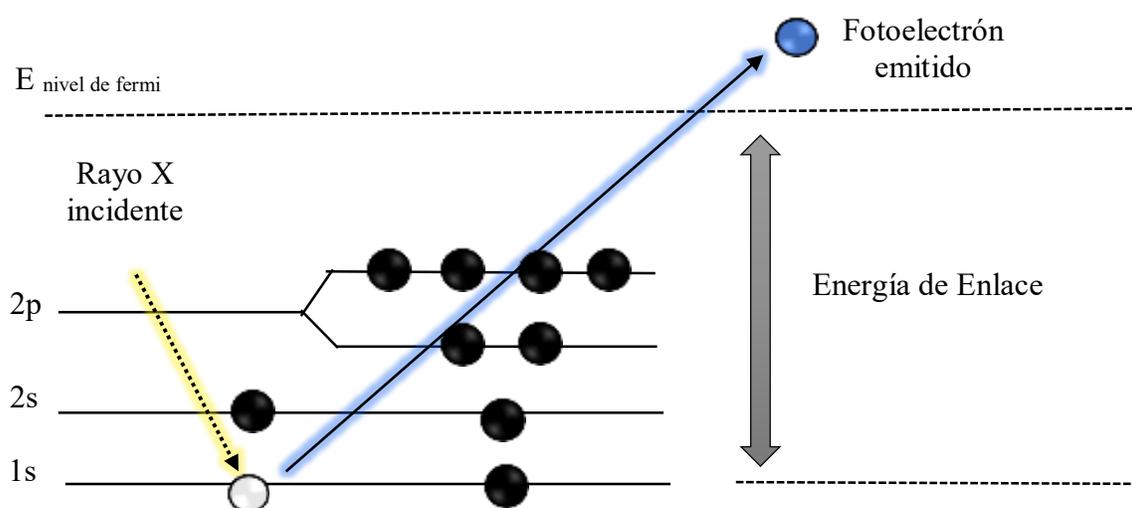


Figura 9. Proceso de fotoionización de un átomo dando lugar a la expulsión de un electrón producido en un sistema de XPS.

Los niveles principales en XPS usan la nomenclatura nlj donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico de momento angular y $j = l + s$ (donde s es el número de momento angular de espín y puede ser $\pm 1/2$). Todos los niveles orbitales, excepto los niveles s ($l = 0$) dan lugar a un doblete con sus respectivos dos estados posibles, teniendo diferentes energías de enlace y separaciones específicas. Esto se conoce como división espín-órbita (o acoplamiento $j-j$) [Briggs D. and Grant J. (2003)]. Los picos también tendrán relaciones de área específicas basadas en la degeneración de cada estado de espín, es decir, el número de combinaciones de espines diferentes que pueden dar lugar al valor total de j . Por ejemplo, para los orbitales $2p$, donde n es 2 y l es 1, j tendrá un valor de $1/2$ y $3/2$. La relación de área

para los dos picos espín-orbita ($2p_{1/2}$: $2p_{3/2}$) será 1: 2 (correspondiente a 2 electrones ocupando el nivel $2p_{1/2}$ y 4 electrones en el nivel $2p_{3/2}$). Estas relaciones deben tenerse en cuenta al analizar los espectros de los orbitales atómicos p, d y f.

En cuanto a instrumentación, un sistema XPS consta de cuatro componentes básicos representados en la **Figura 10**: la fuente de rayos X previamente mencionada, un portamuestras, un analizador hemisférico y un detector de electrones. El analizador hemisférico actúa como una ventana de energía (conocida como energía de paso), que acepta solamente electrones que poseen una energía dentro de dicha ventana. La energía de paso se mantiene fija para conservar una resolución energética constante, por lo que los electrones que entran al analizador son previamente ajustados a esta energía aplicando un campo electrostático variable.

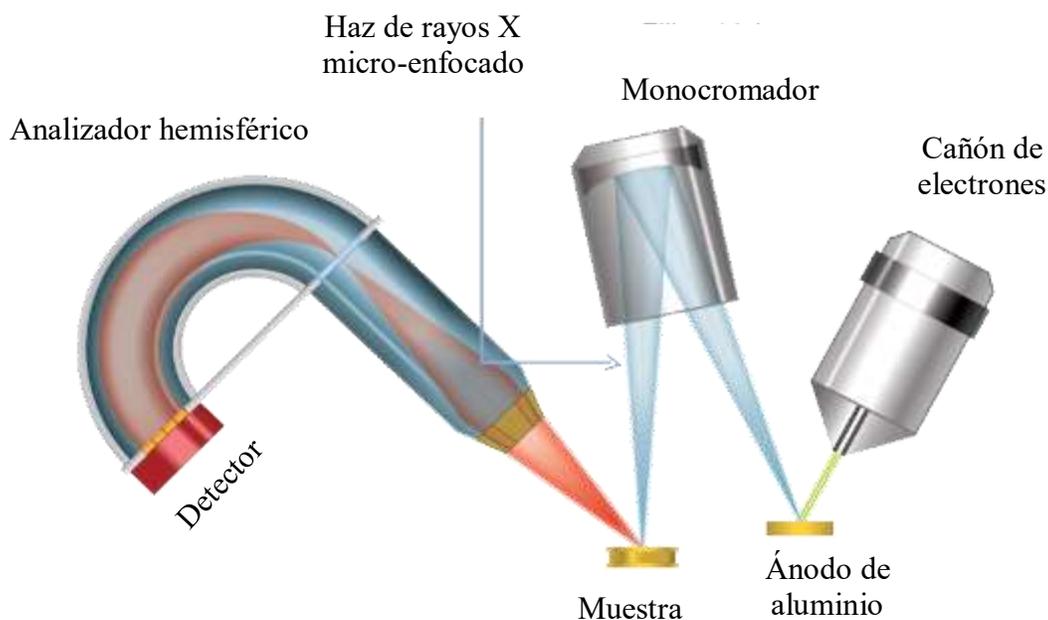


Figura 10. Representación esquemática de los componentes principales presentes en un sistema de XPS [Physical Electronics (2019)].

Cada electrón es detectado como un evento discreto a determinado tiempo y energía, adquiriendo información que se almacena para ser finalmente presentada en forma de gráfica de intensidad (expresada generalmente como cuentas o cuentas por segundo) contra energía cinética del electrón o energía de enlace (comúnmente en electronvoltios, eV) [Moulder J. (1992)].

Para el análisis superficial se utilizó un sistema SPECS equipado con un analizador PHOIBOS WAL. Además, un ánodo de aluminio fue empleado como fuente de rayos X asistido por un Monocromador. Al generar un haz micro-enfocado, fue posible analizar tres zonas en una misma muestra de GaN para estudiar el efecto de la temperatura y concentración de los metales de transición incorporados en el material de interés.

3.3.5 Catodoluminiscencia (CL, Cathodoluminescence)

La señal de CL es radiación electromagnética generada por las transiciones electrónicas entre los estados de energía del sólido cristalino, y es la información que buscamos recolectar en este trabajo de investigación para estudiar los defectos puntuales responsables de las propiedades luminiscentes del GaN dopado con impurezas magnéticas.

En lo que respecta al modo de operación de CL incorporado en un SEM, las señales correspondientes están relacionadas con la generación de pares electrón-hueco (e-h) durante la excitación de un semiconductor con el haz de electrones [Holt D. and Yacobi B. (2007)]. El número N de pares e-h formados por unidad de tiempo, es función de la energía de ionización del sólido E_i [Holt D. and Joy D. (1989)]. Al difundirse en el sólido, estos pares se recombinan tanto radiativa como no-radiativamente (ver **Figura 11**). Varios mecanismos causan recombinaciones no-radiativas en los semiconductores, tales como recombinaciones Auger, recombinaciones en sitios de defectos extensos (dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.), o absorción de energía vía fonones.

Las recombinaciones radiativas ocurren principalmente por transiciones interbanda, recombinaciones excitónicas, o recombinaciones a través de centros de impurezas, y todas ellas generan luminiscencia con una energía dependiente de la estructura de niveles de energía del sólido [Henry C. *et. al.* (1976)].

El rango de profundidad de la señal de CL puede variar entre unos 10 nm y varios micrómetros para haces de electrones con energías entre 1 - 30 KeV, respectivamente. Esto último asegura que la señal obtenida puede ser asignada a las estructuras que se encuentren en el rango de penetración del haz de electrones. Es decir, si se analiza una muestra compuesta por nanoestructuras depositadas sobre un sustrato, se puede asegurar que la luminiscencia provendrá de las nanoestructuras y no del sustrato. O si la muestra cuenta con un grosor de varias micras y es conformada por varias capas de diferentes materiales, se puede diferenciar de qué capa, o capas, proviene la luminiscencia, controlando únicamente la energía del haz de electrones.

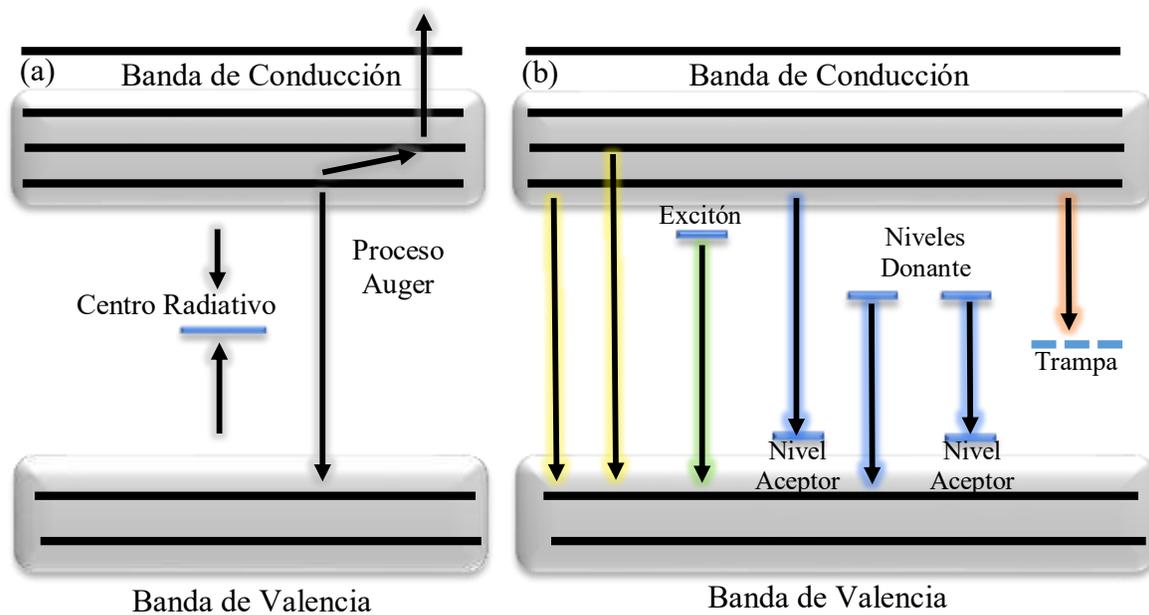


Figura 11. Procesos que pueden producirse en un experimento de Catodoluminiscencia. (a) Recombinaciones no-radiativas (b) Recombinaciones radiativas.

Los sistemas actuales de detección de catodoluminiscencia utilizan un espejo parabólico como colector de la señal, así como una fibra óptica para su transmisión. En estos sistemas el haz de electrones incide sobre la muestra en el primer foco del espejo parabólico, reflejando la luz emitida hacia el segundo foco del espejo, donde es colimada por una lente y transportada a través de la fibra óptica hacia la ranura de entrada del monocromador. La luz con un estrecho rango de longitudes de onda llega entonces al fotomultiplicador, que se encarga de atenuar el ruido y amplificar la señal, teniendo como salida un tren de pulsos

correspondientes a los fotones incidentes (ver **Figura 12**). Finalmente, esta señal amplificada es analizada por un sistema electrónico para ser desplegada en un monitor de computadora, ya sea como una imagen o un espectro de emisión de CL [Huerta V. (2018)].

Las propiedades ópticas de las nanoestructuras de GaN fueron obtenidas mediante un sistema Gatan MonoCL4 acoplado a un microscopio electrónico JEOL JIB-4500 irradiando con electrones acelerados a 15 KeV. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente en el intervalo del espectro visible de 200 a 900 nm, con un paso de 1 nm cada 1.2 segundos.

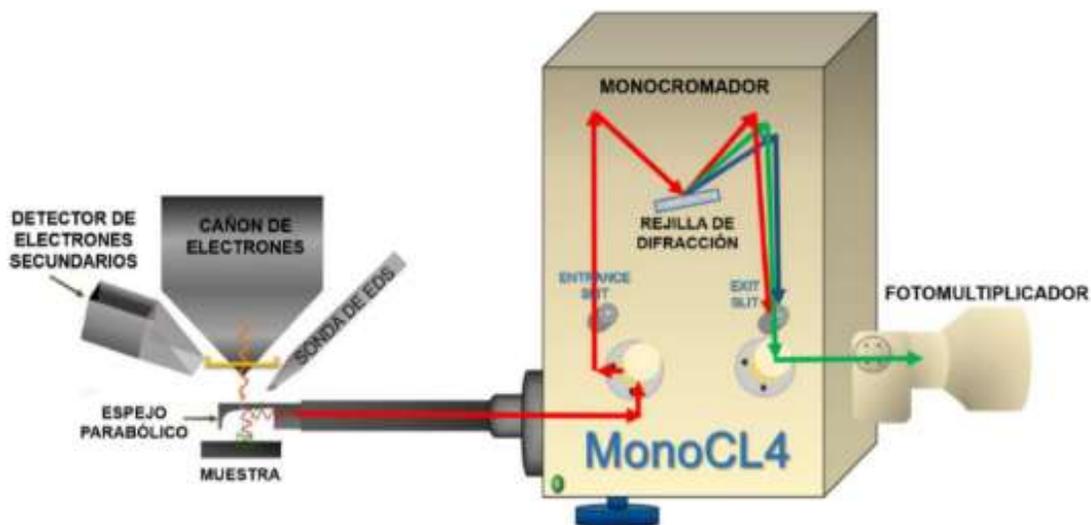


Figura 12. Diagrama esquemático del sistema de colección de CL adaptado a un SEM JEOL JIB-4500.

3.3.6 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia (PL, Photoluminescence) es un proceso en el cual un material es irradiado por fotones que poseen una longitud de onda característica, los cuales transfieren su energía a los electrones del material promoviéndolos a estados energéticos superiores, dando como resultado la generación de fotones por el proceso de relajación de electrones a estados de baja energía [Munson C. *et. al.* (2007)]. La energía de una transición luminiscente depende particularmente de la separación relativa de los estados de energía inicial y final. Estos estados pueden ser niveles localizados de impurezas o defectos, niveles continuos en la banda de conducción o de valencia, estados excitónicos (pares electrón-hueco enlazados a otros por atracción coulombiana) y estados excitónicos enlazados a impurezas o defectos

[Larkins E. *et. al.* (1995)]. La interpretación de un espectro de fotoluminiscencia requiere de un conocimiento detallado de los niveles energéticos que son creados a partir de la incorporación de impurezas y defectos, así como los excitones unidos a alguno de ellos. Sin embargo, la fotoluminiscencia es una herramienta de caracterización muy poderosa por la cantidad de información que nos brinda, como, por ejemplo: la identificación de transiciones donador-aceptor, transiciones inter-banda, cálculos de energía de activación, entre otras.

La principal diferencia entre CL y PL radica en la fuente de excitación, ya que en CL los electrones son excitados por un haz de electrones muy energético, permitiendo una resolución más fina del material en bulto. En cambio, PL presenta las siguientes ventajas: la capacidad de proveer gran cantidad de información de manera rápida y sencilla; solo requiere de una pequeña cantidad de muestra; técnica sensible a las primeras 1-2 μm del material cercano a la superficie de la muestra y puede ser utilizada para estudiar polvos, películas o incluso dispositivos electrónicos. No obstante, PL tiene la desventaja de no lograr la caracterización directa de transiciones no-radiativas y por lo tanto presenta limitaciones al momento de identificar niveles profundos en la estructura de bandas del material.

Para realizar una medida PL es necesario contar con una fuente de fotones, por lo general se utiliza un láser. Además, se emplea un espectrómetro para medir la potencia óptica. La señal luego es recolectada por un foto-detector y posteriormente procesada, traducida en un espectro de PL observado en el monitor por un usuario. La **Figura 13** muestra un diagrama de las partes principales que componen un equipo de PL.

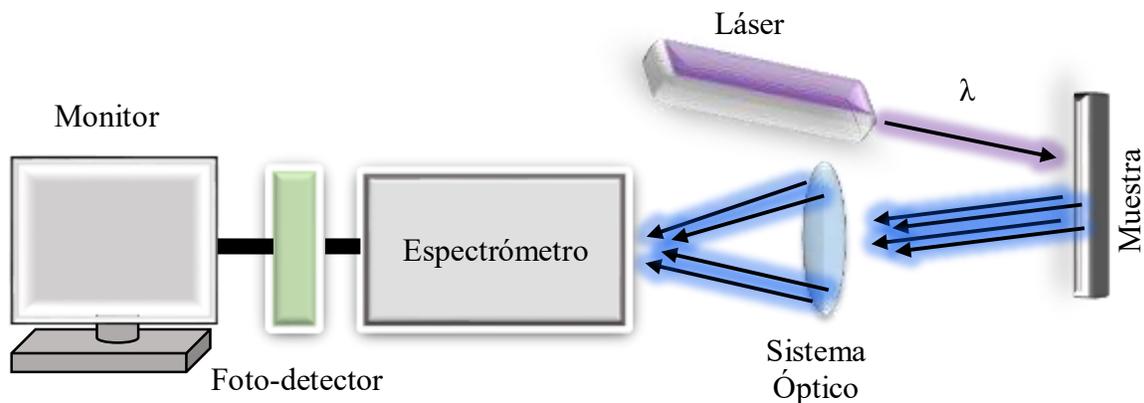


Figura 13. Componentes principales utilizadas para la caracterización por PL.

Para el análisis de los crecimientos de GaN dopados con impurezas magnéticas, se utilizó un sistema Horiba Jobin Yvon LabRam HRR4800, equipado con un láser He-Cd (con una longitud de onda de 325 nm y potencia de 10 mW) en el intervalo de 200-900 nm a temperatura ambiente. Además, se realizaron medidas de PL a baja temperatura en un equipo de Edinburgh Instruments modelo FLS1000 para identificar con mayor precisión las transiciones excitónicas y donador-aceptor. Para ello se llevó a cabo un mapeo de temperatura en el rango de 4 a 298 K.

3.3.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es complementaria a la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) ya que ambas técnicas son sensibles a las vibraciones moleculares y por lo tanto proveen información similar. En lo particular, la espectroscopia Raman es susceptible a la anisotropía presente en las muestras, lo que significa que el espectro obtenido depende de las condiciones de orientación y polarización. Además, esta técnica provee información de la estructura cristalina (por ejemplo, ordenamiento local y a larga distancia, influencia de estrés, temperatura y dopaje), formas polimórficas, transiciones de fase, etc [Lewandowska R. and Liu J. (2010)]

Básicamente, cuando la luz es dispersada por una muestra, la mayoría de los fotones se difunden sin ningún cambio en su energía (frecuencia), lo cual llamamos “dispersión de Rayleigh”. Sin embargo, existen una pequeña porción de fotones (10^{-6}) que son dispersados inelásticamente, indicando que existe una variación en la energía. Estos cambios corresponden (por lo general) a la energía de vibraciones características del cristal o de la molécula bajo estudio (ver **Figura 14**).

En general, la **Figura 14** demuestra que, durante el proceso de dispersión, una molécula o un cristal es excitado a un estado virtual, pero regresa a un estado base instantáneamente y la luz es re-emitida. Al proceso en el cual la energía (frecuencia) de la luz no cambia al finalizar la interacción se le llama “dispersión Rayleigh”. Si la energía de la luz dispersada es menor a la de la energía incidente, se le denomina “dispersión Raman-Stokes”. Por último, al

fenómeno en el cual la energía de la luz dispersada es mayor que la energía de la luz incidente se conoce como “dispersión Raman anti-Stokes”.

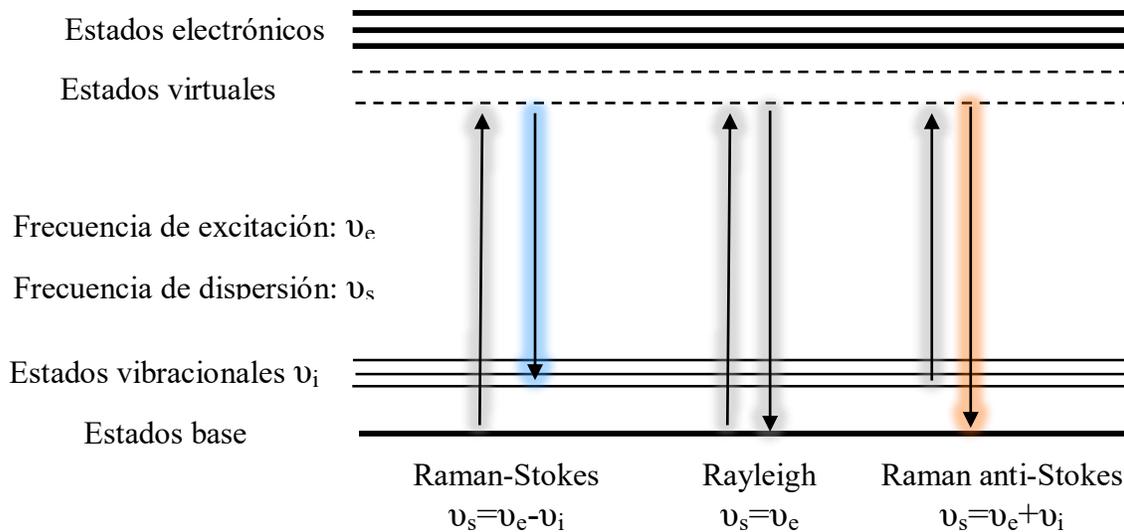


Figura 14. Tipos de señales Raman obtenidas en un proceso de dispersión de luz sobre una muestra.

En cuanto a instrumentación, un espectrómetro Raman utiliza un láser como fuente de excitación para generar la dispersión Raman. La energía del láser es transmitida y colectada de la muestra por cables de fibra óptica. Se utiliza un filtro para eliminar las dispersiones Rayleigh y anti-Stokes. A su vez, la dispersión Stokes remanente se conduce a través de un elemento de dispersión, típicamente una rejilla holográfica. Como último paso, un detector CCD captura la luz, dando como resultado un espectro Raman.

En este trabajo de tesis se utilizó un sistema confocal Horiba-Yvon LabRam HR800 equipado con un detector CCD para la identificación de los modos principales de las nanoestructuras de GaN dopado con impurezas magnéticas y la muestra sin dopar intencionalmente. Para ello, se empleó un láser rojo He-Ne con longitud de onda $\lambda=633$ nm. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

3.3.8 Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica (SQUID)

Un magnetómetro SQUID (por sus siglas en inglés, Superconductor Quantum Interference Device) es un sistema de medición de propiedades magnéticas (Magnetic Properties

Measurement System, MPMS) permitiendo una completa medida de la magnetización de una muestra en función del campo magnético aplicado o la temperatura. Recientemente los sistemas ultra-sensibles SQUID se han convertido en herramientas poderosas para el estudio de las propiedades magnéticas en muestras como nanopartículas, películas ultra-delgadas, semiconductores magnéticos diluidos entre otros [Buchner M. *et al.* (2018)].

Estos sistemas consisten en dos superconductores separados por una capa delgada de un aislante y de esta manera se forma de manera paralela una unión Josephson. Como las componentes de estos sistemas son materiales semiconductores, es crucial operarlo a bajas temperaturas. Por ejemplo, en un magnetómetro SQUID de radio frecuencia (RF), una bobina receptora superconductora de cuatro devanados se utiliza para recolectar la señal magnética de la muestra en cuestión. Esta bobina, junto con una antena SQUID, forman parte de todo un circuito superconductor transfiriendo el flujo magnético de la muestra hacia un dispositivo SQUID RF, el cual se encuentra alejado de la muestra sumergida en el contenedor de helio líquido. Este dispositivo convierte el flujo de campo magnético a voltaje. Después este voltaje es amplificado y procesado por la electrónica del magnetómetro.

En la práctica, la muestra es desplazada de arriba hacia abajo, generando un flujo de campo magnético alterno en la bobina de receptora, lo que conlleva a un voltaje de salida alterno del dispositivo SQUID. Al bloquear la frecuencia obtenida por el movimiento de la muestra, el sistema puede alcanzar una sensibilidad extremadamente alta permitiendo la detección de señales magnéticas muy pequeñas [Walter-Meißner-Institut (2019)]. Lo descrito anteriormente se visualiza mejor en la **Figura 15**.

Con respecto al principio físico, la operación del SQUID se basa en el principio de tunelamiento de electrones superconductores (pares de Cooper), a lo que se le conoce como cruce de Josephson.

Un SQUID RF consiste de un cruce Josephson montado en un anillo superconductor, a través del cual se le aplica una corriente oscilante mediante un circuito externo y cuyo voltaje cambia a causa de las interacciones del campo magnético externo (la muestra) con el anillo, permitiendo medir un flujo magnético. De acuerdo a la ley de Faraday, este flujo magnético variable pasando a través del anillo genera un voltaje y una corriente en este. Esta corriente inducida se suma a una corriente de “prueba” aplicada en la unión, y se resta en la otra. Por la naturaleza ondulatoria de la corriente superconductor, el resultado de la interferencia cuántica en el anillo es la aparición periódica de una resistencia en el circuito superconductor, y la aparición de un voltaje entre el punto de entrada y el de salida del anillo. Cada paso de voltaje corresponde al paso de un cuanto de flujo magnético en la frontera del anillo. Después, el software del equipo calcula el momento magnético de la muestra a partir de las medidas de los voltajes Josephson [Guzmán G. (2016)]

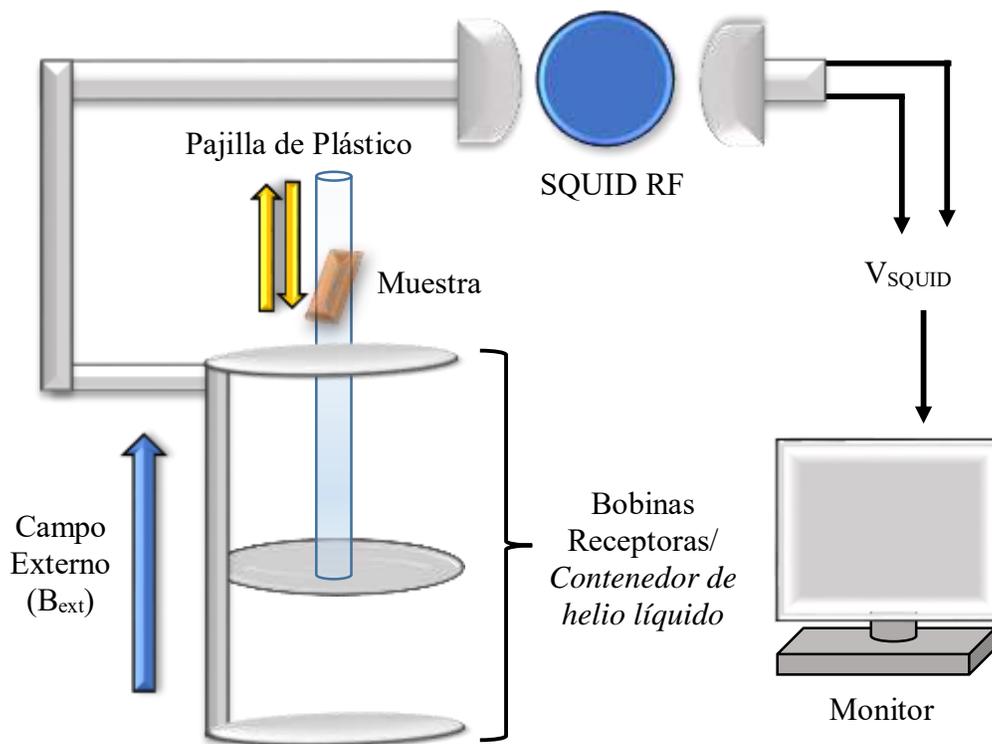


Figura 15. Diagrama de la instrumentación empleada en una medición SQUID.

Se realizaron medidas magnéticas tanto en la muestra de GaN sin dopar, las dopadas con impurezas magnéticas y en el sustrato. Esta última medida se hizo para descartar alguna señal

ferromagnética por parte del sustrato y asegurarnos que la señal proviene de los crecimientos de GaN. Para ello se empleó un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS-XL, tomando medidas a 5 y 298 K, aplicando un barrido en el campo magnético de la bobina superconductora de ± 5 Tesla, incluyendo una curva de primera imanación (esto es, el inicio del ciclo de histéresis de 0 a +5 Tesla).

4 Resultados

4.1 Caracterización de microestructuras de GaN: O

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al caracterizar GaN sin dopar sintetizado mediante el método de evaporación térmica. Las técnicas de análisis empleadas han sido descritas en la sección 3.3.

La **Tabla 1** muestra las condiciones de síntesis de la muestra de GaN sin dopar. Debido a las dimensiones del sustrato, se buscó analizar tres zonas en la misma, debido a que el arreglo experimental del sistema de síntesis generaba un gradiente de temperatura. La nomenclatura utilizada para distinguir las tres zonas de síntesis incluye las letras A, B o C, escrita entre paréntesis después del nombre de identificación de la muestra (Tabla 1), en referencia a lo siguiente:

- Zona A. Región de crecimiento más cercana al centro del horno, registrando la temperatura más alta de síntesis (1170 °C).
- Zona B. Región ubicada justo en el centro del sustrato (1155 °C).
- Zona C. Región más alejada del centro del horno, y por lo tanto la de menor temperatura (1125 °C).

Tabla 1. Condiciones utilizadas en el sistema de Evaporación Térmica para la síntesis del GaN sin dopar.

Muestra	Tipo de sustrato	Corriente aplicada	Polvos utilizados	Flujo de NH ₃	Presión de trabajo	Temperatura de síntesis
MU14 (A)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1170°C
MU14 (B)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1155°C
MU14 (C)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1125°C

4.1.1 Análisis de la estructura cristalina mediante XRD

La identificación cristalina de las muestras se llevó a cabo mediante XRD. Gracias a esta técnica podemos identificar la presencia de la fase hexagonal (α -GaN) y la fase cúbica (β -GaN). Esta última es menos común en crecimientos de GaN y es considerada una fase metaestable. Además, la presencia no deseada de β -Ga₂O₃ se puede descartar gracias a esta técnica. Para ello, se utilizaron las fichas de referencia ICSD #01-076-0703 y la #00-006-0603 [ver **Figura 16(a)**] para la estructura tipo wurtzita del α -GaN y para el β -Ga₂O₃, respectivamente.

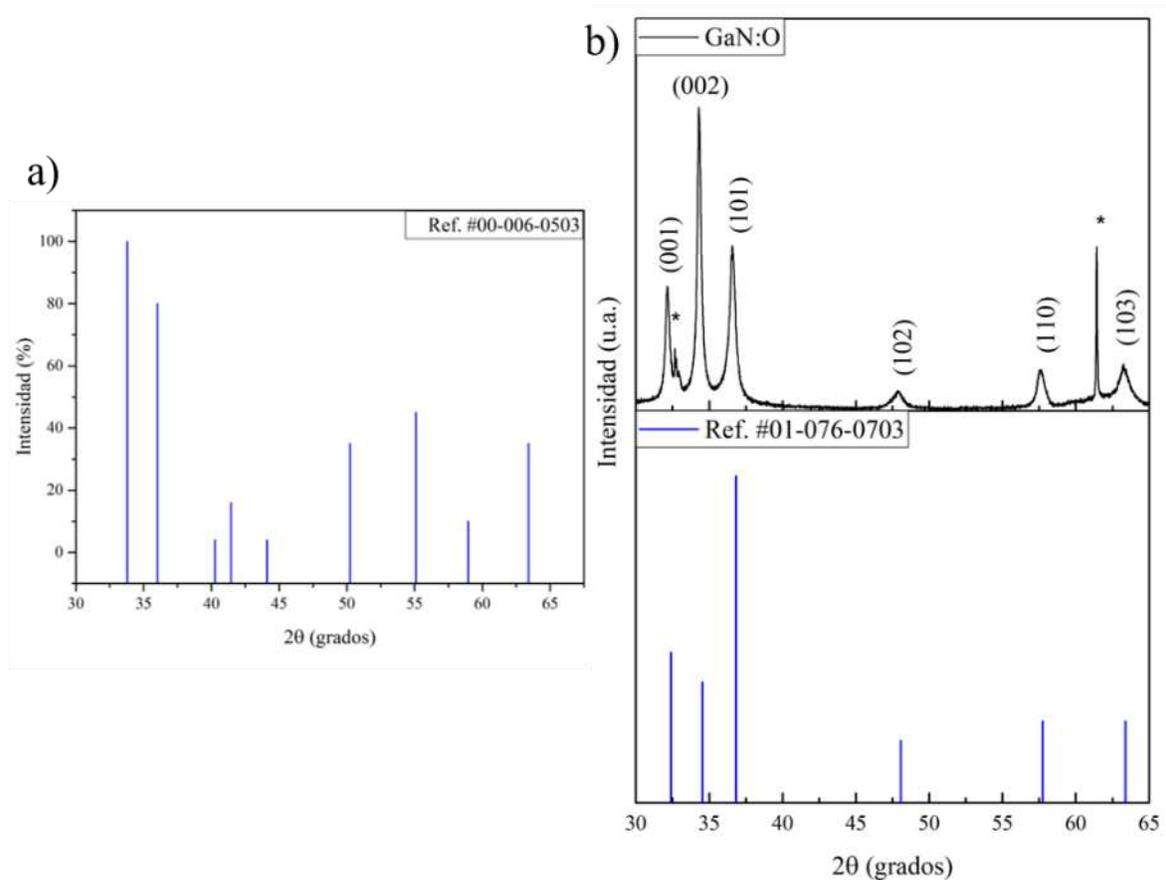


Figura 16. (a) Patrón de referencia del Ga₂O₃ con la ficha #00-006-0503. (b) Difractograma obtenido de la muestra MU14 y patrón de referencia de la fase hexagonal del GaN con número de ficha #01-076-0703.

El difractograma de la muestra de GaN, al cual no se le incorporaron impurezas de manera intencional, se observa en la **Figura 16(b)**. En el patrón de difracción se identificó la fase hexagonal tipo wurtzita del GaN. Cabe destacar que los planos de difracción están

ligeramente recorridos hacia valores menores de 2θ (ver **Tabla 2**) en comparación con la referencia #01-076-0703. Esto se puede deber a incorporaciones de átomos externos en la red del GaN. Por otra parte, no se observa ninguna fase secundaria de Ga_2O_3 o de GaN en su fase cúbica, sin embargo, dos picos de difracción bien definidos (marcados con asteriscos) se atribuyen a la señal del sustrato de silicio.

Tabla 2. Desplazamientos observados en los picos principales del XRD de la muestra MU14.

Plano	(001)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
Desplaz. (2θ)	+0.20	+0.20	+0.25	+0.18	+0.18	+0.18

4.1.2 Estudio de la composición elemental mediante EDS

Se calculó cuantitativamente la composición elemental en bulto de las tres zonas de la muestra de GaN (ver **Tabla 3**). Previamente el detector de EDS fue calibrado utilizando como muestra patrón una película epitaxial de GaN comercial [MTI Corporation (0001), tipo-n]. Además, se obtuvo la relación atómica Ga/N, sugiriendo que la deficiencia en galio genere defectos tipo vacancias de galio (V_{Ga}), debido al alto contenido de oxígeno y las altas temperaturas de síntesis. Debemos recordar que, por cada tres átomos de oxígeno, se crean una vacancia de galio, explicando así la disminución en la relación Ga/N. No obstante, a pesar de que a menores temperaturas de síntesis tenemos una mayor concentración de oxígeno, la relación Ga/N es más cercana al GaN estequiométrico, sugiriendo que a mayores temperaturas la incorporación de oxígeno sea de manera intersticial.

En cambio, a menores temperaturas de crecimiento, posiblemente se estén generando en mayor proporción defectos del tipo sustitucional de nitrógeno ya que se sabe que el oxígeno tiene un límite de solubilidad del 30% en el GaN. Por otro lado, no se pueden descartar los defectos tipo vacancias de nitrógeno (V_{N}). Sin embargo, este tipo de defectos tienen una energía de formación muy alta en GaN tipo-n, disminuyendo la probabilidad de encontrarlos en GaN sin dopar y en GaN dopado con oxígeno [Van de Walle C. *et. al.* (1998)]. Por lo tanto, se espera que la mayor concentración de oxígeno tienda a formar moléculas de O_2 [Neugebauer J. *et. al.* (1996)], incorporándose de manera intersticial en la red del GaN, generando con ello un relajamiento en la red cristalina. Además, se espera una conductividad

tipo-n en estos crecimientos al formarse defectos donantes del tipo oxígeno sustitucional de nitrógeno (O_N). Estos resultados sugieren que el ligero corrimiento de los planos cristalinos encontrado por DRX se debe a la incorporación de oxígeno dentro de la red cristalina del GaN.

Tabla 3. Composición elemental y relación atómica Ga/N de la muestra de GaN crecida por el método de evaporación térmica.

Elemento	Porcentaje atómico (% atóm.)		
Temperatura de síntesis (°C)	1170	1155	1125
Galio, incertidumbre ± 4.9 % atóm.	44.35	43.26	43.44
Nitrógeno, incertidumbre ± 2.0 % atóm.	46.52	46.55	44.75
Oxígeno, incertidumbre ± 0.6 % atóm.	9.13	10.18	11.81
Relación atómica Ga/N	0.9533	0.9293	0.9707

4.1.3 Análisis de la composición elemental superficial mediante XPS

Se utilizó la técnica de XPS como técnica complementaria para comparar los porcentajes atómicos obtenidos del bulto y los recolectados de la superficie. El haz de rayos X micro-enfocado permitió el análisis de las tres zonas con diferentes temperaturas de crecimiento. Se realizó una calibración del espectro de XPS utilizando la ventana de alta resolución de la señal del carbono 1s y tomando como referencia la energía de enlace carbono-carbono (C-C) centrada en 284.5 eV. El espectro se ajustó restando 1.3 eV a los valores de energía de enlace, asumiendo que este corrimiento se debe a la interacción del carbono con átomos vecinos más electronegativos como el oxígeno.

Las **Figuras 17-20** muestran las ventanas de alta resolución para las señales C 1s, O 1s, N 1s y Ga 3d, respectivamente. Se realizó una deconvolución para cada una de las señales con el fin de identificar las especies químicas a las cuales está atribuida cada energía de enlace, para posteriormente hacer una cuantificación de las mismas. Por otro lado, las **Tablas 4-7** muestran los datos obtenidos de la cuantificación de las componentes identificadas en cada espectro de alta resolución XPS, de las señales antes mencionadas.

En lo que respecta a la señal del C 1s, la componente predominante centrada en 284.5 eV se atribuye a un enlace C-C o C-H [Beamson, G. and Briggs D. (1992)]. Las señales centradas en 286, 287.5 y 288.5 eV se identificaron como compuestos orgánicos.

Tabla 4. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		C-C, C-H (% Área)	Alcoholes (% Área)	Cetonas (% Área)	Ésteres (% Área)
Carbono 1s	1170°C (A)	73.62	13.32	4.18	8.88
	1155°C (B)	75.04	12.73	3.37	8.87
	1125°C (C)	74.45	13.04	3.74	8.78

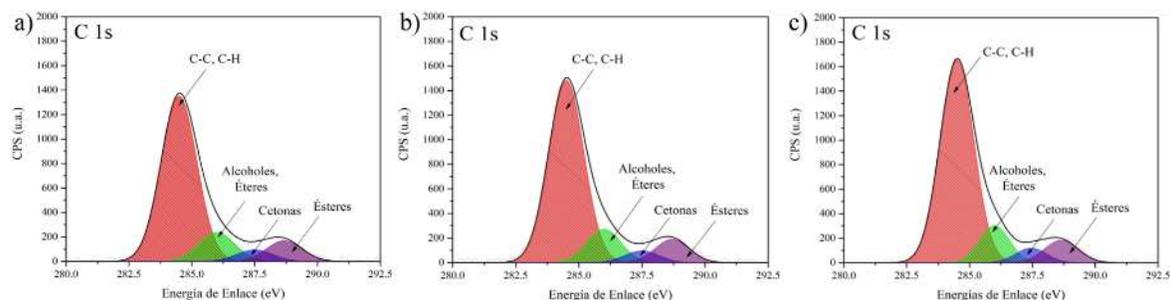


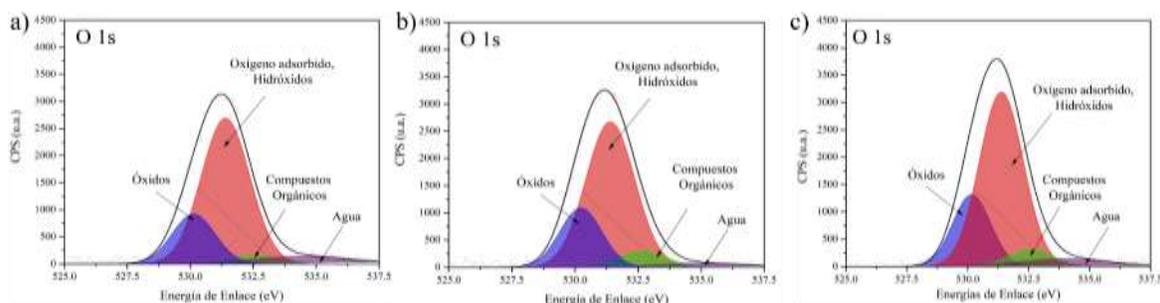
Figura 17. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a) 1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.

Por otro lado, en la señal del oxígeno 1s, las componentes centradas en 530.13, 531.40, 532.56 y 534.50 eV han sido etiquetadas como las energías de enlace de óxidos, oxígeno adsorbido /hidróxidos, compuestos orgánicos (C.O.) y H₂O, respectivamente [Payne B. *et al.* (2011)]. Se puede observar que en las tres zonas de crecimiento predomina la componente de hidróxidos/oxígeno adsorbido, posiblemente por la incorporación del oxígeno en la matriz de GaN de manera intersticial o sustitucional.

Además, es posible que la componente atribuida a óxidos, centrada en 530.13-530.23 eV, se deba a la presencia de óxido de galio nativo, y sea responsable del ligero efecto de carga en la superficie. Asimismo, no podemos descartar la formación de óxidos no estequiométricos o un compuesto de oxinitruro de galio, a pesar de no encontrar una fase definida por DRX.

Tabla 5. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Oxígeno Ad. (% Área)	Óxidos (% Área)	C.O. (% Área)	H ₂ O (% Área)
Oxígeno 1s	1170°C	63.75	22.52	8.21	5.53
	1155°C	65.67	23.16	7.84	3.33
	1125°C	61.67	25.04	6.96	6.33

**Figura 18.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.

A su vez, se realizó la deconvolución para la señal del N 1s, la cual presentó dos componentes centradas en 392.29 y 395.60 eV atribuidas a picos satélite de la señal Auger Ga LMM. Este traslape encontrado entre ambas señales se atribuye al uso la fuente monocromática de aluminio. El pico predominante se centró en 397.24 eV identificado como la energía de enlace entre el N y el Ga. Por último, las componentes centradas en 398.97 y 401.24 eV se han reportado como las energías de enlace del grupo amino NH₂ y NH₃, respectivamente [Hattori N. *et. al.* (2010)]. La presencia de ambos se podría deber al proceso de enfriamiento después de la síntesis.

Tabla 6. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		N-Ga (% Área)	NH ₂ (% Área)	NH ₃ (% Área)	Ga LMM (% Área)
Nitrógeno 1s	1170°C (A)	74.47	16.00	9.52	0
	1155°C (B)	73.68	15.67	10.65	0
	1125°C (C)	74.61	14.63	10.76	0

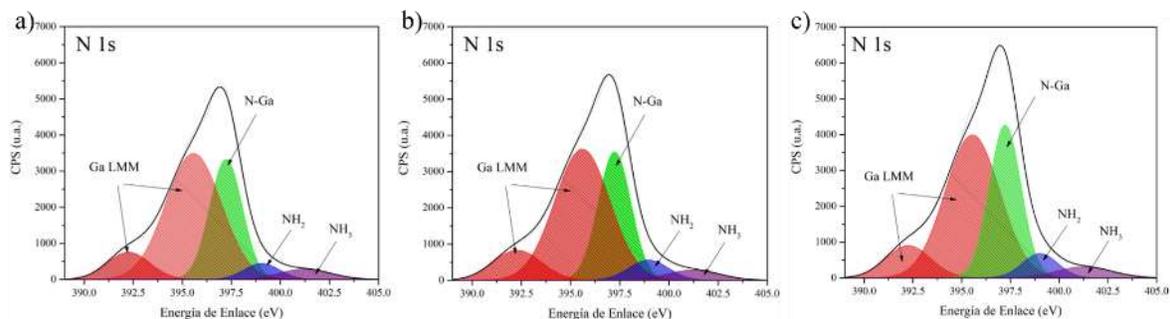


Figura 19. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.

La deconvolución de la señal del Ga 3d permitió identificar cuatro componentes centradas en 19.66, 20.50, 16.69 y 23.0 eV. La primera componente está asignada en la literatura a la energía de enlace entre el Ga y N [Thermo Scientific (2019)]. Se atribuye la energía de enlace centrada en 20.5 eV al óxido de galio nativo que se forma en la superficie del GaN debido a un mecanismo de pasivación [Li D. *et. al.* (2001)].

La componente menos predominante centrada en 16.69 eV se atribuye al galio metálico, posiblemente residuos de la descomposición del precursor que no logró nitrurarse por completo. Por último, en el rango entre 22.5 a 24.5 eV se puede llegar a detectar una componente identificada como un traslape entre las señales O 2s y Ga 3d.

Tabla 7. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Ga-N (% Área)	Ga metal (% Área)	Óxido nativo (% Área)	O 2s (% Área)
Galio 3d	1170°C (A)	64.36	2.56	22.29	10.78
	1155°C (B)	64.16	3.32	22.82	9.70
	1125°C (C)	72.45	2.74	17.95	6.86
Temperatura de Síntesis		1170°C	1155°C	1125°C	
Relación atómica Ga/N		0.8642	0.8707	0.9710	XPS
Relación atómica Ga/N		0.9533	0.9293	0.9707	EDS

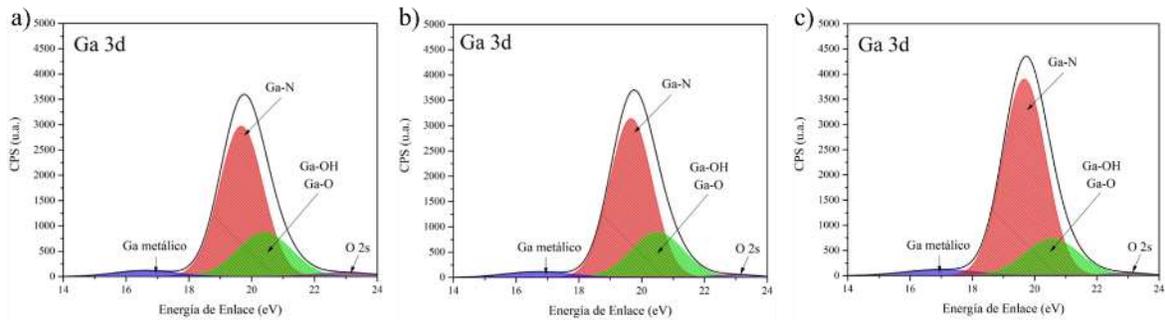


Figura 20. Ventana de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1170, (b) 1155 y (c) 1125 °C.

Cabe mencionar que se utilizó la señal del Ga 3d para la cuantificación de la relación atómica Ga/N, ya que la resolución de la función transmisión del equipo depende de la energía. Esto quiere decir que, conforme aumenta la energía se va perdiendo resolución. Este fue el motivo por el cual no fue tomado en cuenta la señal $2p_{3/2}$ del Ga. Además, se debe de tomar en cuenta que la relación Ga/N es relativa a las componentes identificadas en ambas señales.

4.1.4 Caracterización morfológica por SEM

Mediante la detección de electrones secundarios, fue posible realizar un análisis morfológico en las tres zonas de crecimiento (ver [Figura 21](#)).

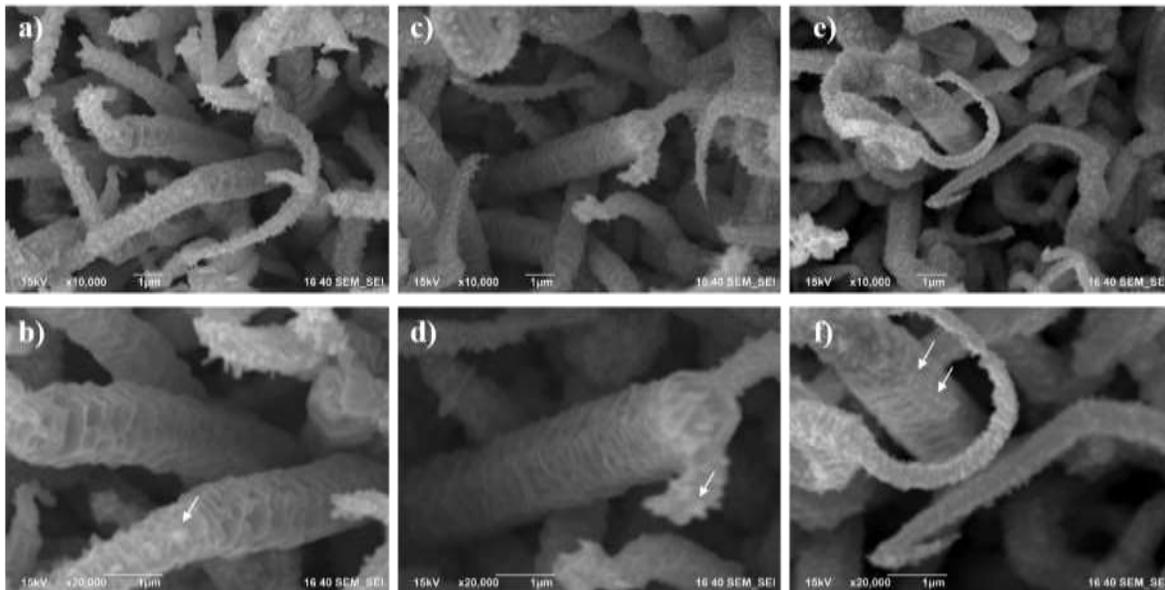


Figura 21. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN sintetizadas a: (a-b)1170, (c-d) 1155 y (e-f) 1125°C.

Las micrografías mostraron que las zonas A, B y C de la muestra MU14 están compuestas de nanoestructuras alargadas, formadas por el apilamiento de placas con geometría hexagonal (ver **Figura 21**) con diámetros menores a $1\ \mu\text{m}$ y varias micras de largo. Se propone que la forma hexagonal de estas placas se debe a que presentan una orientación cristalográfica correspondiente con el plano basal (0001) del GaN, lo cual implica que durante su apilamiento es altamente probable la formación de fallas de apilamiento basales (BSF's). La **Figura 21** además revela la formación de algunas nanopartículas decorando las paredes laterales de las estructuras alargadas de GaN (ver flechas en **Figura 21**), observando una mayor concentración en la región de la muestra sintetizada a $1125\ ^\circ\text{C}$ [ver **Figura 21 (e-f)**], la cual contiene una alta concentración de oxígeno. En trabajos recientes de GaN dopado con oxígeno también fueron reportadas este tipo de decoraciones identificadas como posibles nanocristales de GaN mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy).

No obstante, a pesar de que no se encontraron fases secundarias en XRD, no se puede descartar la posibilidad de que se formen trazas de oxinitruro de galio ($\text{Ga}_3\text{O}_3\text{N}$) u óxido de galio no estequiométrico (GaO_x) en la superficie debido al proceso de enfriamiento.

Por otro lado, las imágenes de SEM sugieren que la coalescencia entre las moléculas es mayor a altas temperatura de síntesis, obteniendo como resultado estructuras más definidas y con dimensiones mayores que las obtenidas a menores temperaturas.

4.1.5 Identificación de los defectos puntuales mediante Catodoluminiscencia

Se estudiaron las propiedades ópticas de las microestructuras de GaN dopadas no intencionalmente con oxígeno mediante CL, obteniendo espectros en el rango visible de 200-900 nm, a 298K, para las tres zonas de síntesis [ver **Figura 22(a)**]. Para estudiar la generación de la emisión CL en cada zona (A, B y C) de la muestra MU14, se hicieron deconvoluciones espectrales usando curvas gaussianas mediante el programa Origin Lab 9 [ver **Figura 22 (b-d)**]. Estos resultados mostraron que los tres espectros obtenidos para las zonas A, B y C presentaron básicamente la misma distribución espectral, aunque con ligeros corrimientos en energía entre las componentes calculadas para las zonas A, B y C de la muestra, además de variaciones en sus intensidades relativas.

La componente centrada en 3.28 eV es atribuida en la literatura a una transición par donador-aceptor (DAP, donor-acceptor pair) [X. Li and J. J. Coleman (1997)]. A mayores temperaturas, las transiciones del tipo DAP se reemplazan gradualmente por las transiciones excitón-aceptor (e-A), involucrando el mismo nivel aceptor. Si bien las principales impurezas y defectos donadores son Si_{Ga} y O_{N} , con energías de activación de 30 y 33 meV, respectivamente, la asignación de un centro aceptor en GaN sin dopar es controvertido debido a la conductividad tipo-n nativa del GaN. Sin embargo, algunos autores han considerado que el carbono sustitucional de nitrógeno (C_{N}) y las vacancias de galio (V_{Ga}) actúan como centros aceptores estables en el GaN [Glaser E. (2003)]. Aunque no descartamos que una baja cantidad de carbono pudiera haberse incorporado como contaminante en la red del GaN durante la síntesis de la muestra MU14, consideramos poco probable este evento ya que además de que ninguno de los precursores usados contiene este elemento, el sistema de síntesis operó en condiciones reduciendo el CO y CO_2 ambiental. Más aún, dado que los

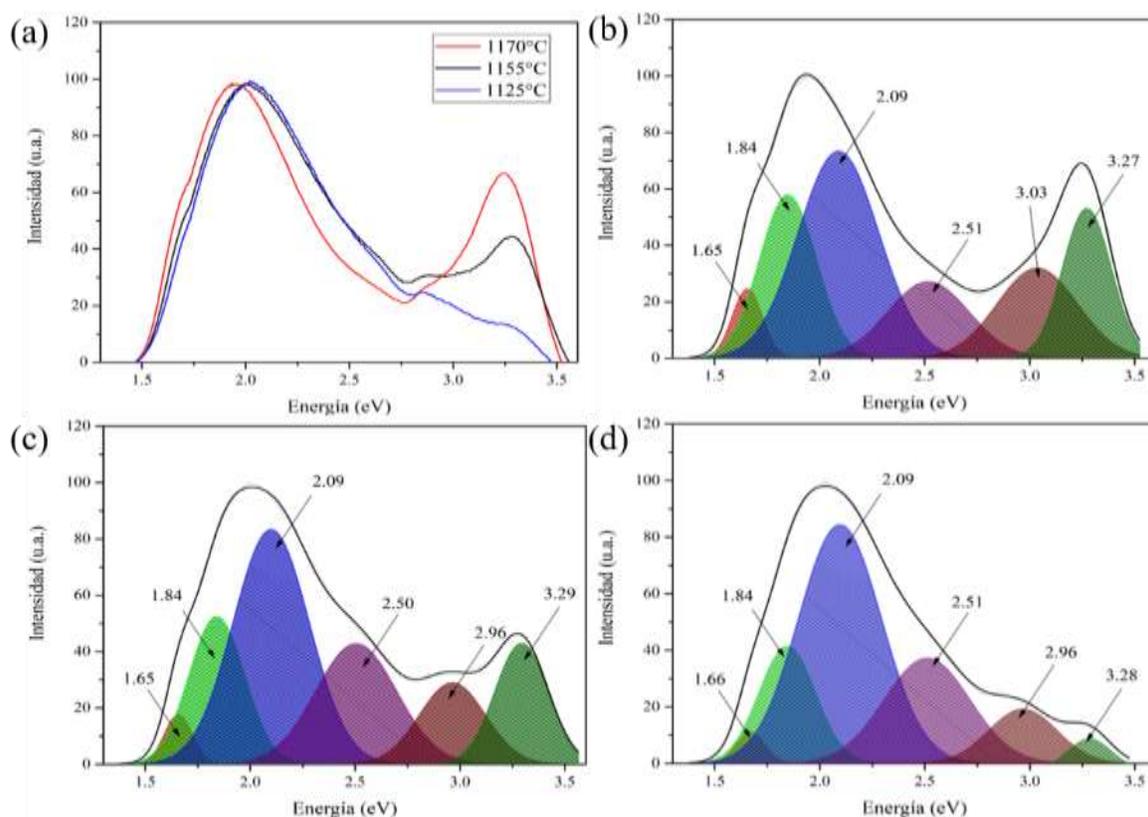


Figura 22. Espectros de CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN dopado con oxígeno. Crecimientos (b)1170, (c) 1155 y (d) 1125 °C.

espectros de CL revelan una disminución en la intensidad relativa de la banda de 3.28 eV conforme disminuye la temperatura, lo cual podría explicarse en términos de un decremento en la concentración de centros aceptores en las zonas A, B y C de la muestra, los resultados de EDS mostraron, sin embargo, que la relación Ga/N aumenta conforme disminuye la temperatura de síntesis. Esto sería contradictorio con asignar a las V_{Ga} como los centros aceptores responsables de la transición DAP centrada en 3.28 eV como reportan *Glaser et al.*

Por otro lado, la luminiscencia azul centrada en aproximadamente en 2.96 eV en el espectro de CL mostrado en la **Figura 22**, se ha atribuido transiciones entre niveles donadores (a bajas temperaturas), o entre la banda de conducción (a altas temperaturas) y niveles aceptores profundos con una energía de ionización de aproximadamente 0.34 a 0.40 eV [M. A. Reshchikov and Morcoc H. (2005)]. Los candidatos para tales aceptores profundos son complejos relacionados con V_{Ga} [M. A. Reshchikov and R. Y. Korotkov (2001)], en particular, a $V_{Ga}O_N$ y $V_{Ga}H_n$ [Yang H. *et al.* (2000)]. También se ha sugerido que estas transiciones se deben a la difusión de O e H en el GaN inducida por el haz de electrones y proponiendo que por un lado el oxígeno está involucrado como defecto responsable de la banda amarilla y por el otro que el hidrógeno está involucrado en la formación de la banda azul [Herrera M. *et al.* (1998)]. Por otro lado, la componente centrada en 2.51 eV, etiquetada como luminiscencia verde, ha sido atribuida a una transición directa entre la banda de conducción y un nivel aceptor profundo, presuntamente el complejo $V_{Ga}O_N$ [Reshchikov M. *et al.* (2005)]. Se ha reportado además la presencia de esta banda verde en GaN masivo, tales como películas de varias micras de espesor, registrando una anchura a media altura (FWHM) de 490 meV [M. A. Reshchikov and Morcoc H. (2005)]. En este trabajo de tesis reportamos un FWHM de 500 meV para esta componente.

La **Figura 22** también muestra que la emisión más predominante observada en los espectros de CL, fue la centrada en aproximadamente 2.09 eV para las tres zonas estudiadas, la cual es conocida en la literatura como la banda amarilla del GaN. Se ha propuesto que se debe a una transición entre la banda de conducción, o un nivel donante (O_N), y un nivel aceptor profundo (complejo $V_{Ga}O_N$). Esta banda es la más estudiada en la literatura, y se han hecho muchos intentos para explicar su origen. Experimentos de implantación de iones en GaN sugieren

que la emisión amarilla se deba a incorporación de impurezas [Pankove J. and Hutchby J. (1976)]. La tendencia de esta componente es de incrementar su intensidad conforme incrementa la cantidad de oxígeno en la red cristalina de GaN, generando con ello V_{Ga} , y posiblemente un incremento de centros donadores durante la sustitución del nitrógeno. Por otro lado, cabe señalar que, *Chang et. al.* han propuesto que irradiar con un haz de electrones afecta directamente el número o los estados de carga de los defectos profundos, presuntamente el complejo $V_{Ga}O_N$, relacionados con la luminiscencia amarilla en GaN [Chang Y. *et. al.* (2002)].

Otra banda presente en la muestra es la centrada en 1.85 eV (conocida como banda roja), comúnmente atribuida a transiciones entre la banda de conducción y un nivel creado por un defecto estructural, tal como fallas de apilamiento, las cuales, presentan la característica de inducir la formación de aceptores profundos, siendo los complejos $V_{Ga}O_N$ los mejores candidatos [M. A. Reshchikov *et. al.* (2002)]. Ahora bien, como muestra la **Tabla 2**, al reducir la temperatura de síntesis de la muestra MU14 se observó un incremento en el contenido de oxígeno, así como un decremento en la concentración de Ga entre las 3 zonas estudiadas. Esto es, la zona C mostró una mayor concentración de O y mayor deficiencia de Ga, que las zonas B y A; por lo que resulta muy probable que la zona C presente una mayor densidad de complejos $V_{Ga}O_N$ que las zonas B y A. Esto aunado a que las impurezas de O no pueden sustituir al Ga en la red cristalina, ya que se formarían defectos puntuales antisitio los cuales son energéticamente muy inestables. El hecho de que la componente centrada en 1.85 eV decrece conforme decreció la temperatura de síntesis en las zonas B y C, resulta contradictorio afirmar que esta banda se deba relacionar con la formación de complejos $V_{Ga}O_N$.

Nuestra propuesta es que esta banda roja de 1.85 eV probablemente esté relacionada con transiciones electrónicas entre niveles generados por la formación de defectos estructurales, o “trampas” electrónicas, durante el apilamiento de las placas hexagonales de GaN de esta muestra. Sin embargo, es necesario hacer más investigación al respecto.

4.1.6 Complemento a las propiedades ópticas por Fotoluminiscencia (PL)

Se realizó un estudio por PL para complementar la información obtenida por CL. Cabe destacar que aunque ambas técnicas brindan información sobre la luminiscencia del material,

el mecanismo de excitación de éste es diferente. En la **Figura 23 (a)** se observan los espectros de PL normalizados, observando la misma tendencia en el decaimiento de la intensidad relativa de la banda UV centrada en 3.27 eV con el decremento de la temperatura de síntesis.

En contraste, la banda amarilla (2.09 eV), mostró un incremento en su intensidad relativa con el decremento de la temperatura de síntesis, en correspondencia con lo observado por CL.

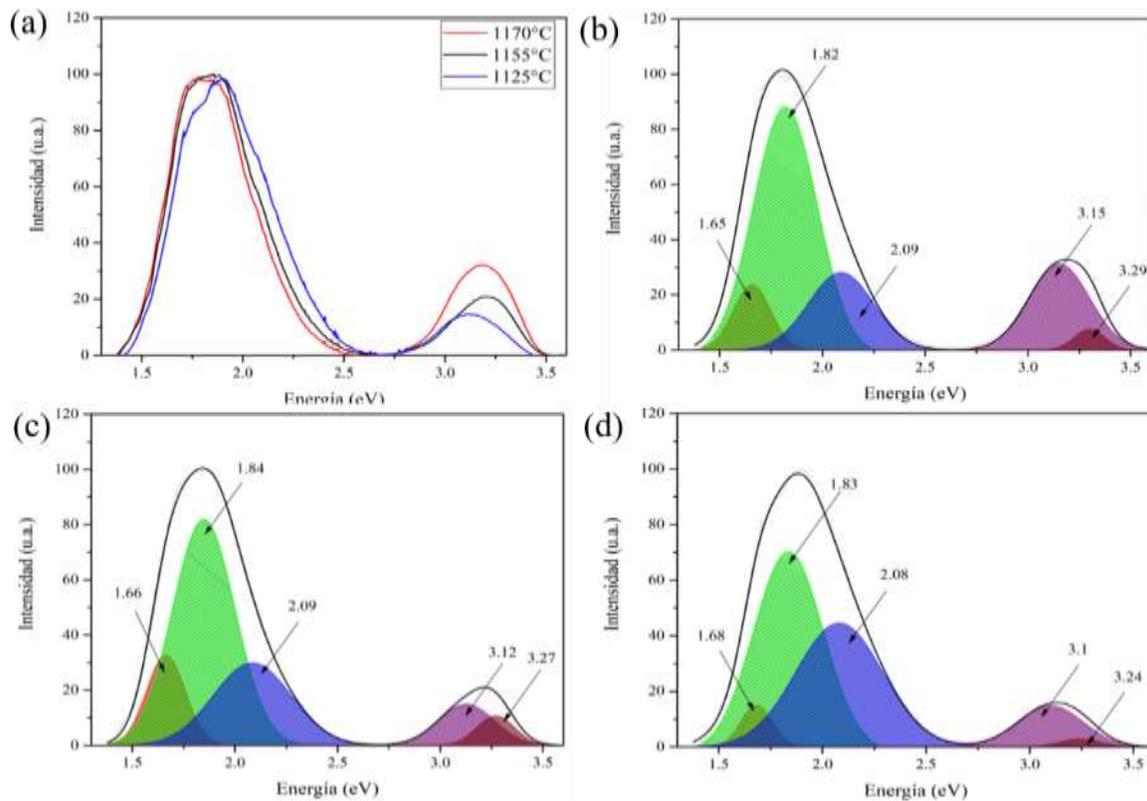


Figura 23. Espectros de PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: O. Crecimientos (b)1170, (c) 1155 y (d) 1125 °C.

Note en los espectros de PL la ausencia de la banda identificada por CL como luminiscencia verde, centrada en 2.51 eV (ver **Figura 23**), podría atribuirse a que esta banda en realidad es un defecto del bulto como lo han señalado diversos autores. Esto corresponde con nuestro estudio ya que la señal de PL es generada prácticamente de la superficie de los materiales.

En este trabajo hemos realizado además un estudio de PL reduciendo la temperatura de la muestra de 300 hasta 4 K, logrando con ello una alta resolución espectral. Este estudio nos permitió identificar las transiciones electrónicas donor-aceptor (ver **Figura 24**).

En la **Figura 24 (a)** se observa un aumento en la intensidad PL de las diferentes emisiones de la muestra conforme la temperatura incrementa de 4 a 144 K. Un fenómeno similar fue reportado por *Reshchikov y Korotkov* proponiendo que esto sucede debido a una redistribución de huecos que son liberados a partir de la disociación excitónica entre aceptores. En la **Figura 24 (a)** también se aprecia que a temperaturas mayores a los 144 K ocurre una atenuación en las intensidades de todas las emisiones presentes en el espectro. Lo anterior debido al escape de los huecos desde los aceptores hacia la banda de valencia [*Reshchikov M. and Korotkov Y. (2001)*].

Por otro lado, se observa que conforme aumenta la temperatura, las emisiones PL muestran un corrimiento energético hacia bajas energías (redshift). Esto se ha observado en materiales compensados y se debe a la liberación térmica de huecos de pares e-h de niveles aceptores cercanos sujetos a una fuerte interacción Coulombiana [*Reshchikov M. et. al. (1999)*].

El pico centrado en 3.446 eV se explica en la literatura como una transición debida a dos electrones satélite (TES, *two-electron satellite*) y cuyo pico es mostrado en el extremo derecho de la **Figura 24 (b)**. Una transición TES ocurre cuando un excitón unido a un donador neutro (D^0X) se recombina y deja al donador en un estado excitado. *Freitas Jr. et. al* propusieron varias líneas de transiciones TES entre 3.44 y 3.46 eV, asignando como donante neutro al O_N , específicamente para la emisión vista en 3.446 eV [*Freitas Jr. et. al. (2002)*]

Reshchikov et. al. han reportado la emisión centrada en 3.35-3.34 eV en crecimientos de GaN con alta densidad de defectos estructurales, asignando esta transición a excitones unidos a fallas de apilamiento y etiquetada como la emisión Y_4 [*Reshchikov M. et. al. (2003)*]. Además, en la **Figura 24 (b)** se observa su réplica fonónica LO (Y_4-LO) aproximadamente 104 meV de distancia energética, comparable con las distancias reportadas cercanas a 90 meV.

En la literatura se han reportado estudios detallados tratando de explicar las recombinaciones pares donor-aceptor poco profundas (*shallow DAP*) responsables de la banda UV (UVL)

[Dingle and Ilegems (1971)]. Las transiciones presentes en la **Figura 24 (b)** centradas en 3.252, 3.162 y 3.056 eV concuerdan correctamente con las reportadas por *Dingle and Ilegems*, quienes asignan los picos ubicados en 3.2571, 3.1672 y 3.0768 eV a la línea cero-fonónica (ZPL) y replicas fonónicas LO, respectivamente.

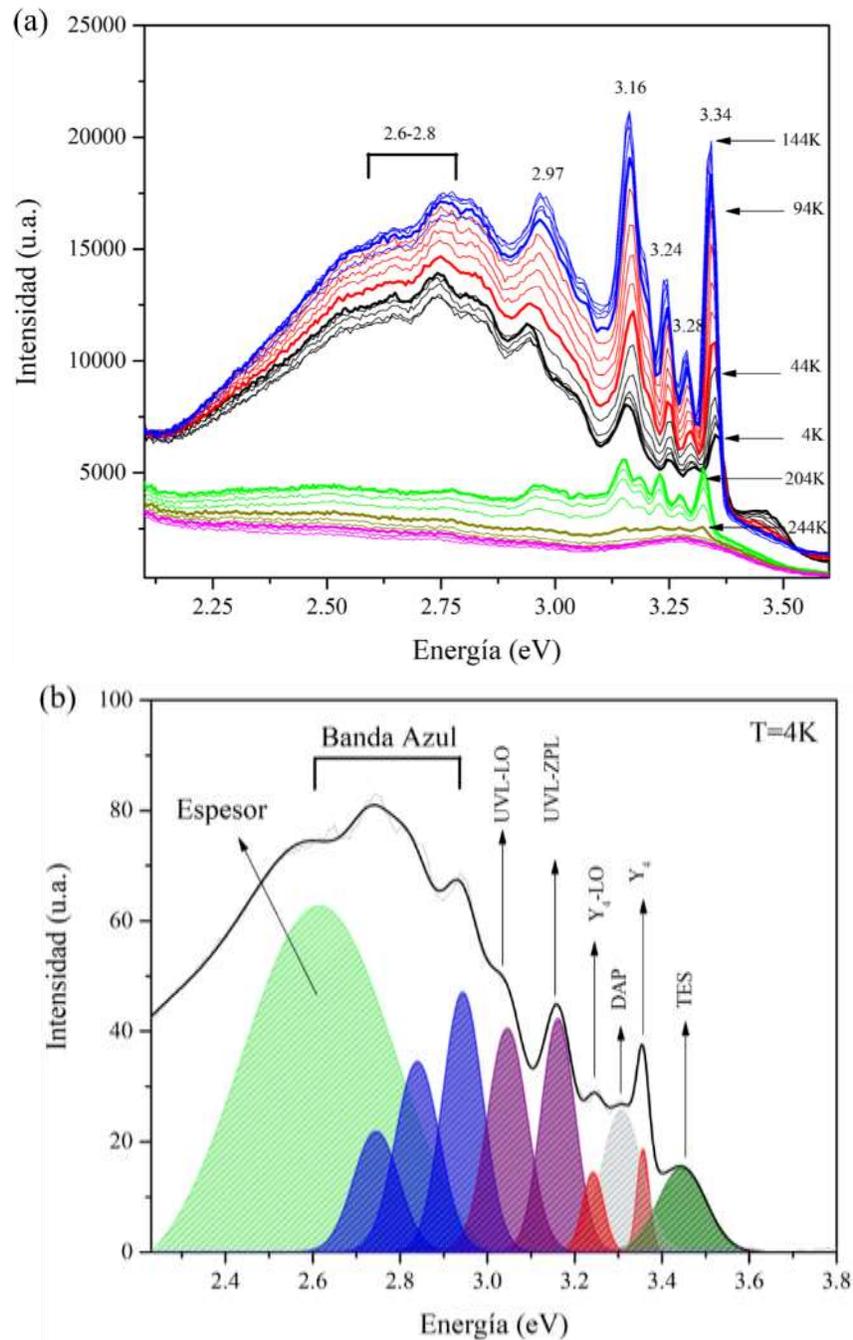


Figura 24. Espectros de fotoluminiscencia de la síntesis de GaN:O. (a) haciendo un barrido de 298K a 4K. (b) Deconvolución del espectro medido a 4 K.

Como se indicó antes, para la banda UVL se propone como donador poco profundo al defecto O_N , sin embargo, se propone que el mejor candidato que tiene un comportamiento del tipo aceptor es la V_{Ga} . Se sabe que este defecto nativo actúa como un centro compensador de carga eléctrica y creemos que esta correlacionado con el fenómeno de *redshift* energético explicado anteriormente.

4.1.7 Caracterización de los modos vibracionales por espectroscopia Raman

Se utilizó la técnica de espectroscopia Raman para obtener información de posibles efectos de compresión o relajación en la red debido a la incorporación de oxígeno en la red del GaN. Tres espectros Raman normalizados correspondientes de las tres zonas de crecimiento y medidas en el rango de $100-900\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente se puede observar en la **Figura 25**.

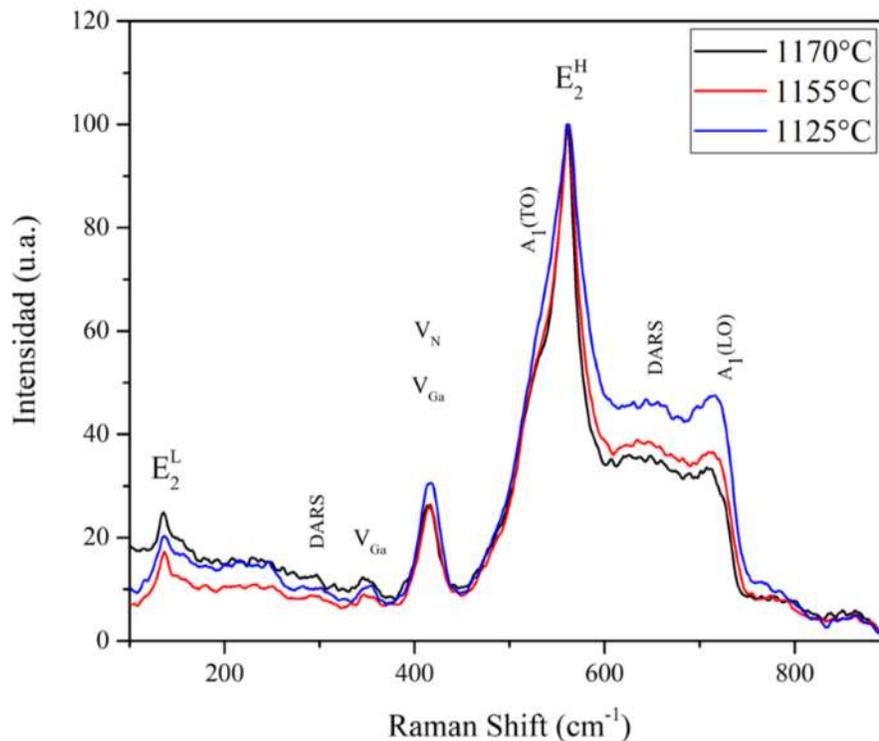


Figura 25. Espectros normalizados Raman de las tres zonas de crecimiento obtenidos de la muestra de GaN dopada con oxígeno.

En las tres zonas de crecimiento se aprecia con mayor intensidad dos modos vibracionales principales, centrados en 562 cm^{-1} [$E_2(\text{high})$] y en $\sim 715\text{ cm}^{-1}$ [$A_1(\text{LO})$]. En la estructura hexagonal del GaN libre de deformaciones, ambas frecuencias fonónicas ocurren en 734 cm^{-1}

¹ y 567.6 cm^{-1} para los modos A_1 (LO) y E_2 (high), respectivamente [Ebaid M. *et. al.* (2013)]. Se propone que el desplazamiento de las frecuencias en ambos procesos de primer orden se deba a la incorporación del oxígeno en la red cristalina del GaN. Cálculos teóricos demostraron que un corrimiento de la frecuencia en el modo A_1 (LO) significa que se genera tensión uniaxial a lo largo del eje-c de la *wurtzita*, mientras que un cambio en E_2 (high) se traduce en tensiones biaxiales a lo largo del plano-c en GaN [Chen W. *et. al.* (2013)].

En la **Tabla 8** se observan los modos principales observados en los espectros Raman de las regiones A, B y C. Claramente, se puede afirmar que existe una mayor deformación uniaxial a lo largo del eje-c, ya que vemos un mayor desplazamiento en la frecuencia del modo A_1 (LO). En cambio, los modos E_2 (high), A_1 (TO) y E_2 (low) no presentan cambios significativos con respecto a los valores del GaN libre de tensión reportados en la literatura. No obstante, el ligero cambio de frecuencia visto en el modo E_2 (high) pudiera deberse al proceso de enfriamiento de la muestra ya que este genera compresión en el plano-c del GaN.

Tabla 8. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en los crecimientos de GaN: O.

Modos Vibracionales	Posición reportada en GaN libre de estrés (cm^{-1})	Posición en GaN dopado con oxígeno (cm^{-1})		Desplazamiento (cm^{-1})
E_2^L	144.0	A	137	-6
		B	138	-7
		C	138	-7
A_1 (TO)	531.8	A	535	+3.2
		B	535	+3.2
		C	535	+3.2
E_2^H	568.0	A	562	-6
		B	562	-6
		C	562	-6
A_1 (LO)	734.0	A	713	-21
		B	714	-20
		C	718	-16

Dos señales centradas aproximadamente en 418 y 355 cm^{-1} se identifican como modos vibracionales locales (LVM, local vibrational modes). Los LVM se presentan en el material cuando una impureza sustituye un átomo de la red huésped más pesado que la misma,

induciendo una oscilación atómica dentro de un rango límite alrededor de la impureza. Además, defectos puntuales como las V_{Ga} producen “modos defecto” con picos bien definidos, característica de estos LVM [Harima H. (2002)]. Por lo general, en la literatura se atribuye a defectos del tipo V_N y V_{Ga} la presencia de estos LVM o modos defectos, reportando los picos en 420 y 360 cm^{-1} [Katsikini M. *et. al.* (2003)] En lo particular, se propone que las V_{Ga} sean responsables de ambos LVM's centrados en 418 y 355 cm^{-1} . Se aprecia que conforme disminuye la temperatura de síntesis, la intensidad del pico centrado en 418 cm^{-1} aumenta. Esto se pudiera explicar indirectamente por el incremento de la concentración de oxígeno en la zona crecida a 1125°C, lo cual genera una mayor cantidad de V_{Ga} .

Aunado a esto, es necesario explicar que en sistemas altamente desordenados pueden exhibir otro tipo de defecto llamado el modo de dispersión Raman activado por desorden (DARS, disorder-activated Raman scattering). Este tipo de modo ocurre como resultado del confinamiento de fonones a regiones pequeñas (típicamente menos de 100 nm) libres de defectos. Los DARS reflejan la densidad de estados fonónicas de la red del huésped y por lo general aparecen ensanchamientos de los espectros Raman. Se atribuyen las bandas anchas centradas aproximadamente en 300 y 650 cm^{-1} a DARS en concordancia con las frecuencias reportadas por *Harima*. Es posible que las decoraciones observadas en la zona de menor temperatura de síntesis, en realidad sean nanocristales que promuevan el confinamiento fonónico, y lo veamos traducido en picos más anchos y más intensos en el espectro de la zona C (1125°C) en la [Figura 25](#).

4.1.8 Identificación de las propiedades magnéticas por SQUID

Fue necesario realizar un análisis previo de la señal magnética del sustrato, para asegurarnos de que la aleación $Ni_{80}Cr_{20}$ no presenta ninguna señal ferromagnética en las medidas SQUID realizadas sobre los crecimientos de GaN:X (X=O, Fe, Cr, Mn). Además, la caracterización de la muestra de GaN dopada con oxígeno nos permitirá discernir con mejor detalle la influencia de los defectos inducidos por esta impureza no magnética en las propiedades magnéticas del material.

En todas las muestras se realizaron curvas de magnetización (M) aplicando un campo magnético externo (H) en el rango de ± 5 Teslas (T) a 298 y 5 K. La **Figura 26** muestra las curvas M - H obtenidas del sustrato $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Si}$ (100), presentando un comportamiento diamagnético a ambas temperaturas de medición.

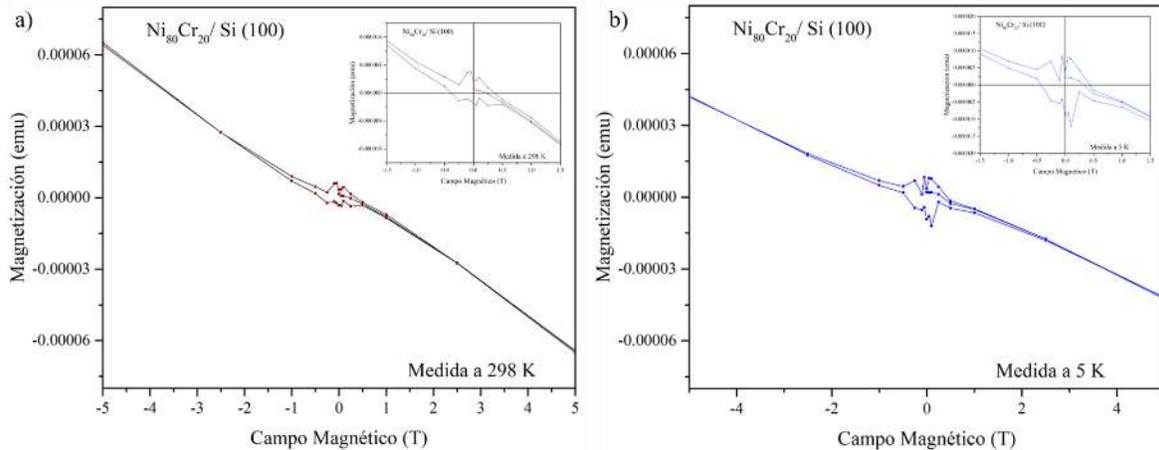


Figura 26. Curvas de $M(\text{emu})$ vs. $H(\text{T})$ del sustrato adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.

Por otro lado, en la **Figura 27(a)** se observa claramente que la señal magnética de sustrato se superpone dominando el comportamiento diamagnético a temperatura ambiente. Sin embargo, en la **Figura 27 (b)** a 5K se logra observar una histéresis ferromagnética en el rango de ± 0.25 T. Se encontró que el valor de la magnetización de saturación (M_s) fue de 9.88×10^{-6} emu. Además, los valores de la magnetización remanente o remanencia (M_{rs}) y la coercitividad (H_c) fueron de 3.27×10^{-6} emu y 0.014 T, respectivamente.

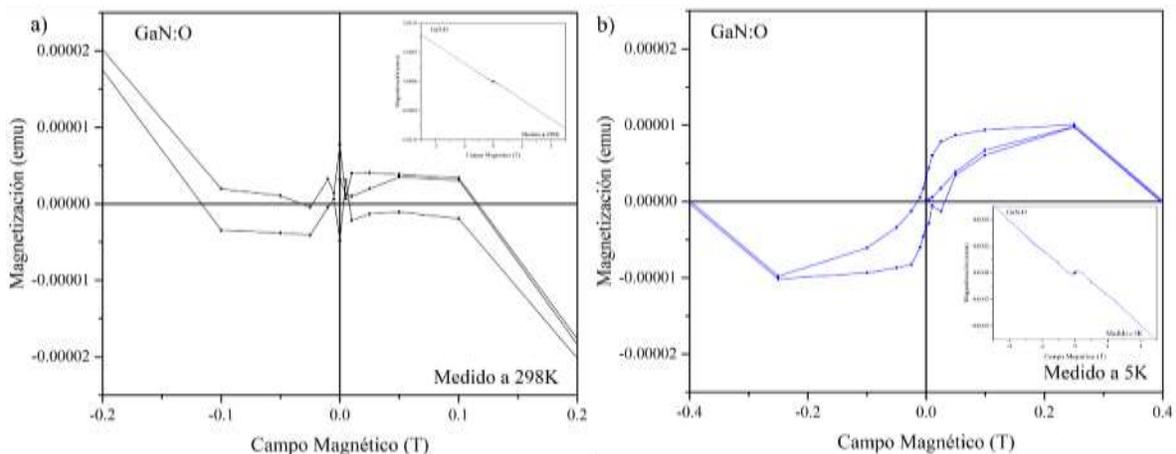


Figura 27. Curvas de $M(\text{emu})$ vs. $H(\text{T})$ de la muestra de GaN:O adquiridas a condiciones de (a) 298K y (b) 5K.

Roul et. al. crecieron películas epitaxiales de GaN sobre zafiro obteniendo una señal ferromagnética a temperatura ambiente. Estos autores sugieren que el ferromagnetismo es inducido por V_{Ga} explicando que la polarización de electrones no apareados asociados con nitrógeno ($N=1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) alrededor de la vacante de Ga da lugar al momento magnético local inducido y estos momentos magnéticos inducidos interactúan cooperativamente para exhibir el ferromagnetismo [Roul B. *et. al.* (2011)].

4.2 Caracterización de micro-nanoestructuras de GaN:Fe (MD45)

La **Tabla 9** muestra las condiciones de síntesis de la muestra de GaN dopada con hierro. El sustrato tiene las mismas dimensiones que la muestras de GaN dopada con oxígeno, por ella también se analizaron tres zonas en la misma, debido a que el arreglo experimental del sistema de síntesis generaba un gradiente de temperatura.

Tabla 9. Parámetros utilizados para el crecimiento de GaN dopado con Fe por Evaporación Térmica.

Muestra	Tipo de sustrato	Corriente aplicada	Precursores utilizados	Flujo de NH ₃	Presión de trabajo	Temperatura de síntesis
MD45 (A)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN+ Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1155°C
MD45 (B)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN+ Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1135°C
MD45 (C)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9 A	GaN+ Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1105°C

4.2.1 Análisis de la estructura cristalina mediante XRD

En la **Figura 28** se aprecia el difractograma de la muestra de GaN dopada con Fe, confirmando que la muestra tiene una estructura hexagonal característica del GaN. Además, igual que en la muestra dopada con oxígeno, observamos que los planos de difracción están ligeramente recorridos hacia valores menores de 2θ en comparación con la referencia #01-076-0703.

En la **Tabla 10** se muestra la cuantificación de los corrimientos de cada plano, para después poder hacer un modelado y así establecer si existe un fenómeno de relajación o de compresión en los parámetros de red. Se podría explicar esto con la incorporación de oxígeno, hierro u otras especies. Por otra parte, no se observa ninguna fase secundaria de Ga₂O₃ o de GaN en su fase cúbica, sin embargo, dos picos de difracción bien definidos (marcados con asteriscos) se atribuyen a la señal del sustrato de silicio.

Tabla 10. Desplazamiento calculado para los principales planos cristalinos de la muestra de GaN dopada con hierro (MD45).

Plano	(001)	(002)	(101)	(102)	(103)
Desplaz. (2θ)	+0.22	+0.18	+0.24	+0.14	+0.14

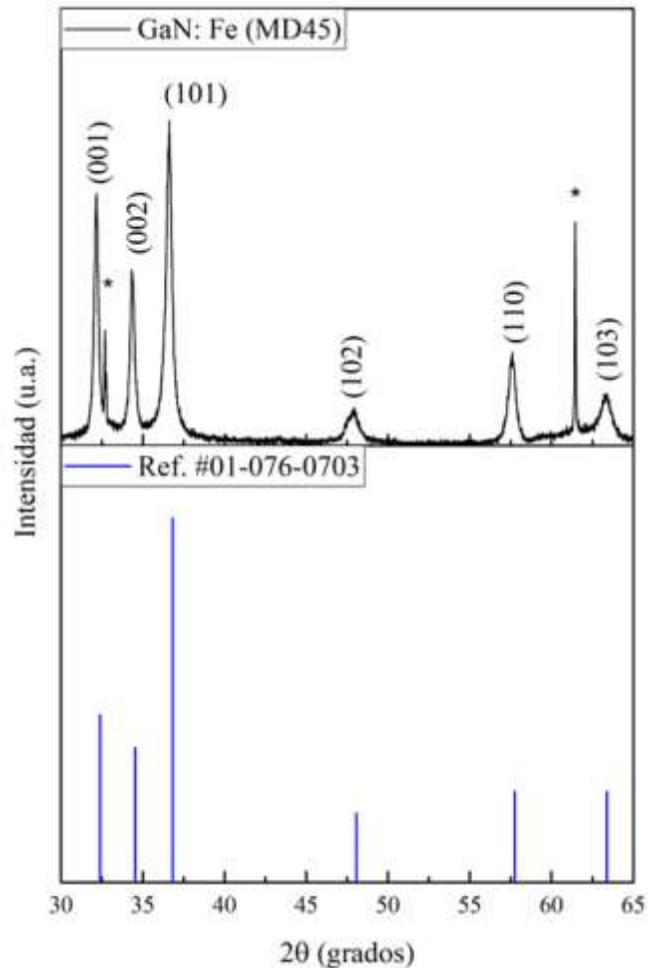


Figura 28. Difractograma de la muestra de GaN dopado con Fe obtenido mediante XRD.

4.2.2 Cuantificación de la composición elemental mediante EDS

Se realizó un estudio cuantitativo del porcentaje atómico en bulto de las especies presentes en las zonas A, B y C de la muestra con microestructuras de GaN:Fe sintetizadas a las temperaturas indicadas en la **Tabla 11**. Estos resultados revelan la presencia de hierro en muy bajas concentraciones. Sin embargo, también se detectó la presencia de oxígeno, aunque en menor proporción que la muestra anterior.

La relación atómica Ga/N mayor a la unidad en las tres zonas analizadas indica que la muestra es deficiente en galio, sugiriendo con ello la presencia de defectos tipo vacancias de nitrógeno (V_N) en la muestra. Cabe mencionar que la muestra estuvo situada en una zona alejada de la fuente de amoníaco, por lo que su crecimiento no ocurrió en condiciones ricas en nitrógeno.

Tabla 11. Cuantificación de la composición elemental de la muestra de GaN dopada con Fe.

Elemento	Porcentaje atómico (% atóm.)		
Temperatura de síntesis (°C)	1155	1135	1105
Galio, incertidumbre ± 0.7 % atóm.	48.93	48.15	47.82
Nitrógeno, incertidumbre ± 0.4 % atóm.	42.66	43.65	43.61
Oxígeno, incertidumbre ± 0.3 % atóm.	8.22	8.06	8.46
Hierro, incertidumbre ± 0.01 % atóm.	0.19	0.14	0.11
Relación atómica Ga/N	1.1469	1.1030	1.0965

Así mismo, dado que un alto contenido de oxígeno en el GaN, como el observado por EDS, promueve la creación de defectos del tipo oxígeno sustitucional de nitrógeno (O_N), se espera por tanto la formación de vacantes de galio (V_{Ga}) ya que por efectos de compensación de carga eléctrica en la red cristalina de GaN cada tres defectos de O_N genera un defecto tipo V_{Ga} .

Debido a la ausencia de fases cristalina de óxidos de hierro, o algún otro compuesto de hierro, las mediciones de XRD sugieren que el Fe se incorporó en la red del GaN de forma sustitucional con el galio (Fe_{Ga}) debido a la naturaleza del tipo catión.

4.2.3 Estudio superficial mediante XPS

Se obtuvieron espectros de XPS de la muestra de GaN:Fe para realizar una comparación entre la información obtenida del bulto (EDS) y la analizada en la superficie (XPS). Para ello, se realizó una calibración del espectro de XPS utilizando la ventana de alta resolución de la señal del carbono 1s y tomando como referencia la energía de enlace carbono-carbono (C-C) centrada en 284.5 eV. El espectro se re-ajustó -0.3 eV señalando que esta muestra es menos resistiva que la muestra de GaN dopada con oxígeno. En las **Figuras 29-33** se muestran las ventanas de alta resolución para las señales del C 1s, O 1s y N 1s, Ga 3d y Fe 2p^{3/2},

respectivamente. La deconvolución de cada espectro arrojó información para la cuantificación de las componentes y el cálculo de la relación atómica Ga/N a partir de las señales de N 1s y Ga 3d (ver [Tabla 15](#)).

En la [Figura 29](#) se muestran las componentes encontradas para la señal del C 1s son muy similares a las reportadas para la muestra de GaN dopado con oxígeno, variando por muy poco en la concentración de la señal centrada en 284.5 eV (ver [Tabla 12](#)).

Tabla 12. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		C-C, C-H (% Área)	Alcoholes (% Área)	Cetonas (% Área)	Ésteres (% Área)
Carbono 1s	1155°C (A)	67.64	17.96	5.44	8.95
	1135°C (B)	71.95	16.60	4.16	7.29
	1105°C (C)	66.91	20.44	4.22	8.44

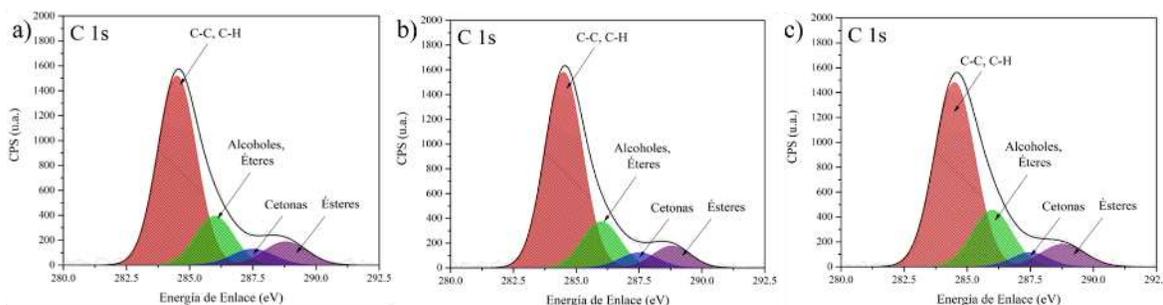
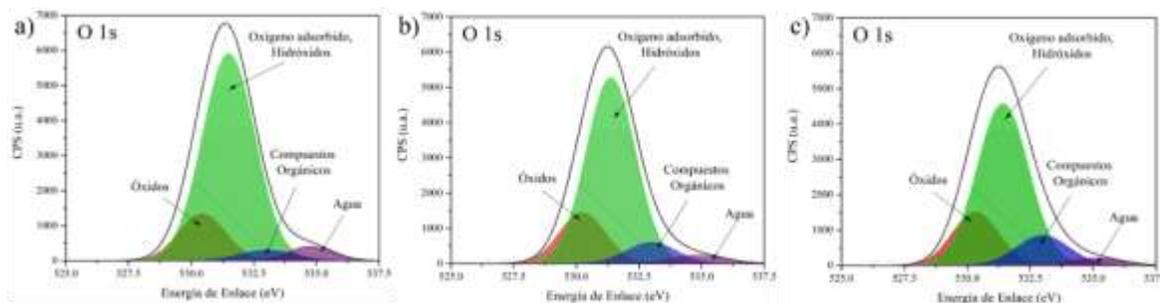


Figura 29. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a) 1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.

Analizando la ventana de alta resolución del O 1s, en la [Figura 30](#) observamos que la señal atribuida a compuestos orgánicos centrada en 533 eV se encuentra en mayor proporción con respecto a la muestra anterior. Con respecto a la componente de óxidos, el candidato más plausible sigue siendo la capa pasivadora de Ga₂O₃ nativo. Sin embargo, a pesar de que no hayamos encontrado ninguna fase de óxido de hierro mediante DRX, no podemos descartar la presencia de este compuesto en su forma no estequiométrica.

Tabla 13. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Óxidos (% Área)	Oxígeno Ad. (% Área)	C.O. (% Área)	H ₂ O (% Área)
Oxígeno 1s	1155°C	20.19	66.24	8.41	5.15
	1135°C	22.70	62.46	11.47	3.37
	1105°C	24.32	57.62	15.24	2.93

**Figura 30.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.

En la ventana de alta resolución del N 1s (ver **Figura 31**) nuevamente, se observa una señal predominante centrada en 397.2 eV, atribuida al enlace N-Ga, que traslapa con, dos bandas centradas en 395.74 y 392.41 eV y que corresponden al pico Auger Ga LMM. En estas mediciones no se encontró un cambio significativo en la componente atribuida al ion amino NH₂, con energía de enlace de ~400 eV, posiblemente generado por la deshidrogenación del gas amoníaco (NH₃). Sin embargo, no se puede descartar la formación de un oxinitruro cuya señal se esté traslapando con la señal del NH₂ como se ha reportado en la literatura (Zhang L. et al. (2017)].

Tabla 14. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		N-Ga (% Área)	NH ₂ (% Área)	NH ₃ (% Área)	Ga LMM (% Área)
Nitrógeno 1s	1155°C (A)	73.57	17.48	8.94	0
	1135°C (B)	71.72	19.72	8.56	0
	1105°C (C)	64.16	27.54	8.30	0

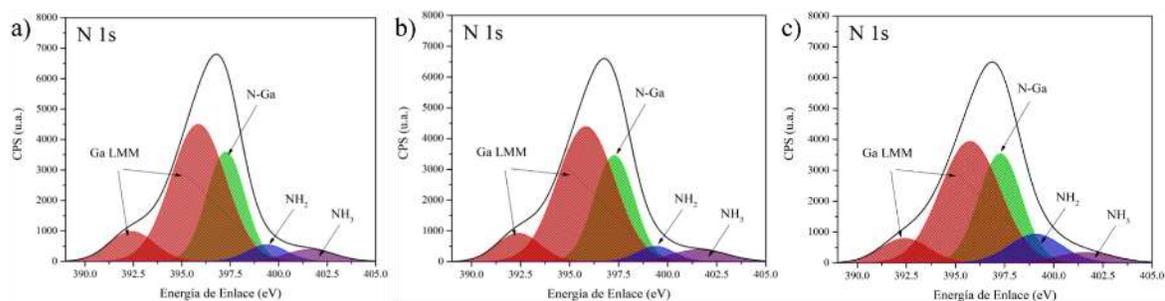


Figura 31. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a) 1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.

En la **Figura 32** se muestran los espectros del Ga 3d, y presentan una componente identificada como óxido, centrada en 20.5 eV. Al igual que en la señal de O 1s, esto confirma que esta componente puede ser atribuida al óxido de galio nativo. La componente principal se ubica en 19.7 eV atribuida al enlace Ga-N. Se observan dos componentes con picos centrados en 16.9 y 22.4 eV etiquetadas como galio metálico y la señal de O 2s que se traslapa con la señal 3d del Ga.

A su vez, en la **Tabla 15** se cuantificó la relación Ga/N (relativa a las componentes identificadas de ambas ventanas de alta resolución). La cuantificación de esta relación atómica realizada por XPS nos indica que en la superficie se podrían estar generando defectos del tipo V_{Ga} , mientras que en el bulbo se estén creando defectos del tipo V_N o defectos del tipo sustitucional (O_N).

Tabla 15. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Ga-N (% Área)	Ga metal (% Área)	Óxido nativo (% Área)	O 2s (% Área)
Galio 3d	1155°C (A)	51.31	1.11	32.47	15.11
	1135°C (B)	46.05	1.03	34.57	18.35
	1105°C (C)	42.20	1.05	35.34	21.42
Temperatura de Síntesis		1155°C	1135°C	1105°C	
Relación atómica Ga/N		0.6974	0.6420	0.6577	XPS
Relación atómica Ga/N		1.1469	1.1030	1.0965	EDS

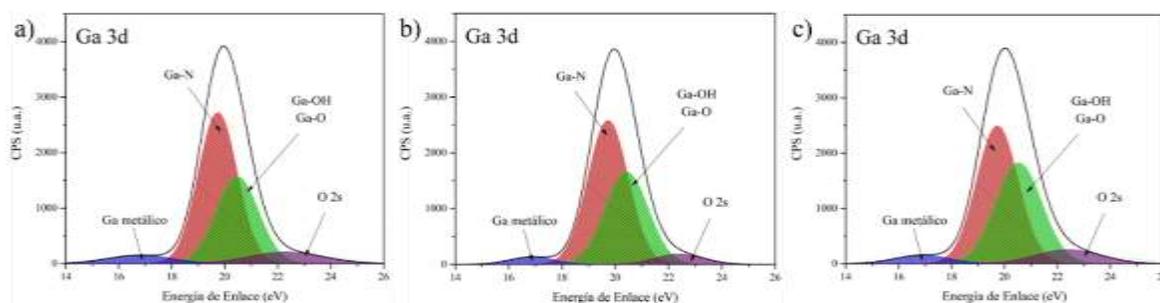


Figura 32. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.

Se logró detectar una tenue señal atribuida al Fe confirmando así su presencia tanto en bulto como en la superficie de la muestra. La deconvolución de la ventana de alta resolución del orbital $2p_{3/2}$ nos indica la presencia de tres especies del hierro (ver **Figura 33**). La especie metálica centrada en 706.96 eV, las especies del Fe^{+2} ubicadas en el intervalo de 707.5-709.5 eV y las especies del Fe^{+3} localizadas en el rango de 710-714 eV. La identificación de estas especies nos ha permitido darnos una idea sobre el tipo de magnetismo que se espera observar en esta muestra. Debemos recordar que conforme aumenta la energía de enlace, también aumenta el estado de oxidación de la especie en cuestión.

Además, en la **Tabla 16**, los resultados de la cuantificación sugieren que una parte del Fe(II) del reactivo se mantiene en su mismo estado de oxidación, mientras que aproximadamente el 60% del hierro detectado se encuentra como Fe^{+3} , posiblemente por el alto contenido de oxígeno presente durante la síntesis.

Tabla 16. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Fe $2p_{3/2}$.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Hierro (0) (% Área)	Hierro (II) (% Área)	Hierro (III) (% Área)	Fe $2p_{1/2}$ (% Área)
Hierro $2p_{3/2}$	1155°C (A)	5.87	26.34	63.48	4.30
	1135°C (B)	6.58	27.17	58.63	7.62
	1105°C (C)	9.42	29.62	57.42	3.38

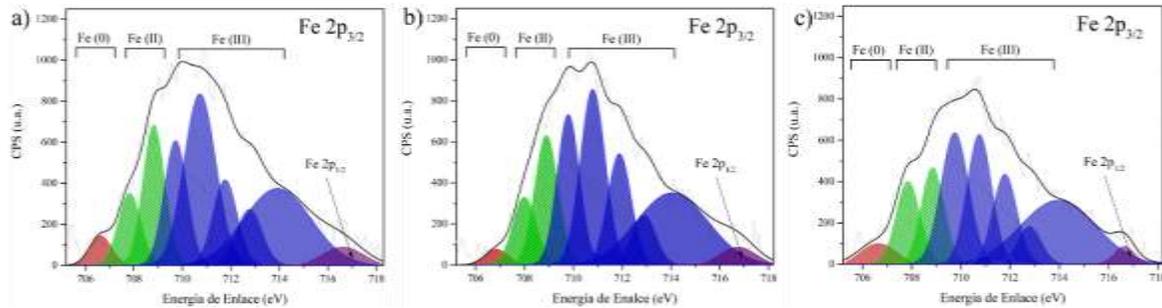


Figura 33. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Fe $2p_{3/2}$. Crecimientos (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105 °C.

4.2.4 Caracterización morfológica por SEM

Se tomaron imágenes de electrones secundarios a bajos aumentos para identificar el tipo de estructura de los crecimientos de la muestra de GaN dopada con Fe (ver **Figura 34**). Sin embargo, las micrografías mostraron microestructuras irregulares de las cuales emergen micro-nanovarillas muy bien definidas únicamente en las zonas A y B. En cambio, la zona C solo presenta microestructuras irregulares con cierta geometría triangular, posiblemente debido al plano basal del GaN. Esto sugiere que las altas temperatura del crecimiento en las dos zonas más cercanas al horno (zona A y B) promueve la coalescencia de las caras triangulares y promoviendo la formación de las micro-nanovarillas [ver **Figura 34 (a-b)**].

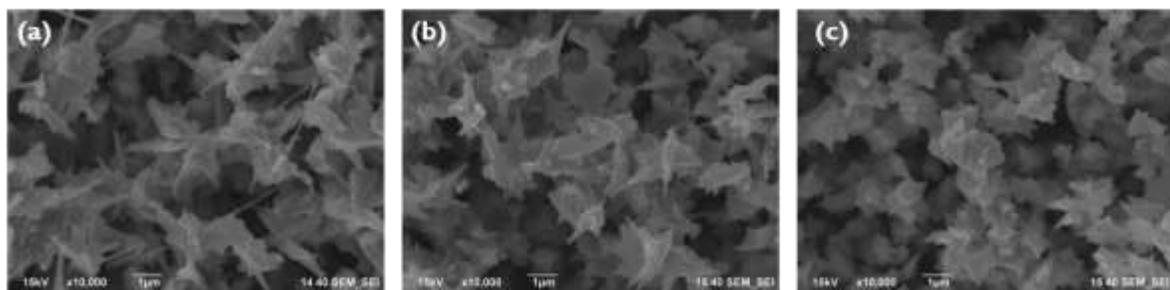


Figura 34. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN: Fe sintetizadas a: (a)1155, (b) 1135 y (c) 1105°C.

4.2.5 Identificación de los defectos puntuales mediante CL

Se tomaron espectros de CL para las tres zonas de la muestra dopada con Fe, presentando las mismas emisiones que en la muestra de GaN dopada con oxígeno. La **Figura 35** muestra los espectros normalizados y sus respectivas deconvoluciones, asignando las primeras dos

componentes centradas en 1.85 y 2.1 eV a la luminiscencia roja y amarilla, respectivamente. Como se mencionó antes, la luminiscencia roja se atribuye a una transición entre la banda de conducción y un nivel aceptor profundo del tipo complejo $V_{Ga}O_N$ atrapadas en defectos estructurales. La cuantificación de la relación atómica Ga/N calculada por XPS sugiere la presencia de V_{Ga} . Además, la alta concentración de oxígeno detectada por EDS está relacionada directamente con la generación de V_{Ga} en el bulbo. Por otro lado, las micrografías de SEM indican que el crecimiento de las estructuras no fue organizando y posiblemente se promovió la creación de una gran densidad de defectos estructurales presentes.

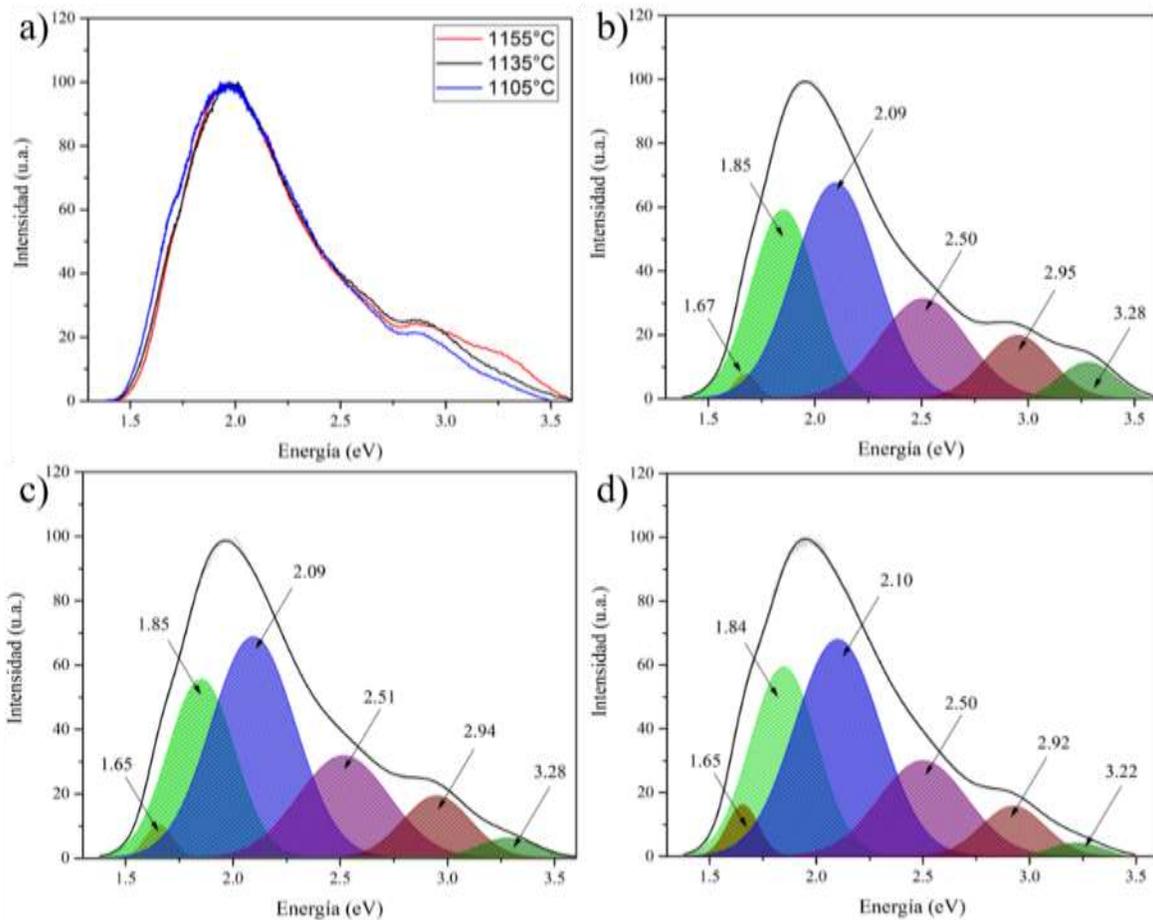


Figura 35. Espectros de CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: Fe. Crecimientos (b)1155, (c) 1135 y (d) 1105 °C.

La **Figura 35** además muestra que la emisión predominante fue nuevamente la banda amarilla, en analogía con la muestra de GaN:O (ver **Figura 22**), la cual se considera una transición entre un nivel donante y un nivel aceptor profundo. Sin embargo, es complicado

identificar con exactitud el tipo de defecto que esté causando esta emisión. Se propone que el candidato donador sea el O_N , mientras que los aceptores profundos sean del tipo Fe_{Ga} además del complejo $V_{Ga}-O_N$. Esto último como consecuencia de la alta concentración de oxígeno destacada en las 3 zonas de la muestra (8% atóm.), lo cual favorece la formación del complejo $V_{Ga}-O_N$. Por otro lado, se ha reportado que el Fe tiene un comportamiento compensativo en GaN, lo cual pudiera generar niveles aceptores profundos en la estructura de bandas del GaN [Witte H. *et. al.* (2004)].

Los espectros de CL revelan además que las bandas azules y verdes se mantienen en la misma proporción en las tres zonas. Se propone que la primera se debe a la presencia de un complejo del tipo $V_{Ga}-H_n$ inducido por las especies del precursor y por el haz de electrones [Van de Walle C. (1997)]. La presencia de la banda verde se ha reportado acompañada de la banda amarilla, ya que ambas aparentemente son inducidas por el mismo defecto aceptor tipo $V_{Ga}O_N$. Sin embargo, la banda verde del GaN ha sido asignada por algunos autores a una transición directa entre la banda de conducción, a diferencia de la banda amarilla que se ha propuesto como una transición tipo donador-aceptor [Reshchikov M. and Morcoc H. (2005)]. No obstante, no se puede descartar que esta emisión en realidad este relacionada con un defecto de bulto, presuntamente debido al espesor de varias micras del crecimiento.

En la **Figura 35** se observa, por otro lado, una disminución relativa en la intensidad de la banda UV (3.25 eV) conforme disminuye la temperatura de síntesis, atribuida posiblemente al incremento de la concentración de nitrógeno. Este ambiente rico en nitrógeno en la zona C entorpece la formación de defectos del tipo O_N .

4.2.6 Estudio de las propiedades ópticas por PL

Debemos recordar que un estudio óptico realizado tanto por PL como CL es muy importante para identificar distintos tipos de defectos que estén presentes en el material. Además, al momento de incorporar las impurezas magnéticas podemos identificar que defectos se forman, para estudiar el papel que juegan en la generación de FM en la red del GaN.

En la **Figura 36 (a)** podemos observar los espectros de PL de las tres zonas de crecimiento, revelando un *redshift* y un decaimiento de intensidad en la banda UV (3.17-3.22 eV). Se había propuesto conforme nos trasladamos a una zona de menor temperatura de síntesis la

cantidad de nitrógeno presente en el ambiente aumenta, es decir, la relación Ga/N disminuye, afectando la cantidad de defectos del tipo O_N . Sin embargo, como se reduce la concentración atómica de Fe de la zona A a la C, también lo hacen los posibles estados aceptores que estaría introduciendo esta impureza. Como se mencionó antes, Witte et. al. reportaron que el Fe tiene un carácter compensador en GaN, por su comportamiento del tipo aceptor.

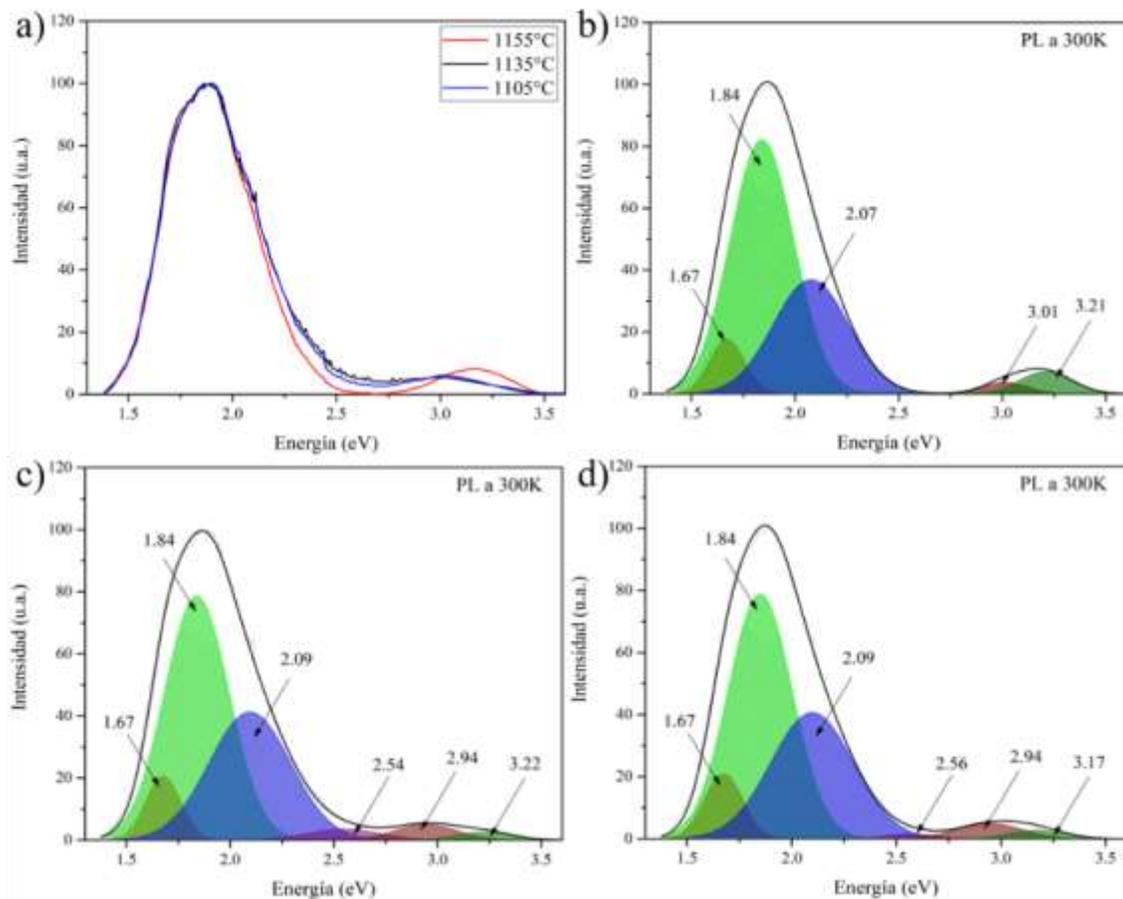


Figura 36. Espectros de PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN: Fe. Crecimientos (b)1155, (c) 1135 y (d) 1105 °C.

Por otro lado, en el espectro de la zona con mayor concentración de Fe observamos una banda centrada en 3.01 eV [ver **Figura 36 (b)**]. Heitz et. al. propusieron que un fenómeno de transferencia de carga entre el Fe^{+2} y el Fe^{+3} induce un nivel aceptor profundo situado encima de la banda de valencia 3.17 eV (± 0.10 eV) [Heitz R. et. al. (1997)]. Conforme se hace un análisis a zonas de menor temperatura de síntesis, esta banda regresa a estar centrada en 2.94 eV, como en la muestra dopada con oxígeno. Se había explicado que la naturaleza de esta

banda azul radica en transiciones entre la banda de conducción y un nivel aceptor con energías de ionización entre 300 y 400 meV, valores acordes a los asignados experimentalmente por Heitz *et. al.* quienes reportando energías de enlace para el complejo electrón-hueco etiquetándolo como “Fe⁺³, e, h” de 280±100 meV.

En lo que respecta a la luminiscencia amarilla, se propone como donador poco profundo al defecto O_N y a los promotores de estados aceptores al complejo V_{Ga}O_N y Fe^{+3/+2}. De nuevo, se propone que el incremento de la intensidad relativa de la banda amarilla se atribuye a la irradiación del haz de electrones. En este caso, se piensa que los electrones del haz afectan directamente los estados de carga de los defectos del tipo complejo V_{Ga}O_N y Fe^{+3/+2}.

No se observa un cambio significativo en la intensidad relativa de la banda centrada en 1.84 eV, sugiriendo una densidad homogénea de los defectos estructurales relacionados con esta emisión en las tres zonas de crecimiento.

4.2.7 Caracterización de los modos principales mediante Raman

La **Figura 37** muestra los espectros Raman normalizados de la muestra de GaN dopada con hierro. Se identificaron los modos principales E₂ (high) y A₁ (LO) centrados en 565 y 720 cm⁻¹, respectivamente (ver **Tabla 17**). El cambio en la frecuencia del modo vibracional A₁ (LO) sugiere deformación a lo largo del eje-c de crecimiento debido tanto a la incorporación de impurezas como oxígeno y hierro, así como al proceso de enfriamiento.

Se puede observar además un ensanchamiento de los picos de los espectros Raman, característica de sistemas con alto desorden. Aunado a esto, asignamos los picos centrados en 300 y 650 cm⁻¹ a DARS. Se propone que el incremento de estas señales en la zona C, se deba al crecimiento de cristales a una temperatura menor que las zonas A y B. Esta idea es plausible tomando en cuenta que las micrografías de SEM apuntan que a menores temperatura de crecimiento se forman estructuras menos definidas e irregulares. En cambio, a mayores temperaturas de síntesis, tienden a formarse estructuras alargadas y homogéneas.

Dos LVM's centrados en 355 y 420 cm⁻¹ se atribuyen a V_{Ga} y V_N. En contraste con la muestra dopada con oxígeno, estos LVM están más definidos y cuentan con una mayor intensidad. Se hace hincapié en que, conforme disminuye la temperatura de síntesis también se reduce la relación de GaN y aumenta la concentración de oxígeno, promoviendo la creación de V_{Ga},

dos procesos que pudieran explicar el aumento de las intensidades relativas de las señales de los LVM's y las DARS.

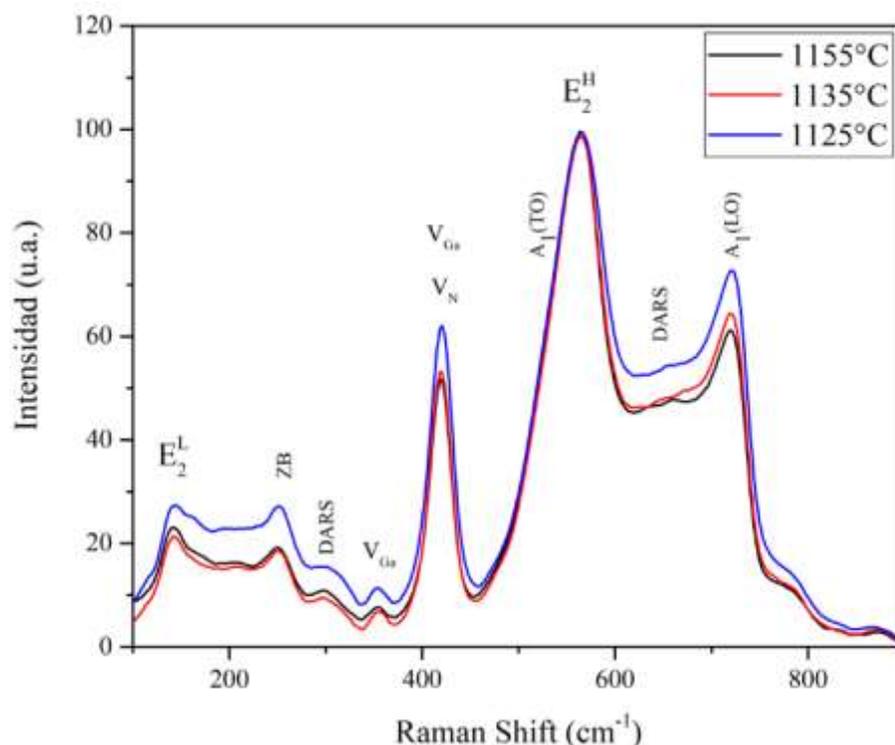


Figura 37. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN dopadas con hierro.

Estudios previos establecen que el desorden superficial debido al tamaño finito de los cristalitas de GaN promueven el ensanchamiento de los picos, así como la aparición de nuevos modos Raman distintos a los principales. De acuerdo con esto, Xu *et. al.* predijeron que reduciendo el tamaño de micro-placas de GaN a la escala nanométrica e incrementando el desorden en estos sistemas, era razonable esperar que modos adicionales aparezcan a frecuencias correspondientes a grandes densidades de estados producidos por fonones de frontera de zona (ZB, *zone-boundary phonon*) [Xu F. *et. al.* (2004)]. En este trabajo se reporta un pico centrado en $\sim 252 \text{ cm}^{-1}$, valor muy cercano a 254 cm^{-1} reportado por Xu *et. al.* para GaN monocristalino atribuido a fonones ZB activados por desorden superficial y al tamaño finito de los cristalitas que lo constituyen.

Tabla 17. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN: Fe.

Modos Vibracionales	Posición reportada en GaN libre de estrés (cm^{-1})	Posición en GaN dopado con Fe (cm^{-1})		Desplaz. (cm^{-1})
		A	B	
E_2^L	144.0	A	144	0
		B	144	0
		C	144	0
A_1 (TO)	531.8	A	535	+3.2
		B	535	+3.2
		C	535	+3.2
E_2^H	568.0	A	565	-3
		B	565	-3
		C	565	-3
A_1 (LO)	734.0	A	720	-14
		B	720	-14
		C	721	-13

4.2.8 Análisis de las propiedades magnéticas por SQUID

Las medidas SQUID realizadas para la muestra de GaN: Fe fueron de suma importancia para identificar si incorporando una baja concentración de estas impurezas magnéticas resultaba suficiente para crear un comportamiento ferromagnético en la muestra. La **Figura 38** muestra las curvas M-H realizadas a 298 y 5K.

Se aprecian claramente curvas de histéresis ferromagnéticas con un ligero comportamiento de pseudo-monodominio (PSD, pseudo-single domain) en las mediciones realizadas a 298 y 5 K con valores M_s de 4.50×10^{-5} y 7.45×10^{-5} emu, respectivamente. *Stacey* acuñó el término PSD para describir un estado magnético de transición entre los estados de monodominio estable (SD) y multidominio (MD). Las partículas SD están magnetizadas uniformemente y bajo ciertas condiciones de estabilidad pueden retener un registro del campo magnético con el que fueron magnetizados durante largos periodos de tiempo [Néel (1955)]. Sin embargo, un estado SD estable solo ocurre en un rango reducido de tamaños de partículas en magnetita

(~ 20-75 nm para partículas equivalentes a temperatura ambiente). En este caso, por imágenes de electrones secundarios, observamos nanovarillas que cumplen los límites para generar SD estables. Además, gracias a Raman sabemos indirectamente que tenemos nanoestructuras al observar el modo vibracional centrado en 252 cm^{-1} .

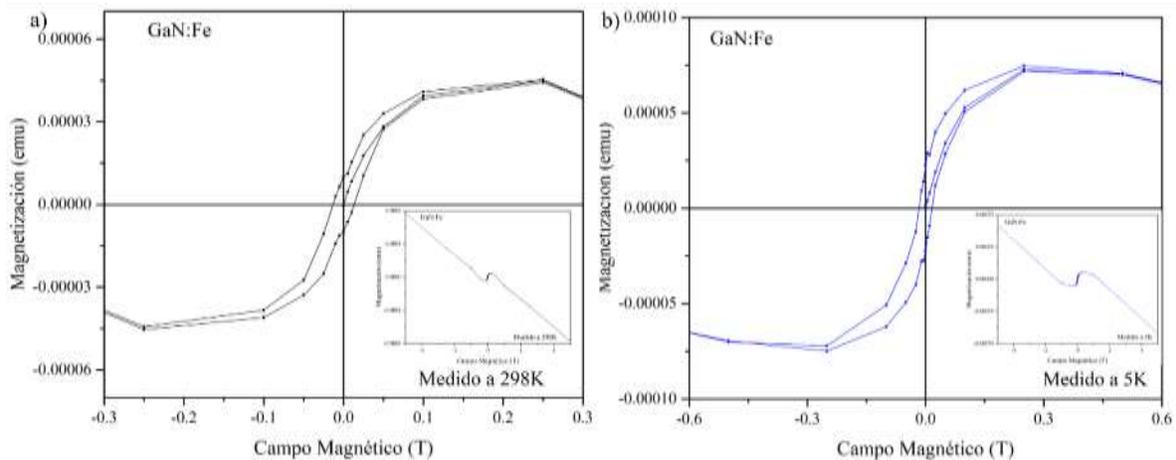


Figura 38. Curvas de $M(\text{emu})$ vs. $H(\text{T})$ de la muestra de GaN:Fe adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.

Por otro lado, tanto XPS, CL y PL confirman la presencia de las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} , sugiriendo que el comportamiento ferromagnético observado por SQUID concuerda con lo reportado por *Ofushi et. al.* quienes explican la magnetización debido al cambio en el estado electrónico del Fe, en respuesta a la fuerte hibridación entre los orbitales 3d del Fe y 2p del N.

Similar a la muestra de GaN:O, a 298 K el valor de la coercitividad para esta muestra fue de 0.013 T, mientras que el valor de la remanencia rondaba alrededor de 9.87×10^{-6} emu. Los valores de H_c y M_{rs} medidos a 5 K fueron de 0.016 T y 2.25×10^{-5} emu.

4.3 Caracterización de la muestra de GaN dopada con Cr (MU1C)

Los parámetros empleados para el crecimiento de GaN: Cr fueron muy similares a los utilizados en las muestras de GaN:O y GaN:Fe (ver [Tabla 18](#)). Una de las diferencias, sin embargo, fue la dimensión del sustrato utilizado, ya esta muestra fue crecida sobre silicio (100) de 5x5 mm. Desafortunadamente, no fue posible realizar una caracterización superficial en las tres zonas de crecimiento mediante XPS ya que el haz micro-enfocado de rayos X ($\sim 2\mu\text{m}$) solo permitía la evaluación de dos zonas.

Tabla 18. Condiciones de crecimiento de la muestra de GaN: Cr por el método de Evaporación Térmica.

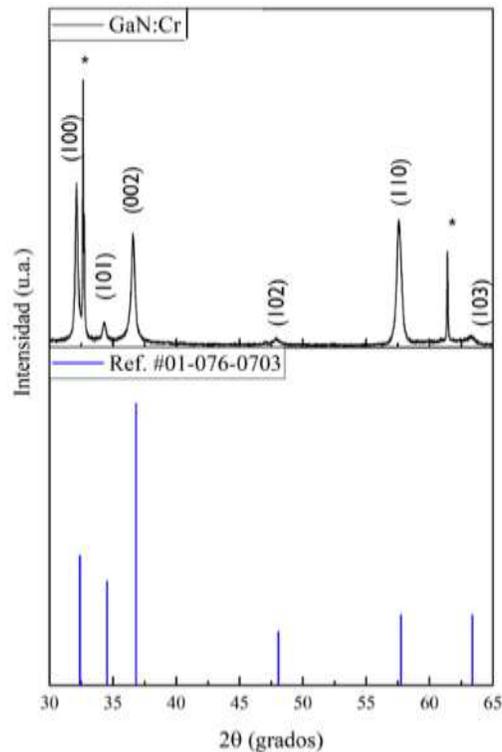
Muestra	Tipo de sustrato	Corriente aplicada	Precursores utilizados	Flujo de NH ₃	Presión de trabajo	Temperatura de síntesis
MU1C (A)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.8A	GaN+ Cr ₃ (OH) ₂ (OOCCH ₃) ₇	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1160°C
MU1C (B)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.8 A	GaN+ Cr ₃ (OH) ₂ (OOCCH ₃) ₇	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1135°C
MU1C (C)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.8 A	GaN+ Cr ₃ (OH) ₂ (OOCCH ₃) ₇	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1110°C

4.3.1 Identificación de la estructura cristalina por XRD

A continuación, la [Figura 39](#) muestra el patrón de difracción de la muestra de GaN dopada con Cr, presentando la fase hexagonal tipo *wurtzita* característica del GaN. Sin embargo, se observa una intensidad relativa muy baja para el plano (002), tomando en cuenta la ref. #01-076-0703. Además, en la [Tabla 19](#) se muestra el cálculo de los corrimientos de cada uno de los planos cristalinos. Esto de nuevo indica la posible incorporación de átomos externos, presumiblemente Cr y O incorporado en la red. Sin embargo, aún es necesario realizar un modelado de la estructura cristalina hexagonal tomando en cuenta estos corrimientos para entender mejor que tipo de defectos que podrían haberse formando, así como la posible relajación o compresión de la celda unitaria del GaN.

Tabla 19. Cálculo del corrimiento de los planos principales de la muestra de GaN: Cr.

Plano	(001)	(002)	(101)	(102)	(103)
Desplazamiento	+0.25 (2 θ)	+0.20 (2 θ)	+0.25 (2 θ)	+0.14 (2 θ)	+0.14 (2 θ)

**Figura 39.** Difractograma obtenido de la muestra de GaN:Cr presentando la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN.

4.3.2 Análisis de la composición elemental por EDS

La **Tabla 20** muestra los porcentajes atómicos determinados por EDS para el bulto de las especies presentes en la muestra de GaN:Cr en las tres zonas de crecimiento. Los valores obtenidos de la concentración atómica del Cr indican un aumento en comparación con la concentración detectada de Fe en la muestra de GaN:Fe. Sin embargo, también se detectó la presencia de silicio y oxígeno. Es posible que, debido a las altas temperaturas de síntesis utilizadas para esta muestra, el tubo de cuarzo generó cierta contaminación de silicio.

Además, la relación atómica Ga/N en esta muestra indica un ambiente abundante en nitrógeno, lo cual promueve la generación de defectos tipo vacancias de galio (V_{Ga}). Por lo

que es de esperarse observar bandas de CL relacionadas con este tipo de defecto puntual, además de sus posibles defectos complejos.

Tabla 20. Cuantificación elemental de la muestra de GaN dopada con Cr llevada a cabo por EDS.

Elemento	Porcentaje atómico (atm. %)		
Temperatura de síntesis (°C)	1160	1135	1110
Galio, incertidumbre $\pm 2.3\%$ atóm.	34.12	41.25	36.59
Nitrógeno, incertidumbre $\pm 2.2\%$ atóm.	57.37	44.25	54.38
Oxígeno, incertidumbre $\pm 0.6\%$ atóm.	5.70	10.88	4.99
Cromo, incertidumbre $\pm 0.01\%$ atóm	0.36	0.65	1.19
Silicio, incertidumbre $\pm 0.01\%$ atóm.	2.45	2.98	2.83
Relación Ga/N	0.5947	0.9322	0.6728

4.3.3 Análisis superficial mediante XPS

La técnica basada en el efecto fotoeléctrico nos permitió evaluar el ambiente químico de la superficie de la muestra de GaN dopada con Cr. Hasta el momento se obtuvo un espectro en general de la muestra junto con las ventanas de alta resolución del C 1s, O 1s, N 1s, Ga 3d, Si 2p^{3/2} y Cr 2p^{3/2} (ver **Figuras 40-45**). Estos resultados confirman la presencia de diferentes estados de oxidación del Cr. Además, se realizó una cuantificación de las componentes identificadas en cada señal presentadas en las **Tablas 21-26**, haciendo énfasis en los estados de oxidación presentes para la ventana de Cr.

La calibración se realizó utilizando nuevamente mediante la ventana de alta resolución del C 1s, presentando un ligero corrimiento de 0.3 eV hacia mayores valores de energía. En este espectro (ver **Figura 40**) podemos observar el enlace C-C centrado en 284.5 eV acompañado de tres componentes centradas en 286, 287.5 y 288.5 eV atribuidos a compuestos orgánicos adheridos a la superficie del material. En la **Tabla 21** podemos apreciar que la componente asignada a enlaces C-OH presenta una mayor proporción con respecto a las demás muestras. Se pudiera atribuir a la naturaleza del precursor Cr₃(OH)₂(OOCCH₃)₇, el cual se descompone

en el proceso de síntesis y, en el proceso de enfriamiento, ciertos radicales se adhieren a la superficie de la muestra.

Tabla 21. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		C-C, C-H (% Área)	Alcoholes (% Área)	Cetonas (% Área)	Ésteres (% Área)
Carbono 1s	1160°C (A)	63.87	23.74	6.42	5.97
	1110°C (C)	65.02	22.53	6.65	5.80

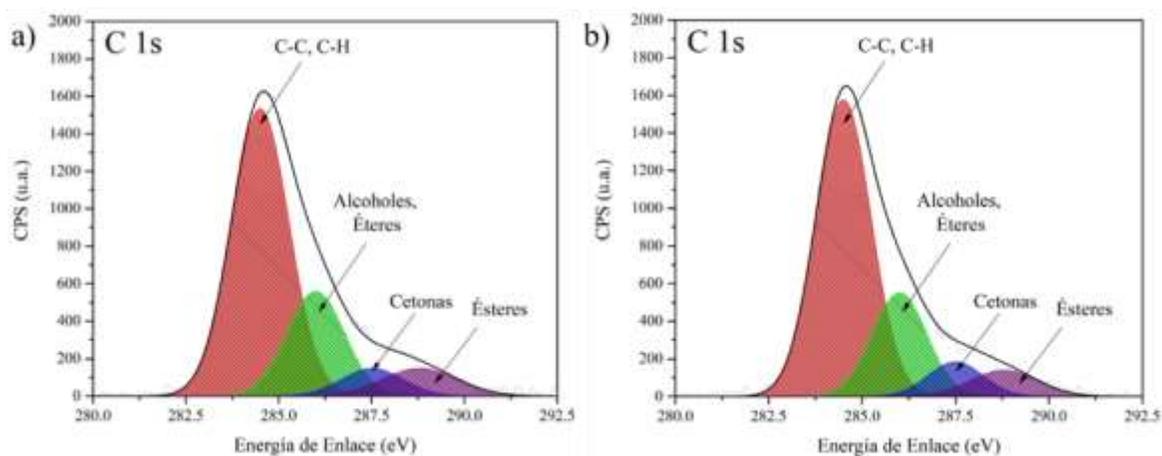


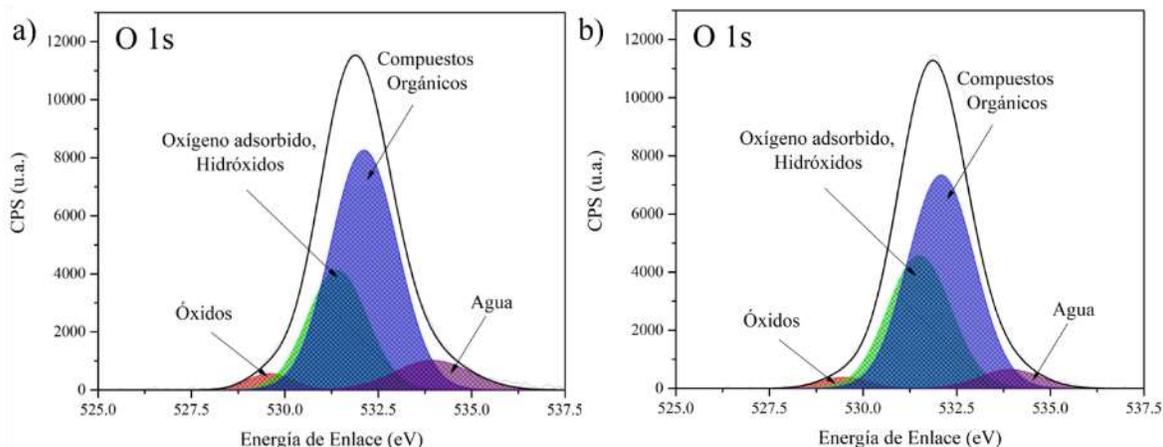
Figura 40. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.

Se observa claramente que la componente atribuida a compuestos orgánicos predomina en el espectro XPS de la señal de O 1s presentada en la **Figura 41**. Por otro lado, una componente centrada en ~531.5 eV se asigna a hidróxidos (OH), confirmando el alto contenido de estos radicales en el ambiente de síntesis debido al precursor de Cr.

También observamos que, a pesar de tener una considerable concentración atómica de Si, la componente de óxidos centrada en 529.48 eV es muy tenue, con un porcentaje en área del 2% (**ver Tabla 22**).

Tabla 22. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Óxidos (% Área)	Oxígeno Ad. (% Área)	C.O. (% Área)	H ₂ O (% Área)
Oxígeno 1s	1160°C	2.13	31.19	58.44	8.24
	1110°C	2.19	36.69	55.35	5.78

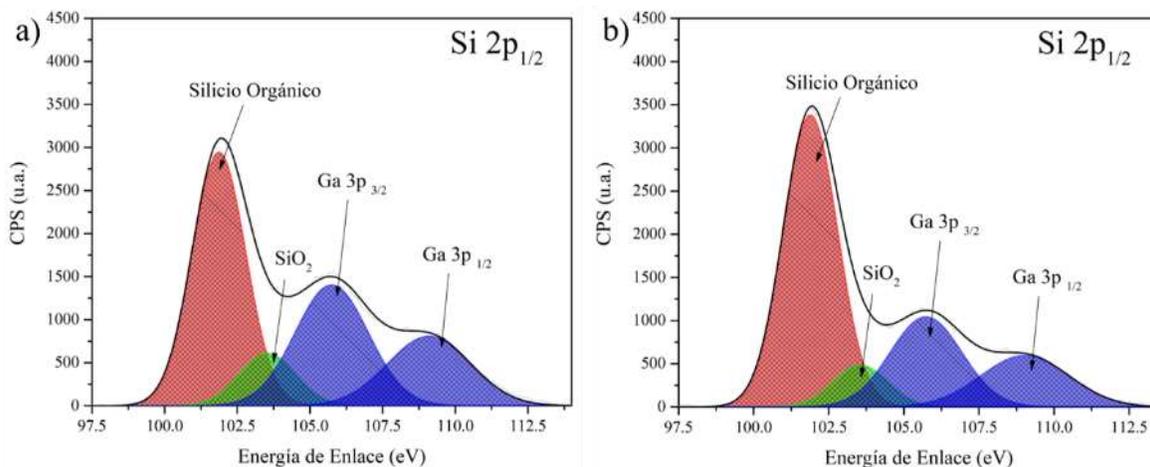
**Figura 41.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a) 1160 y (b) 1110 °C.

Por lo mencionado, se obtuvo un espectro de alta resolución del Si 2p^{3/2}, confirmando la presencia de SiO₂ (103.47 eV). Sin embargo, los resultados apuntan a que la señal identificada en la literatura como “silicio orgánico” (~101.8 eV) es la predominante.

Se propone al siloxano [R₂SiO]_n (~102 eV, C 1s= 284.8 eV) como un candidato para explicar el aumento de las componentes de compuestos orgánicos tanto en la señal de C 1s como en la de O 1s [Naumkin *et. al.* (2012)]. Sin embargo, no podemos descartar la presencia del Si₃N₄, ya que tiene una energía de enlace de ~101.7 eV (C 1s=284.5 eV), muy cercana a la reportada en este trabajo de tesis. Cabe mencionar que las dos componentes restantes corresponden a las señales de Ga 3p_{3/2} y Ga 3p_{1/2}.

Tabla 23. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Si 2p_{1/2}.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Si Orgánico (% Área)	SiO ₂ (% Área)	Ga 3p _{3/2} (% Área)	Ga 3p _{1/2} (% Área)
Silicio 2p _{1/2}	1160°C (A)	63.04	14.85	11.28	10.82
	1110°C (C)	72.58	10.99	8.39	8.04

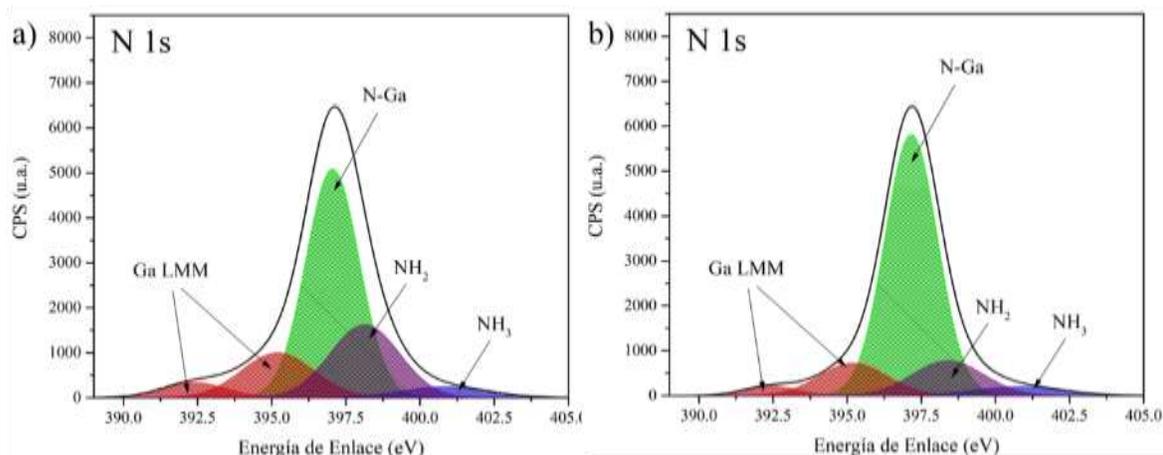
**Figura 42.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Si 2p_{1/2}. Crecimientos (a) 1160 y (b) 1110 °C.

Con respecto a la señal de N 1s, la **Figura 43** nos indica que las dos componentes centradas a bajas energías son picos satélites de la señal Auger Ga LMM. Así como en las muestras anteriores, el pico predominante asignado al enlace N-Ga se centra en 397.16 eV. No obstante, tampoco excluimos que cierta parte de esta componente pertenezca al Si₃N₄ ya que cuenta con un valor de energía de enlace N-Si cercano a 397.8 eV. Se destaca que existe una gran diferencia de proporciones de las señales Auger entre la muestra dopada con Cr y las dopadas con Fe y O. Se cree que la alta concentración atómica del N detectada por EDS se ve reflejada en este fenómeno.

Asimismo, las componentes asignadas como NH₂ y al NH₃ (debido al proceso de enfriamiento después de la síntesis) se centran en 398.4 y 400.84 eV respectivamente.

Tabla 24. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		N-Ga (% Área)	NH ₂ (% Área)	NH ₃ (% Área)	Ga LMM (% Área)
Nitrógeno 1s	1160°C (A)	64.44	30.07	5.50	0
	1110°C (C)	77.09	18.52	4.39	0

**Figura 43.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a)1160 y (b) 1110 °C.

La **Tabla 25** muestra el porcentaje en área de las componentes presentes en la ventana de alta resolución de Ga 3d (ver **Figura 44**), así como la cuantificación de la relación Ga/N con respecto a las componentes identificadas en ambas señales.

De nuevo, la componente principal se asigna al enlace Ga-N ahora centrada en 20.27 eV. Analizando el efecto del hidróxido de potasio (KOH) en superficies de GaN tipo-n, *Moldovan et. al.* observaron un desplazamiento similar en la energía de enlace del Ga 3d. Ellos explican que una reducción de átomos de Ga superficial promueve la producción de V_{Ga} y un cambio en el nivel aceptor correspondiente. Esto da como resultado un cambio en la posición del nivel de Fermi hacia la banda de valencia, traducido en cambios en la energía de enlace [Moldovan G. et. al. (2006)]. Esta propuesta encaja con los datos obtenidos por EDS y XPS, apuntando que tanto en la superficie como en el bulto podrían estarse formando una gran cantidad de V_{Ga} .

Tabla 25. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Ga-N (% Área)	Ga metal (% Área)	Óxido nativo (% Área)	O 2s (% Área)
Galio 3d	1160°C (A)	28.10	2.62	14.11	55.17
	1110°C (C)	25.73	3.06	13.95	57.26
Temperatura de Síntesis		1160°C	1110°C	Técnica	
Relación atómica Ga/N		0.4360	0.3337	XPS	
Relación atómica Ga/N		0.5947	0.6728	EDS	

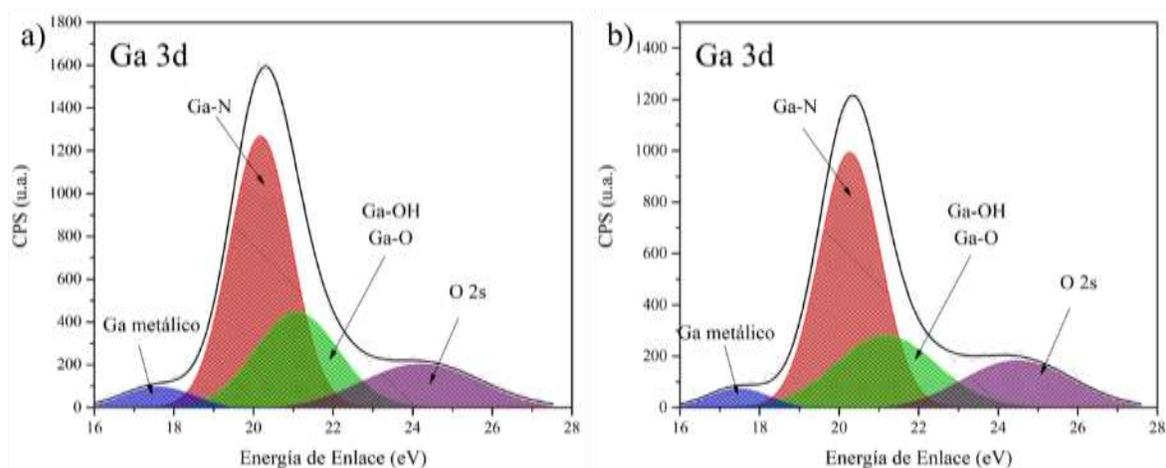
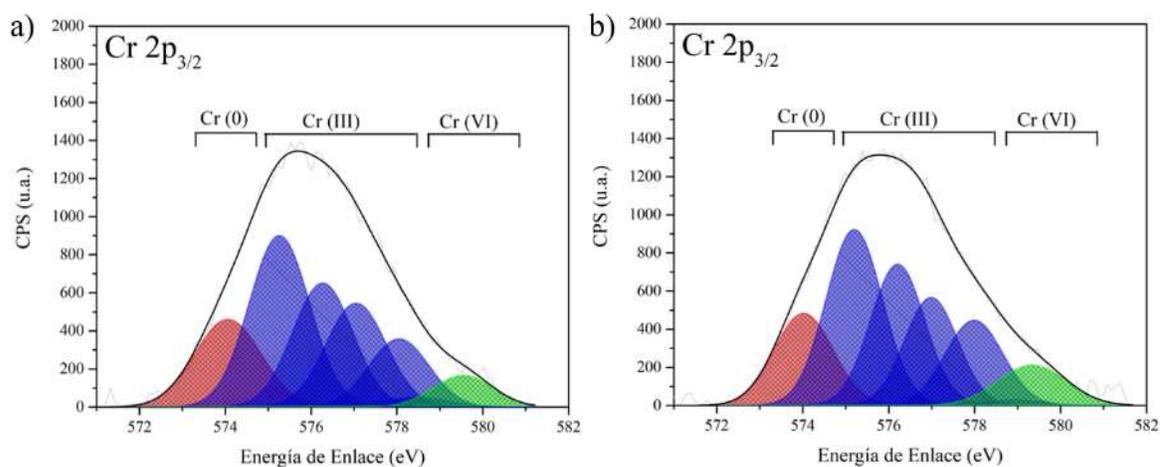


Figura 44. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a) 1160 y (b) 1110 °C.

La señal del Cr 2p_{3/2} nos provee información del estado (o estados) de oxidación en la que se encuentra el Cr. Una deconvolución del espectro de alta resolución permitió identificar tres especies de Cr (ver **Figura 45**). Una componente con energía de enlace de ~574 eV se atribuyen al Cr metálico, cinco componentes centradas en 575.2, 576.21, 577, 578 y 578.9 eV se han reportado como una contribución del Cr⁺³. La especie de Cr⁺⁶ se relaciona con la componente centrada en 579.34 eV. Todas las energías de enlace concuerdan con las reportadas en la literatura [Biesinger M. *et. al.* (2011)]. Los resultados indican la ausencia de nitruro de cromo (CrN) el cual se ha caracterizado en la literatura por tener un FWHM de 2.9 eV con energía de enlace entre 574.6-574.8 eV [Milosev I. *et. al.* (1998)]. Además, la **Tabla 26** arroja los resultados de la cuantificación utilizando el software *CASA XPS*, indicando que la especie de Cr³⁺ es la más abundante en la muestra.

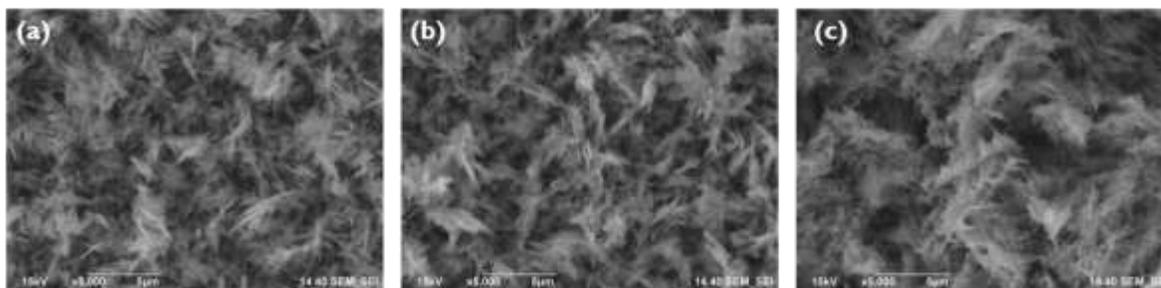
Tabla 26. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Cr 2p_{3/2}.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Cromo (0) (% Área)	Cromo (III) (% Área)	Cromo (VI) (% Área)	N/A (% Área)
Cromo 2p _{3/2}	1160°C	17.04	77.62	5.34	0
	1110°C	16.18	78.45	5.37	0

**Figura 45.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Cr 2p_{3/2}. Crecimientos (a) 1160 y (b) 1110 °C.

4.3.4 Estudio de la morfología por SEM

En las micrografías de la muestra de GaN:Cr obtenidas por SEM se observan nanohilos y microestructuras no definidas (ver **Figura 46**). La zona de mayor temperatura de crecimiento (1160 °C) es la que presenta una mayor cantidad de nanohilos. En trabajos anteriores se han reportado nanohilos de GaN en muestras con alto contenido de oxígeno [Guzmán G. et al. (2016)]. En cambio, en la zona de crecimiento más alejada del horno (1110°C) se logran observar estructuras en forma de hojuelas muy delgadas que crecen apilándose unas sobre



otras.

Figura 46. Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN:Cr sintetizadas a: (a) 1160, (b) 1135 y (c) 1110 °C.

4.3.5 Identificación de defectos mediante CL

Se obtuvieron espectros de CL de la muestra de GaN: Cr a temperatura ambiente. Una deconvolución de los espectros permitió identificar cinco componentes atribuidas a las luminiscencias explicadas en secciones anteriores (ver [Figura 47](#)).

El alto contenido de oxígeno promueve la creación de defectos del tipo complejo $V_{Ga}O_N$ y O_N . Se propone que estos defectos creen niveles aceptores profundos y niveles donantes, cuyas transiciones electrónicas son las responsables de la banda amarilla centrada en 2.11 eV. Aunado a esto, se propone que la concentración de silicio y cromo detectada por EDS pueden introducir defectos del tipo Si_{Ga} (donador) y cromo sustitucional de galio (Cr_{Ga} , aceptor profundo) que afectan la intensidad de la banda amarilla [[Shanthi S. et al. \(2005\)](#)].

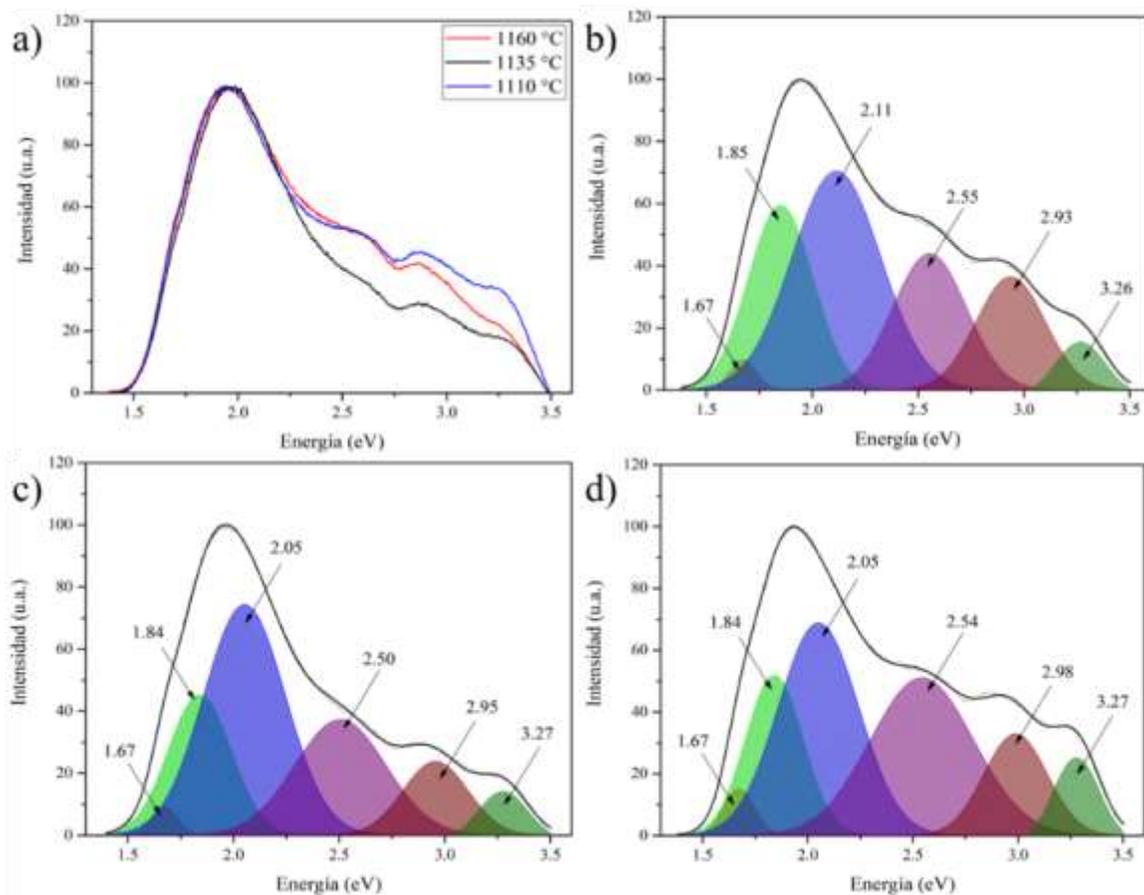


Figura 47. Espectros CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Cr. Crecimientos (b)1160, (c) 1135 y (d) 1110 °C.

Además, se observa que en la zona con crecimientos a 1160°C [ver **Figura 47 (b)**] la intensidad relativa de la banda roja centrada en 1.85 eV se encuentra solo un poco por debajo de la intensidad relativa de la banda amarilla. Conforme baja la temperatura de crecimiento, la intensidad de la luminiscencia roja disminuye, para finalmente aumentar a 1110 °C. Esto se podría explicar con las micrografías obtenidas por SEM, en donde se observan hojuelas triangulares apiladas una encima de otras con ligeros desfases, generando posibles fallas de apilamiento en la zona de menor temperatura de síntesis. Sin embargo, es necesario hacer un estudio morfológico mediante un microscopio de emisión de campo (FE-SEM) para visualizar mejor este fenómeno. En contraste, en la zona A, esta banda se podría ver aumentada por BSF's presentes en los nanohilos. Como mencionamos anteriormente, se propone que los BSF's induce la formación de defectos complejos del tipo $V_{Ga}O_N$, que a la vez generan estados aceptores y que permiten transiciones electrónicas entre electrones de la banda de conducción y estos; generando con ello dicha luminiscencia roja.

En lo que respecta a la banda UV, el incremento en su intensidad en la zona C con respecto a las otras dos, se puede deber al decremento en la relación Ga/N generando defectos del tipo V_{Ga} los cuales promueven la creación de niveles aceptores en la estructura electrónica.

Se cree que el incremento de la componente centrada en ~2.95 eV con respecto a las muestras dopadas con oxígeno y hierro, se deba a dos motivos: (1) al ambiente de síntesis con alto contenido de hidrógeno por el precursor de Cr, lo que generaría más defectos del tipo $V_{Ga}-H_n$ responsables de la luminiscencia azul; (2) defectos inducidos por el Cr. *Shanthi et. al.* propusieron que el Cr induce una banda azul centrada en ~2.9 eV con un comportamiento del tipo par donador-aceptor (DAP, donor-acceptor pair) debida a una transición entre un nivel donante hacia un nivel aceptor relacionado al Cr [*Shanthi S. et. al. (2005)*].

4.3.6 Estudio de las propiedades ópticas por PL

En la **Figura 48** se observan las bandas también detectadas en las muestras de GaN:O y GaN:Fe. Se aprecia un claro incremento en la intensidad relativa de la banda azul centrada en ~3.03 eV conforme disminuye la temperatura de síntesis en la muestra [ver **Figura 48 (a)**]. Debemos recalcar que la luminiscencia azul se ha reporta tanto en GaN sin dopar y en GaN dopado con silicio atribuido a una transición desde la banda de conducción (o un donador poco profundo) hacia un aceptor relativamente profundo con energías de ionización

dentro de 0.34-0.4 eV [Reshchikov M. and Morkoc H. (2005)]. Se propone que el nivel donante sea introducido por Si_{Ga} , mientras que el aceptor profundo se asigne al complejo $\text{V}_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{N}}$ o algún nivel aceptor inducido por el Cr.

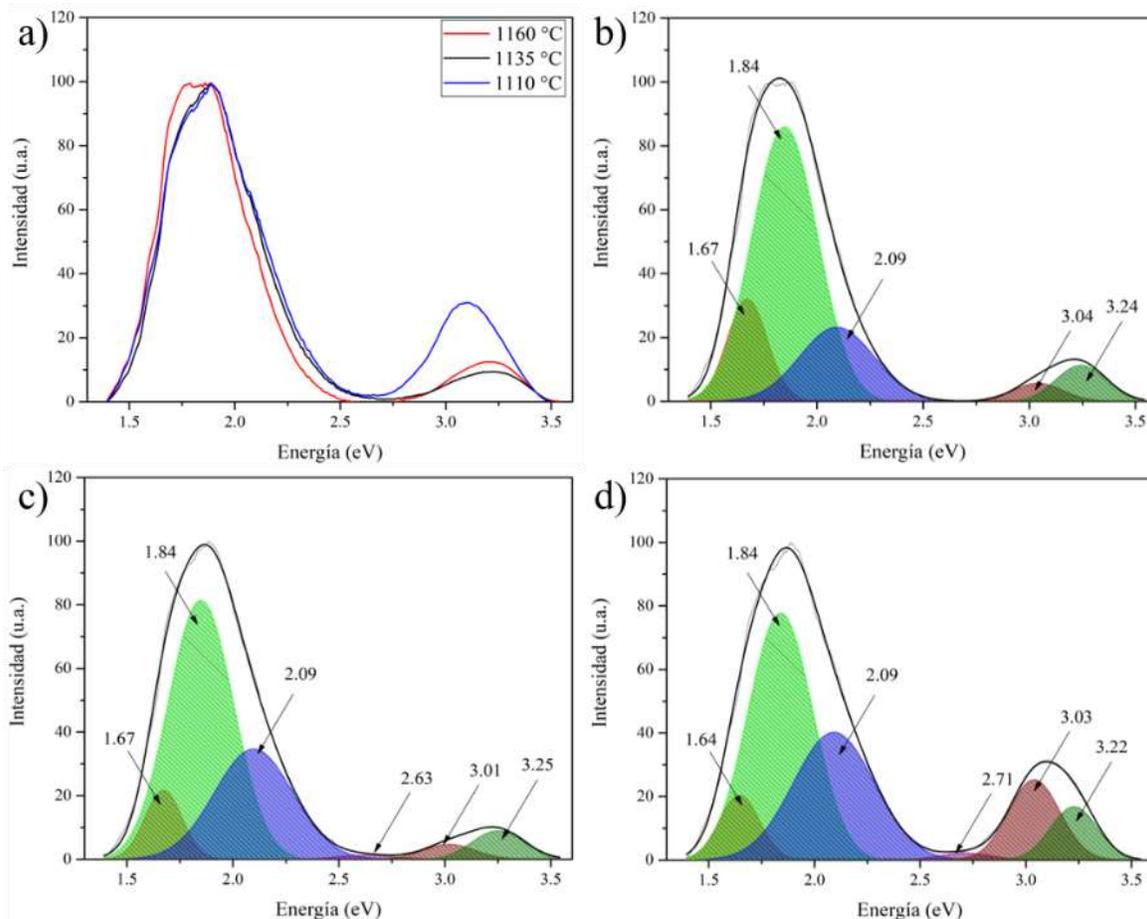


Figura 48. Espectros PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Cr. Crecimientos (b)1160, (c) 1135 y (d) 1110 °C.

Un comportamiento similar observamos para la banda UV centrada en ~ 3.24 eV. *Shanthi et. al.* realizaron algunos estudios de las propiedades ópticas de la aleación de GaCrN mediante PL. Ellos adjudican ciertas propiedades luminiscentes a la fase cúbica de esta aleación. Por ejemplo, a temperatura ambiente reportan una emisión UV centrada en 3.24 eV atribuida al borde de banda de esta fase cúbica [Shanthi S. et. al. (2005)]. Sin embargo, en este trabajo de tesis, el análisis realizado por DRX no mostró ninguna fase secundaria, solo presentó la fase hexagonal tipo *wurtzita* del GaN.

La presencia de la banda centrada entre 2.6-2.8 eV se atribuye en la literatura a un fenómeno en donde la posible oxidación de la superficie al estar expuesto al medio ambiente, crea estados en la parte más baja del gap, dando lugar a recombinaciones radiativas [Reshchikov M. *et. al.* (2005)].

4.3.7 Estudio de los modos vibracionales por espectroscopia Raman

Así como en muestras previas, se realizaron mediciones Raman a las tres zonas de crecimiento de la muestra de GaN:Cr [ver [Figura 49](#)].

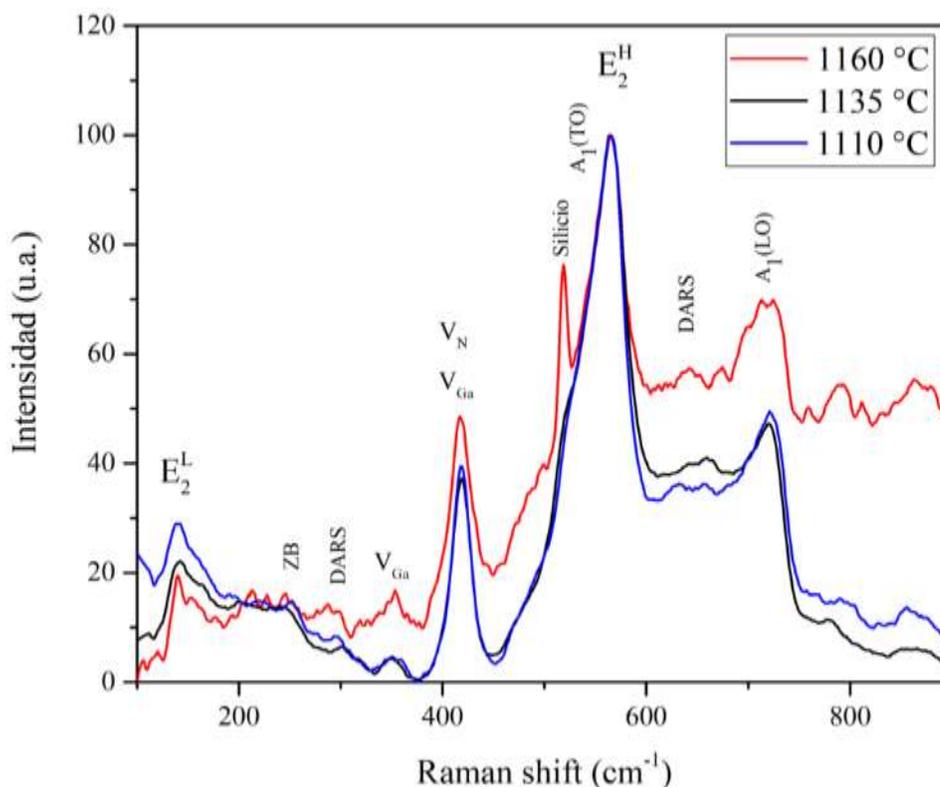


Figura 49. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN:Cr.

La zona ubicada más cerca del centro del horno presenta un incremento en las señales Raman centradas en ~ 520 y cerca de 480 cm^{-1} , las cuales son representativas de silicio cristalino y amorfo, respectivamente [Rudolph *et. al.* (2003)]. Se propone que el espesor del crecimiento de esta muestra sea menos denso con respecto a las dos anteriores. Además, se debe de tomar en cuenta que, para esta zona, se identificaron una mayor cantidad de nanohilos y zonas del sustrato expuestas mediante SEM. A su vez, estos resultados apuntan a que algunas de las

componentes que destacan en los espectros XPS, en realidad se deban en gran proporción a una contribución del sustrato.

En la **Tabla 27** muestra la cuantificación de los desplazamientos que sufrieron los principales modos vibracionales, destacando que para el modo A_1 (LO) se observó un mayor corrimiento del pico hacia bajas frecuencias. Esto sugiere una mayor deformación en el eje-c de crecimiento.

Tabla 27 Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN: Cr.

Modos Vibracionales	Posición reportada en GaN libre de estrés (cm^{-1})	Posición en GaN dopado con Cr (cm^{-1})		Desplaz. (cm^{-1})
E_2^L	144.0	A	141	-3
		B	143	-1
		C	141	-3
A_1 (TO)	531.8	A	535	+3.2
		B	535	+3.2
		C	535	+3.2
E_2^H	568.0	A	566	-2
		B	566	-2
		C	566	-2
A_1 (LO)	734.0	A	726	-8
		B	722	-12
		C	724	-10

El ensanchamiento de los espectros y la presencia de las señales atribuidas a DARS, indican que hay desorden en el sistema.

En cambio, la introducción de impurezas en la muestra se aprecia de manera indirecta gracias a los LVM's centrados en 420 y 355 cm^{-1} . Esta muestra también presenta la señal Raman centrada en 255 cm^{-1} el cual se había explicado previamente como un fonón de límite de zona (ZB, zone boundary phonon) inducido por desorden superficial y estructuras nanométricas, posiblemente atribuido a los nanohilos.

4.3.8 Análisis de las propiedades magnéticas por SQUID

El estudio de las propiedades magnéticas en las muestras de GaN dopado con Cr resultaba interesante ya que se ha considerado al Cr como un material antiferromagnético [Babic B. et. al. (1980)]. Como se mencionó en la sección de antecedentes, al introducir Cr como una impureza en GaN, se exhiben propiedades ferromagnéticas.

Los resultados de las medidas magnéticas llevadas a cabo mediante SQUID se presentan en la **Figura 50**. Estos datos indican el predominio de un comportamiento diamagnético característico del sustrato. No obstante, tanto en las curvas M-H tomadas a temperatura ambiente como a 5K se observan curvas de histéresis en el rango de ± 0.25 y ± 0.5 T, respectivamente. Esto confirma que la incorporación de Cr en GaN genera ferromagnetismo. No obstante, no se descarta la posible presencia de una fase anti-ferromagnética también asociada a la presencia del Cr. Se propone que los resultados obtenidos mediante PL y CL apoyen la teoría de que el origen ferromagnético se deba a un mecanismo de doble intercambio magnético debido al “salto” cuántico (*hopping*) entre los estados de las impurezas sustitucionales, del tipo Cr_{Ga} [Liu H. et. al. (2004)].

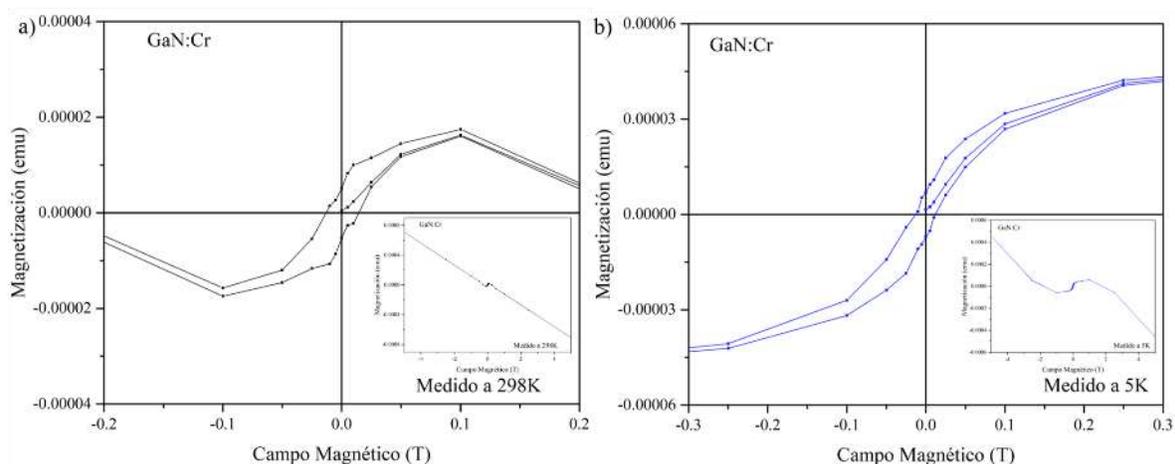


Figura 50. Curvas de $M(\text{emu})$ vs. $H(\text{T})$ de la muestra de GaN:Cr adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.

Adicionalmente, dado que la ventana de XPS de alta resolución de la señal del Cr $2p_{3/2}$ presentó una división de multipletes (*multiplets splitting*), se confirmó de manera indirecta que existen electrones de Cr sin aparear. Específicamente, la especie de Cr^{+3} contiene electrones del nivel d sin aparear y en XPS se traduce a un espectro que exhibe una estructura

del tipo multiplete. Estos resultados soportan la idea de que los orbitales 3d del Cr, los 2p del N y los 4s del Ga son los responsables del ferromagnetismo.

Por otro lado, a pesar de que tenemos una mayor incorporación de Cr (~1% atm.) con respecto a la del Fe (~0.2 %) los valores para la M_s recolectados de la muestra de GaN: Cr son menores y rondan alrededor de 5.68×10^{-5} y 1.77×10^{-5} emu para las curvas tomadas a 5 y 298K, respectivamente. Adicionalmente, los valores M_{rs} fueron de 5.11×10^{-6} (298 K) y 7.0×10^{-6} (5 K) emu, mientras que los valores de H_c fueron aproximadamente de 0.13 (298 K) y 0.12 (5 K) T.

4.4 Caracterización de la muestra de GaN dopada con Mn (MU86)

La **Tabla 28** muestra las condiciones de síntesis de la muestra de GaN: Mn. El sustrato tiene las mismas dimensiones que la muestras de GaN dopada con cromo. Sin embargo, se encontraron diferencias significativas en las tres zonas de crecimiento, probablemente debido a la concentración de Mn incorporada en la estructura cristalina del GaN.

Tabla 28. Condiciones utilizadas en el crecimiento por Evaporación Térmica de la muestra de GaN dopada con Mn.

Muestra	Tipo de sustrato	Corriente aplicada	Precursores utilizados	Flujo de NH ₃	Presión de trabajo	Temperatura de síntesis
MU86 (A)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.5 A	GaN+ MnCO ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1120°C
MU86 (B)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.5 A	GaN+ MnCO ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1095°C
MU86 (C)	Ni ₈₀ Cr ₂₀ /Si(100)	9.5 A	GaN+ MnCO ₃	16 sccm	1.2X10 ⁻² Torr	1075°C

4.4.1 Cuantificación de la composición elemental mediante EDS

Se cuantificaron las tres zonas de crecimiento de la muestra de GaN:Mn utilizando la técnica de EDS. En la **Tabla 29** se muestran las concentraciones en porcentaje atómico de los elementos presentes, confirmando la presencia de Mn con un máximo de 8.75 % atóm. Estos resultados indican que hay una mayor incorporación de este metal de transición en la zona más cercana al centro del horno.

Además, la baja relación atómica Ga/N sugiere que los átomos de Mn están sustituyendo al Ga y que se promueva la formación de defectos del tipo Mn_{Ga} y V_{Ga}. Sin embargo, no se puede descartar la idea de que la alta concentración de oxígeno este promoviendo los defectos del tipo O_N y complejos V_{Ga}-O_N.

Tabla 29. Cuantificación de la composición elemental de la muestra de GaN: Mn por EDS.

Elemento	Porcentaje atómico (atm. %)		
Temperatura de síntesis (°C)	1120	1095	1075
Galio, incertidumbre ± 0.7 % atóm.	41.30	42.79	43.50
Nitrógeno, incertidumbre ± 0.4 % atóm.	41.98	43.32	42.38
Oxígeno, incertidumbre ± 0.3 % atóm.	7.01	7.44	8.64
Manganeso, incertidumbre ± 0.01 % atóm.	8.75	5.93	5.03
Relación atómica Ga/N	0.983	0.987	1.026

4.4.2 Identificación de la estructura cristalina por XRD

El difractograma presentado en la **Figura 51** confirma la fase hexagonal tipo wurtzita del GaN. El alto contenido de Mn detectado por EDS se ve reflejado en los altos valores de desplazamientos calculados y observados en la **Tabla 30**. Para complementar, es necesario hacer un modelado de la estructura hexagonal del GaN tomando en cuenta estos desplazamientos para ver cuánto varían los parámetros a, b, c, y den indicios sobre algún fenómeno de relajación o compresión de la red.

Los grandes valores de desplazamiento reportados en la **Tabla 30** se podrían explicar tomando en cuenta la diferencia de radios atómicos del Ga (1.36 Å) y el Mn (1.61 Å). El Mn, al contar con un radio atómico más grande que el Ga, se espera un efecto de relajación de la red. No obstante, no podemos descartar la posibilidad de que átomos de Mn ocupen sitios intersticiales e inclusive, sustituyan las posiciones del N (Mn_N) en la región con menor temperatura de síntesis, debido a la cercanía de la muestra con la fuente de NH_3 [Pereira L. et. al. (2012)].

Tabla 30. Cálculo de los desplazamientos de los picos de difracción presentes en el difractograma de XRD de la muestra de GaN: Mn.

Plano	(001)	(002)	(101)	(102)	(103)
Desplazamiento	+0.48 (2 θ)	+0.38 (2 θ)	+0.50 (2 θ)	+0.48 (2 θ)	+0.48 (2 θ)

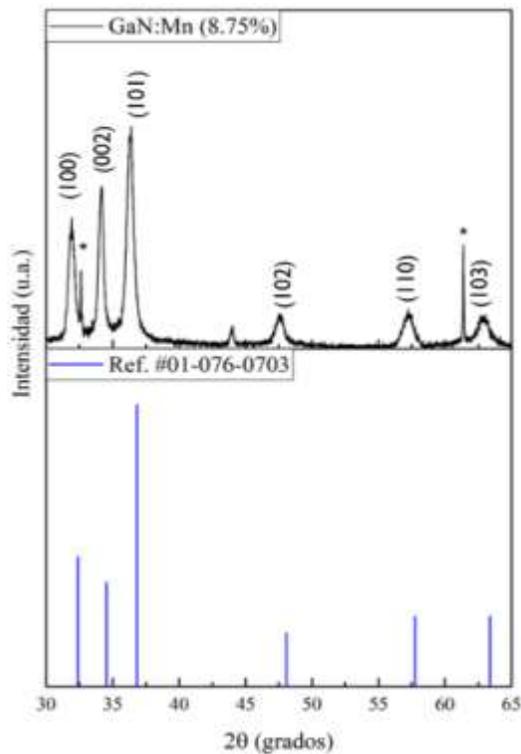


Figura 51. Difractograma obtenido de la muestra de GaN:Mn presentando la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN.

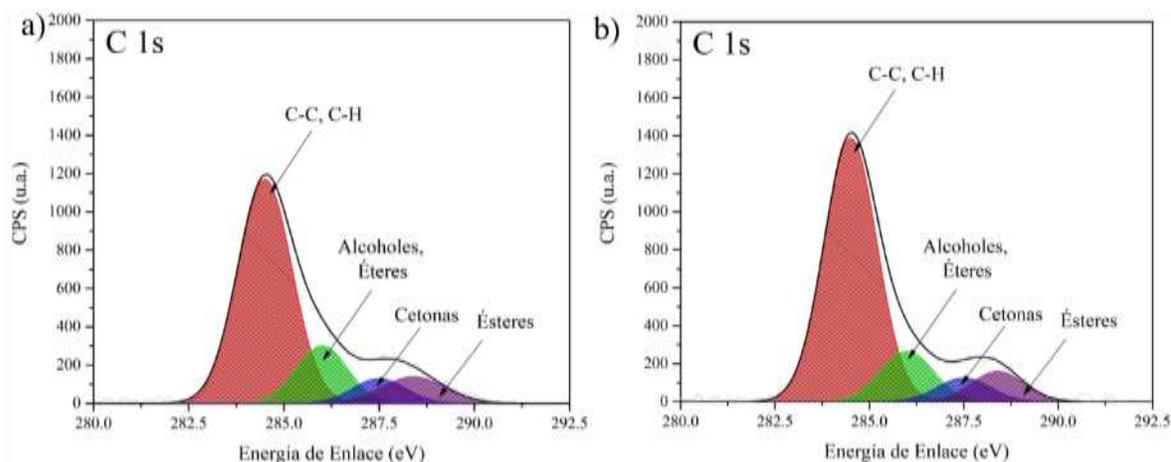
4.4.3 Análisis superficial mediante XPS

Es importante recalcar lo importante que es identificar el estado químico de las impurezas magnéticas incorporadas en las muestras de GaN para así poder proponer un mecanismo que intente explicar el origen del ferromagnetismo en DMS. Por esto, de la **Figuras 52-56** se observan los espectros de alta resolución para las señales C 1s, O 1s, N 1s, Ga 3d y Mn 2p^{3/2}, respectivamente, obtenidos por XPS.

Se desplazaron todas las energías aproximadamente 0.3 eV al momento de la calibración realizada tomando como referencia la energía de enlace C-C centrada en 284.5 eV. A pesar de que se utilizó un carbonato de manganeso (MnCO₃) como precursor, no se observó un incremento significativo en las componentes atribuidas a compuestos orgánicos de carbono. Los picos centrados en 286, 287.6 y 288.4 eV se adjudican a enlaces C-OH, C=O y O-C=O, respectivamente.

Tabla 31. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de C 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		C-C, C-H (% Área)	Alcoholes (% Área)	Cetonas (% Área)	Ésteres (% Área)
Carbono 1s	1120°C (A)	67.23	16.76	6.49	9.52
	1075°C (C)	73.38	13.07	5.62	7.93

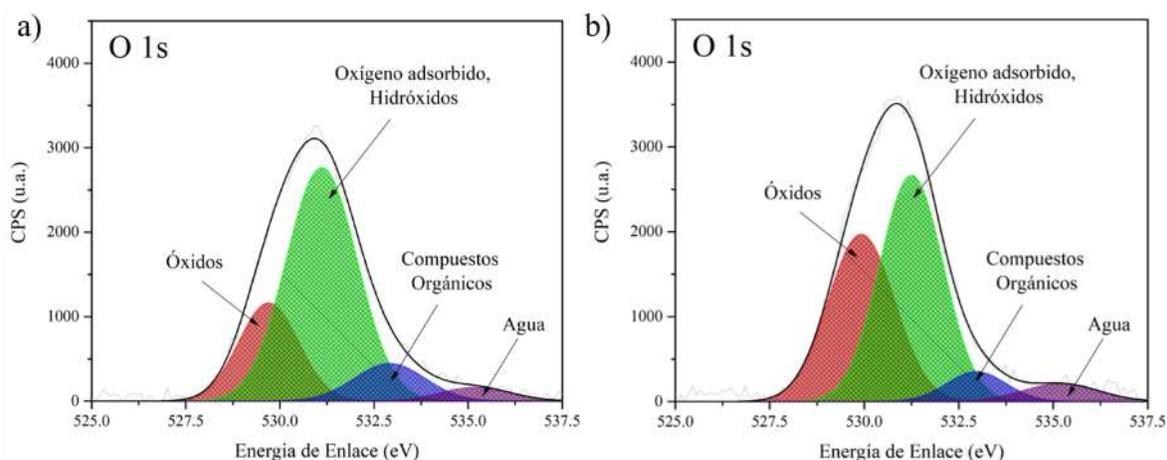
**Figura 52.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de C 1s. Crecimientos (a) 1120 y (b) 1075 °C.

En cuanto a la señal de O 1s, los espectros sugieren que algunas especies de óxidos se encuentran presentes en la superficie (ver **Figura 53**). La **Tabla 32** indica que la componente centrada en 529.7 eV atribuida a óxidos alcanza un contenido de ~30% en área. Así como en las muestras anteriores, esta componente se asignó a óxido de galio nativo. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de óxido de manganeso (MnO) debido a la descomposición del MnCO₃. Aun así, la componente predominante se encuentra centrada en 531.11 eV atribuida a oxígeno adsorbido a la superficie de la muestra en el proceso de enfriamiento y por estar en contacto con el medio ambiente.

El porcentaje en área de la componente atribuida a compuestos orgánicos es mayor en la zona crecida a 1120°C. En especial, se intuye que una mayor proporción de CO₂ (derivado de la descomposición del MnCO₃) se adhiere a la superficie en esta zona.

Tabla 32. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de O 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Óxidos (% Área)	Oxígeno Ad. (% Área)	C.O. (% Área)	H ₂ O (% Área)
Oxígeno 1s	1120°C	23.00	60.45	11.93	4.61
	1075°C	29.65	58.37	7.76	4.21

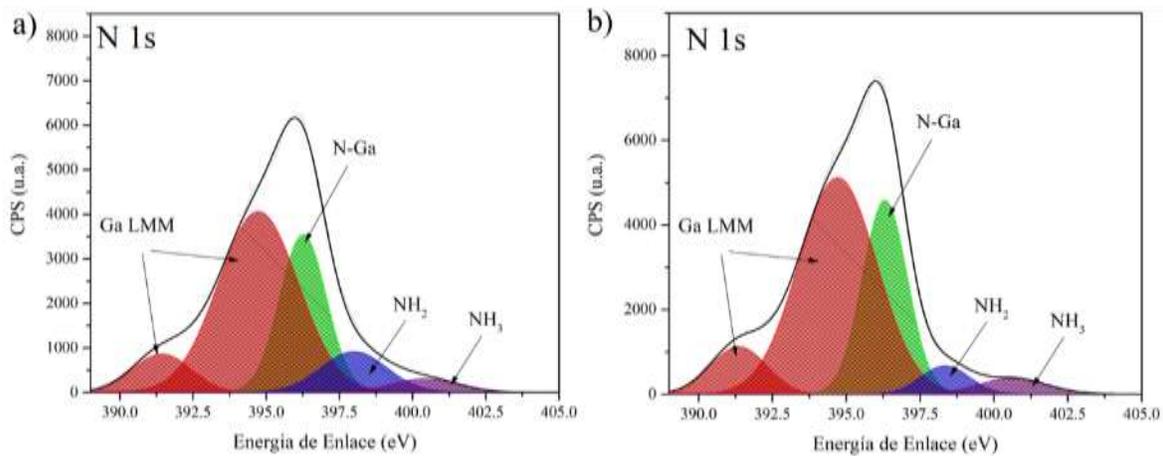
**Figura 53.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de O 1s. Crecimientos (a) 1120 y (b) 1075 °C.

Ahora bien, en la **Figura 54** se muestra la ventana de alta resolución del N 1s. Se observa que la energía de enlace centrada en 396.26 eV es la más predominante y es atribuida en la literatura al enlace N-Ga. Se resalta un incremento en las señales Auger del Ga LMM en la zona de menor temperatura de síntesis. Este fenómeno podría estar relacionado con los resultados obtenidos por EDS, en donde a menor incorporación de Mn, vemos que la relación Ga/N aumenta, traducido en una mayor concentración atómica de Ga.

Nuevamente, debido al proceso de enfriamiento, se identificaron dos componentes centradas en 398 y 404.4 eV asignadas al NH₂ y al NH₃, respectivamente. Aunado a esto, la **Tabla 33** muestra que el porcentaje en área de la componente de NH₂ aumenta el doble en la zona A con respecto a la C. Esto sugiere que conforme aumenta la temperatura de síntesis, también se incrementa la formación de iones aminos debido a la descomposición del NH₃.

Tabla 33. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de N 1s.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		N-Ga (% Área)	NH ₂ (% Área)	NH ₃ (% Área)	Ga LMM (% Área)
Nitrógeno 1s	1120°C (A)	63.27	27.09	9.64	0
	1075°C (C)	76.03	15.42	8.55	0

**Figura 54.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de N 1s. Crecimientos (a) 1120 y (b) 1075 °C.

Como se explicó anteriormente, se utilizó la señal 3d del Ga para identificar las componentes atribuidas al enlace Ga-N (18.81 eV), Ga-O (20 eV) y Ga metálico (15.88 eV). También se aprecia el traslape entre la señal de Ga 3d y O 2s (ver [Figura 55](#)). Esta última se centra en ~21.7 eV. La [Tabla 34](#) muestra el porcentaje en área de las cuatro componentes identificadas, así como la cuantificación de la relación Ga/N. Como se mencionó, esta relación Ga/N es relativa a las componentes asignadas en las señales de Ga 3d y N 1s. Cabe mencionar que, tanto por EDS como por XPS, observamos una tendencia similar en los valores de la relación Ga/N, es decir, conforme disminuye la temperatura de síntesis, la relación atómica Ga/N aumenta.

Los datos indican una mayor deficiencia en Ga en la zona sintetizada a mayor temperatura, concordando con los resultados obtenidos mediante EDS. Tomando en cuenta que la concentración de Mn es mayor en esta zona con respecto a las demás, es posible que esta zona sea abundante en defectos del tipo Mn_{Ga} y V_{Ga}.

Tabla 34. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Ga 3d y la relación atómica Ga/N por XPS.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes			
		Ga-N (% Área)	Ga metal (% Área)	Óxido nativo (% Área)	O 2s (% Área)
Galio 3d	1120°C (A)	44.01	1.55	18.61	35.83
	1075°C (C)	63.16	2.16	13.76	20.92
Temperatura de Síntesis		1120°C	1075°C	Técnica	
Relación atómica Ga/N		0.6955	0.8307	XPS	
Relación atómica Ga/N		0.9838	1.0264	EDS	

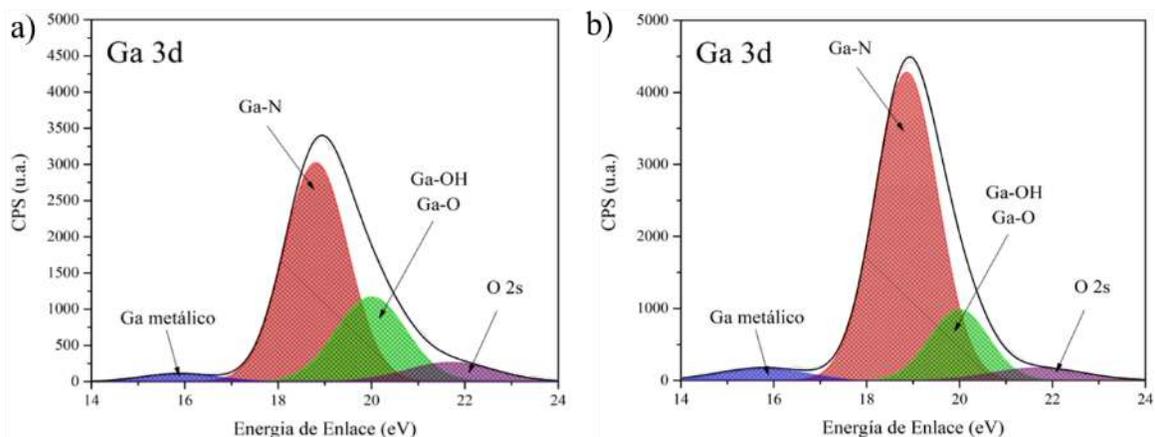
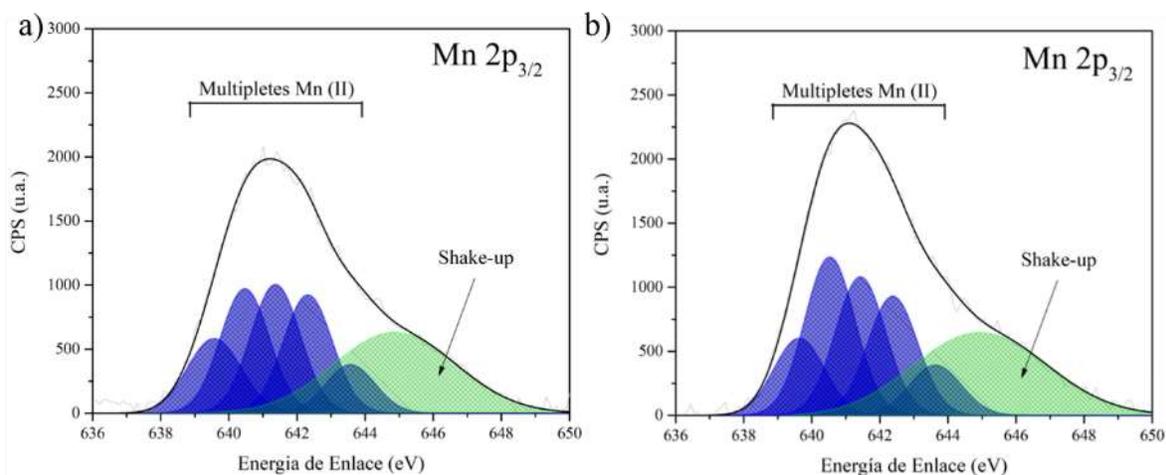


Figura 55. Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Ga 3d. Crecimientos (a) 1120 y (b) 1075 °C.

Por otro lado, el espectro de alta resolución del Mn $2p_{3/2}$ tiene una forma característica atribuida a la especie de Mn^{+2} [Biesinger M. et. al. (2011)]. Se realizó una deconvolución revelando que el espectro presenta cinco componentes centradas en 639.57, 640.47, 641.37, 642.32 y 643.57 eV con FWHM de ~ 1.7 eV. El pico centrado en 644.87 se adjudica a un efecto *shake-up*. Este fenómeno es común en metales de transición y es descrito como pérdidas de energía intrínsecas mientras el fotoelectrón deja el átomo de huésped. Esta estructura del tipo multiplete nos indica que existen electrones del nivel 3d del Mn sin aparear.

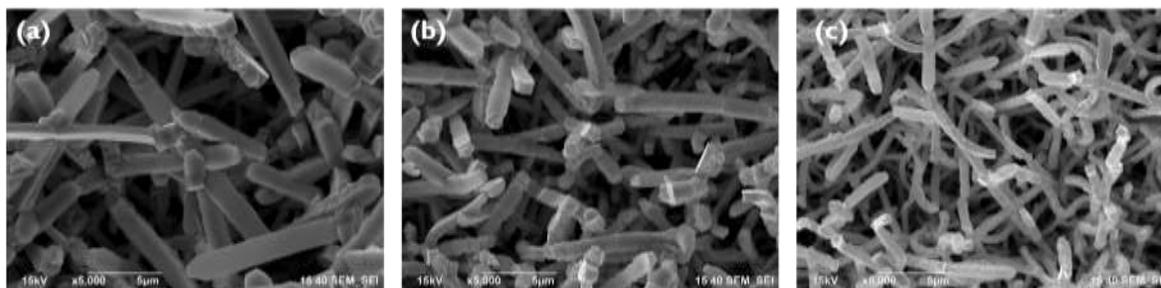
Tabla 35. Cuantificación de las componentes identificadas en la señal de Mn 2p_{3/2}.

Elemento	Temperatura de Síntesis	Componentes	
		Manganeso (II) (% Área)	Shake-up (% Área)
Manganeso 2p _{3/2}	1120°C (A)	73.56	26.44
	1075°C (C)	71.63	28.37

**Figura 56.** Ventanas de alta resolución XPS de la señal de Mn 2p_{3/2}. Crecimientos (a) 1120 y (b) 1075 °C.

4.4.4 Caracterización morfológica mediante SEM

La **Figura 57** muestra las micrografías obtenidas de la muestra de GaN: Mn, observándose estructuras bien definidas en forma de columna y de placas lisas. Estas microestructuras van disminuyendo sus dimensiones conforme se reduce la temperatura de síntesis, tal vez algunas llegando al orden nanométrico. Además, se observan caras hexagonales atribuidas al plano basal (0001) de la estructura hexagonal del GaN. Presuntamente se podría creer que las

**Figura 57.** Micrografías de SEM de las microestructuras de GaN:Mn sintetizadas a: (a) 1120, (b) 1095 y (c) 1075°C.

estructuras crecen en la dirección-c, sin embargo, algunas de ellas emergen en otras direcciones, como ramificaciones.

4.4.5 Identificación de defectos cristalinos por CL

Se tomaron espectros de CL de la muestra de GaN: Mn a temperatura ambiente con el fin de observar las posibles luminiscencias atribuidas a defectos introducidos por el Mn. Como se mencionó en capítulos anteriores, se ha reportado que la incorporación de Mn en GaN genera una fuerte luminiscencia azul centrada en aproximadamente 2.7-3.0 eV. Por esta razón nos enfocamos en ver algún cambio significativo en esta región del espectro. Las deconvoluciones de los tres espectros se pueden apreciar en la **Figura 58** y confirman la presencia de la banda azul centrada en 2.94 eV. A pesar de que esta banda ya estaba presente en las muestras anteriores, es notorio el incremento en su intensidad relativa con respecto a las otras. Estos resultados indican que la luminiscencia azul se debe a una transición entre la banda de conducción y los niveles aceptores poco profundos inducidos por el Mn.

La zona con mayor concentración de Mn presentó una emisión predominante centrada en 2.51 eV la cual hemos atribuido previamente a transiciones entre la banda de conducción y estados aceptores profundos, presuntamente $V_{Ga}O_N$ (0/-) y Mn_{Ga} . La diferencia entre el origen de la banda verde y la azul radica en el estado excitado en el cual se encuentre el complejo $V_{Ga}O_N$. Sin embargo, conforme fue disminuyendo la temperatura de síntesis estas emisiones se redujeron, posiblemente debido a que, en estas regiones, la caída en la concentración de Mn fue muy notoria.

Por EDS, se detectó una mayor concentración atómica de oxígeno, lo que aumenta la posibilidad de que se creen defectos del tipo O_N y V_{Ga} promoviendo las transiciones entre niveles donantes (O_N) y aceptores profundos (complejo $V_{Ga}-O_N$), las cuales son responsables de la luminiscencia amarilla. Incluso se propone que el Mn atribuya la generación de esta señal creando niveles aceptores profundos por defectos del tipo Mn_{Ga} . Sin embargo, no observamos cambios notorios en la intensidad relativa de la luminiscencia amarilla.

Las fluctuaciones entre las intensidades relativas de la luminiscencia roja se pueden atribuir a una variación en el mecanismo de crecimiento de estas micro-nanoestructuras, en donde se generan defectos estructurales del tipo fallas de apilamiento que promueven la generación de

esta emisión. La tendencia de esta banda centrada en 1.85 eV va en aumento conforme disminuye la temperatura de síntesis, sugiriendo la concentración de una mayor densidad de defectos en la zona crecida a 1075 °C. Es necesario hacer un estudio por microscopía electrónica de transmisión para confirmar la presencia de defectos lineales (dislocaciones) o bidimensionales (fallas de apilamiento).

Se propone que la intensidad de la banda UV va disminuyendo conforme disminuye la temperatura de crecimiento debido a que en la zona más cerca del centro se pueden estar concentrando la mayor cantidad de iones de Mn^{+2} que puedan crear niveles aceptores. Sin embargo, no podemos descartar la contaminación de la muestra con carbono por el precursor utilizado en la síntesis, el cual puede generar defectos aceptores del tipo C_N .

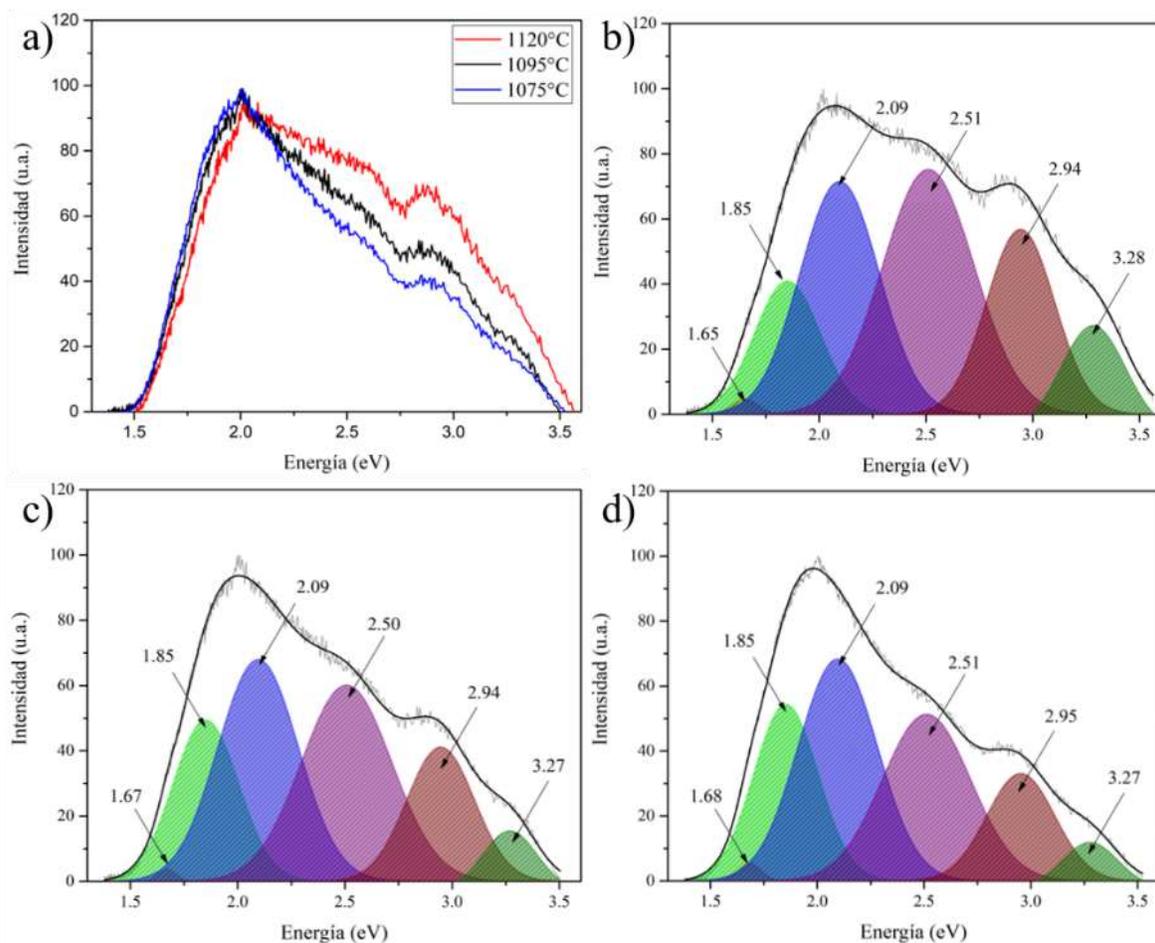


Figura 58. Espectros CL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Mn. Crecimientos (b)1120, (c) 1095 y (d) 1075 °C.

4.4.6 Análisis de las propiedades ópticas obtenidas mediante PL

Se llevaron a cabo medidas de PL para compararlos los resultados ópticos con los ya obtenidos por CL. En la **Figura 59 (a)**, se observan los espectros PL normalizados recolectados de las tres zonas de crecimiento. Se destaca que la muestra de GaN dopada con Mn resultó ser la menos luminiscente. Esto limitó el ajuste de las componentes observadas por PL. Sin embargo, se lograron resolver luminiscencias similares a las obtenidas por CL.

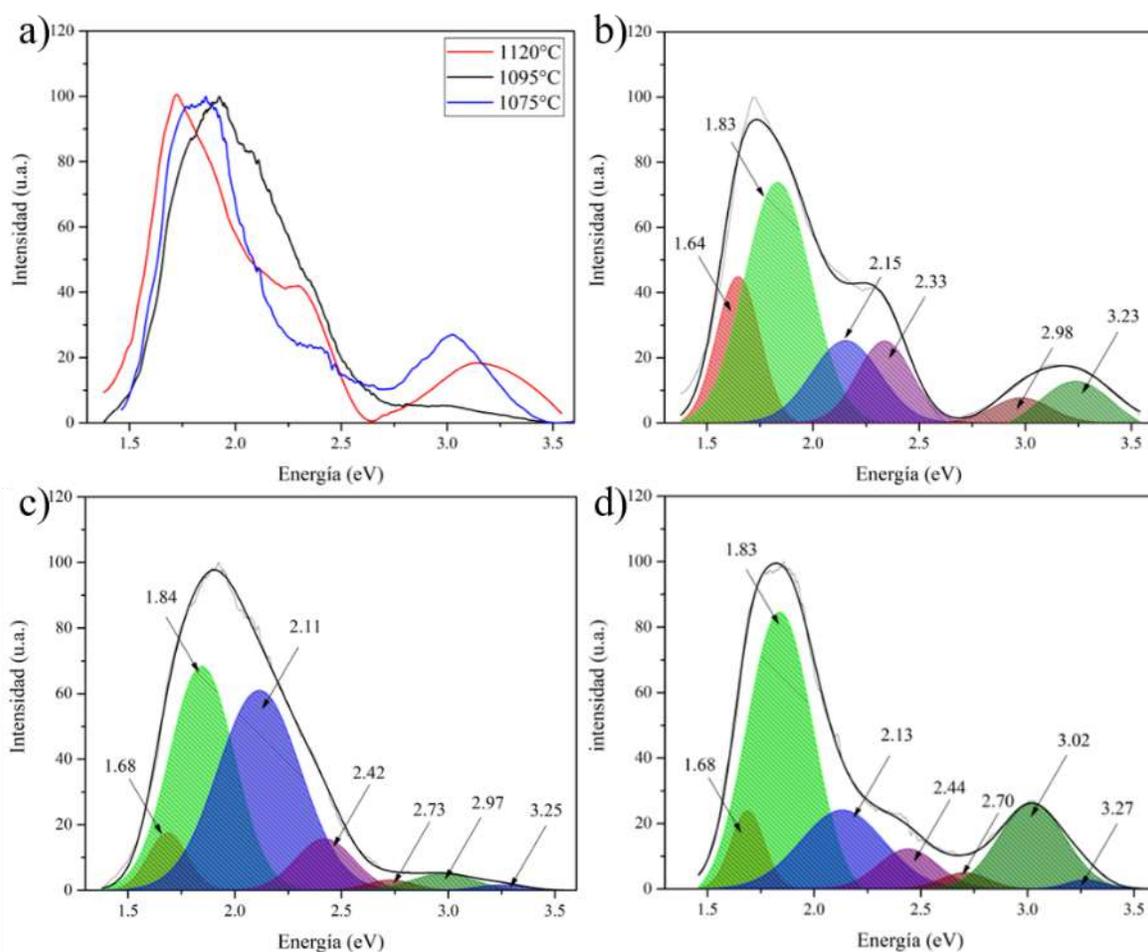


Figura 59. Espectros PL obtenidos a 300K del crecimiento de GaN:Mn. Crecimientos (b)1120, (c) 1095 y (d) 1075 °C.

La luminiscencia roja centrada en 1.83-1.84 eV fue la emisión predominante en los tres espectros, mostrando un aumento en su intensidad relativa conforme disminuyó la temperatura

de síntesis. Este fenómeno es similar al observado por CL y se atribuyó a un aumento en la densidad de defectos en la zona C.

Un fenómeno muy interesante sucede para la luminiscencia verde y azul, en el cual tenemos grandes variaciones no observadas en otras muestras. En el caso de las bandas verdes, tenemos componentes centradas desde 2.33 hasta 2.44 eV, cuyos datos difieren de los reportados en las otras muestras. Además, cuentan con valores de FWHM ($\sim 290\text{-}320$ meV) menores. Esto sugiere que cambiando la fuente de excitación podríamos estar promoviendo otro tipo de defectos. Reshchikov *et. al.* observaron esta luminiscencia verde en muestras muy resistivas, ricas en Ga y con FWHM entre 240-340 meV, proponiendo que esta banda resulta de la transición entre el estado excitado del defecto antisitio Ga_N y su estado base [Reshchikov M. *et. al.* (2005)]. Es plausible que la alta incorporación de Mn promueva una conductividad tipo-p, al comportarse como un aceptor en GaN. No obstante, es necesario realizar medidas eléctricas para confirmar el tipo de conductividad del material.

Por otro lado, en las zonas B-C, no se lograba ajustar la curva sin tomar en cuenta dos componentes en el rango de 2.7-3.02 eV. Sin embargo, es difícil observar una tendencia clara en las intensidades relativas de estas componentes. En lo que respecta a la luminiscencia amarilla, se aprecia un desplazamiento no lineal hacia menores energías conforme se reduce la temperatura de síntesis. Este efecto no ocurre en las medidas ópticas realizadas por CL.

4.4.7 Caracterización de los modos vibracionales por Raman

La técnica de espectroscopia Raman nos permitió detectar los modos principales presentes en la muestra de GaN: Mn. Los espectros de las tres zonas de síntesis se muestran en la **Figura 60**, en donde se observa que el espectro con mayor intensidad resultó ser el de la zona crecida a mayor temperatura. Los cuatro modos principales se centran en 140 [E_2 (low)], 535 [A_1 (TO)], 561 [E_2 (high)] y 718 cm^{-1} [A_1 (LO)]. La **Tabla 36** presenta los desplazamientos de cada uno de los modos mencionados. De nuevo, estos resultados indican que existe una mayor deformación a lo largo del eje-c de crecimiento, lo que promueve la generación de defectos lineales como dislocaciones de borde, de tornillo o *twinnings*. A su vez, un ligero corrimiento en el modo E_2 (high) nos sugiere que también existen defectos bidimensionales, posiblemente fallas de apilamiento. La propuesta que explica el origen de la luminiscencia roja se ve apoyada por estos resultados.

Tabla 36. Cuantificación del desplazamiento de los principales modos vibracionales presentes en GaN:Mn.

Modos Vibracionales	Posición reportada en GaN libre de estrés (cm^{-1})	Posición en GaN dopado con Mn (cm^{-1})		Desplazamiento (cm^{-1})
		A	B	
E_2^L	144.0	A	140	-4
		B	140	-4
		C	140	-4
$A_1(\text{TO})$	531.8	A	535	+3.2
		B	535	+3.2
		C	535	+3.2
E_2^H	568.0	A	561	-7
		B	561	-7
		C	561	-7
$A_1(\text{LO})$	734.0	A	718	-16
		B	716	-18
		C	718	-16

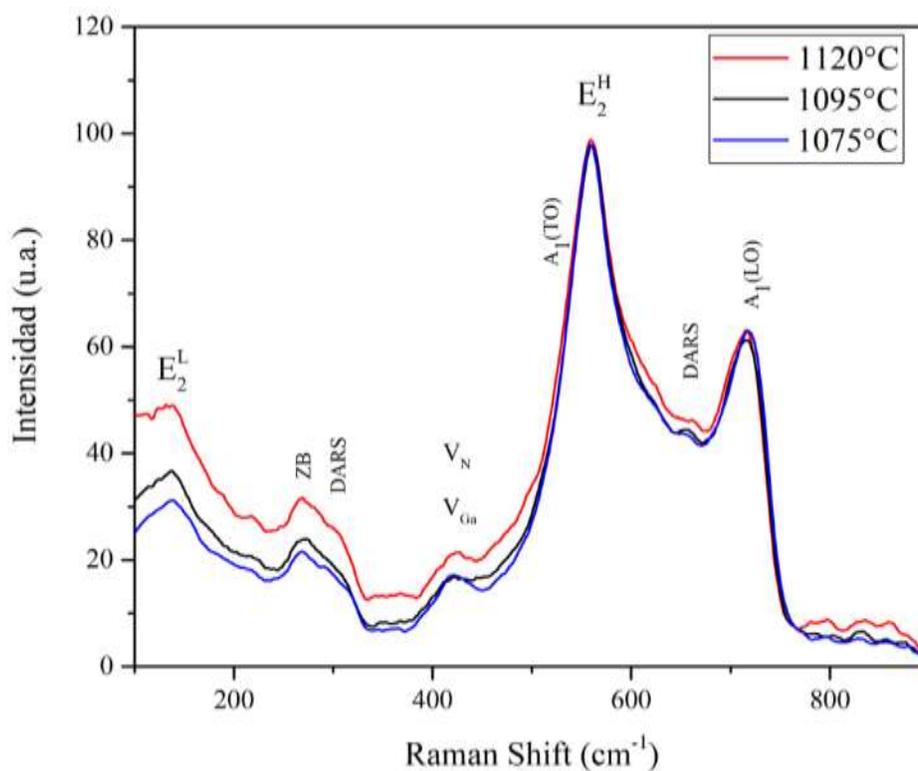


Figura 60. Espectros normalizados de Raman obtenidos a 300K de las estructuras de GaN:Mn.

Dos señales atribuidas a DARS se centran en 300 y 660 cm^{-1} , acompañadas de ensanchamientos atribuidos al desorden del sistema. Por otro lado, en esta muestra, se aprecia una tenue señal asignada como un LVM ($\sim 422 \text{ cm}^{-1}$) debido a defectos del tipo V_{Ga} . Esto se podría explicar proponiendo que en realidad la densidad de defectos nativos del tipo V_{Ga} o V_{N} se ve opacada con respecto a los del tipo sustitucional Mn_{Ga} .

4.4.8 Análisis de las propiedades magnéticas observadas por SQUID

Se realizaron medidas SQUID a 298 y 5K de la muestra de GaN dopada con Mn para determinar el efecto de esta impureza sobre las propiedades magnéticas. Las curvas M-H se presentan en la **Figura 61**, mostrando un comportamiento ferromagnético a ambas temperaturas de lectura.

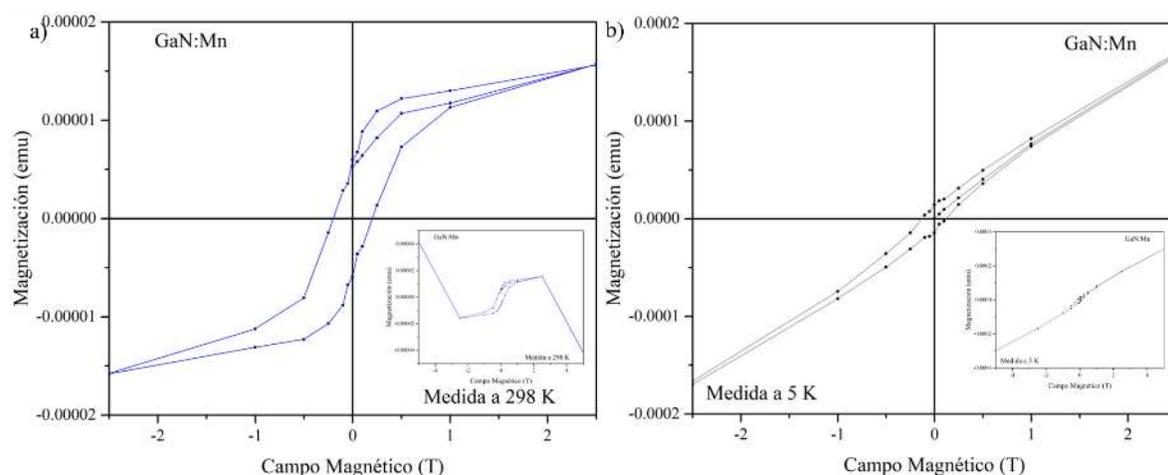


Figura 61. Curvas de $M(\text{emu})$ vs. $H(\text{T})$ de la muestra de GaN:Mn adquiridas a (a) 298K y (b) 5K.

La **Figura 61(a)** indica que la señal diamagnética pertenece al sustrato $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Si}$ (100). Sin embargo, en el rango de $\pm 2.5 \text{ T}$ se aprecia un predominio la curva de histéresis atribuida al crecimiento de GaN:Mn con valores de la M_s de 1.55×10^{-5} emu. Por otro lado, la señal del sustrato se ve opacada totalmente por la señal ferromagnética de la muestra cuando se alcanzan los 5K [ver **Figura 61(b)**]. Además, la forma de la curva tomada a 5K es característica de materiales ferromagnéticos que poseen una mezcla de estados monodominio (SD, single-domain) y multidominio (MD, multi-domain). Esto indica que probablemente la muestra posea partículas que van del rango nanométrico hasta el micrométrico [Tauxe L. (2003)].

Se ha reportado que el estado ferromagnético es muy estable para concentraciones de dopaje cercanas al 10% de Mn en GaN. Se ha propuesto que un mecanismo de doble intercambio sea el causante del ferromagnetismo, sugiriendo un llenado parcial de las bandas t_2 del Mn. Esto es posible debido a que, como intrínsecamente el GaN sin dopar tiende a tener una conductividad tipo-n debido a donantes nativos, se espera que estos electrones adicionales compensen a los aceptores Mn^{+3}/Mn^{+2} , llenando la banda t_2 y reduciendo la temperatura de Curie (T_c) [Graf T. et. al. (2003)].

Por último, los valores de coercitividad difieren por un orden de magnitud con respecto a las tres muestras analizadas previamente, mostrando valores de 0.19 (298 K) y 0.12 (5 K) T. Del mismo modo, los valores de remanencia (M_{rs}) fueron de 6.0×10^{-6} (298 K) y 1.42×10^{-5} (5 K), mostrando también una clara diferencia con respecto a las muestras de GaN dopadas con O, Cr y Fe.

5 Conclusiones

- I. Se logró crecer GaN dopado con impurezas magnéticas (Fe, Cr, Mn) y no magnéticas (O) sobre un sustrato de $\text{Ni}_{180}\text{Cr}_{20}/\text{Si}(100)$ mediante evaporación térmica. Además, el arreglo experimental permitió crear un gradiente de temperatura que afectó directamente la concentración de las impurezas.
- II. La cuantificación de la composición elemental llevada a cabo por EDS indicó que se logró una incorporación de 0.19, 1.19, 8.75 y 11.80 porcentaje atómico de Fe, Cr, Mn y O, respectivamente para cada muestra. A su vez, se calculó la relación atómica Ga/N sugiriendo que, en muestras crecidas en un ambiente rico en N, la tendencia de esta relación va en aumento conforme se disminuye la temperatura de crecimiento. En caso contrario, en ambiente rico en Ga, esta tendencia se revierte.
- III. El análisis de la estructura cristalina mediante XRD determinó que todas las muestras sintetizadas poseen la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN, y no se confirmó ninguna fase secundaria. Aunado a esto, la muestra de GaN:Mn presentó un mayor desplazamiento en el valor 2θ de los planos principales, debido a la alta concentración de Mn incorporado.
- IV. La caracterización realizada por SEM dio a conocer que la morfología observada en cada muestra es muy variada, destacando la formación de caras hexagonales, característico del plano basal del GaN. Así mismo, se confirmó la presencia de micro-nanoestructuras.
- V. La técnica de XPS confirmó la presencia de las impurezas magnéticas al detectar las especies de Fe^0 , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^0 , Cr^{+3} , Cr^{+6} y Mn^{+2} , en las respectivas muestras.
- VI. Por Raman se identificaron los principales modos vibracionales, sugiriendo que todas las muestras cuentan con defectos lineales y bidimensionales. Los modos locales vibracionales indican la presencia de defectos puntuales, presuntamente V_{Ga} .
- VII. Los resultados de CL y PL confirmaron la presencia de defectos nativos del tipo V_{Ga} y sus complejos, así como de defectos puntuales del tipo O_{N} , Fe_{Ga} , Cr_{Ga} , Mn_{Ga} ,

responsables de las emisiones observadas en el rango visible al introducir niveles donantes y aceptores en la estructura de bandas del GaN. En lo particular: la luminiscencia amarilla, centrada ~ 2.1 eV, se atribuyó a una transición entre un nivel donante creado por un defecto del tipo O_N y un nivel aceptor profundo inducido por el complejo $V_{Ga}O_N$. El origen de la banda roja centrada en 1.85 eV se debe a una transición entre un estado creado por un aceptor profundo ($V_{Ga}O_N$) atrapado en un defecto estructural y la banda de conducción; La luminiscencia verde centrada en 2.51 eV se atribuye a una transición entre la banda de conducción y el estado excitado 0/- del complejo $V_{Ga}O_N$. La luminiscencia azul ubicada en el rango de 2.7-3.0 eV se atribuye a una transición entre la banda de conducción y los niveles aceptores inducidos por las impurezas magnéticas; la banda ultravioleta se asigna a una transición entre el nivel donante (O_N) y un nivel aceptor inducido presuntamente por V_{Ga} .

- VIII. Los datos obtenidos mediante SQUID confirmaron que el sustrato $Ni_{80}Cr_{20}/Si$ (100) presenta un comportamiento diamagnético. Las curvas M-H de la muestra de GaN:O indican un posible ferromagnetismo a 5K inducido por V_{Ga} . Por otro lado, la muestra de GaN:Fe (~ 0.20 % atóm.) presentó una señal ferromagnética a 5 y 298K atribuida a una fuerte hibridación entre los orbitales 3d del Fe y 2p del N. Además, se observó una curva de histéresis ferromagnética a 5 y 298K en el crecimiento de GaN:Cr (~ 1.2 % atóm.). Estos resultados en conjunto con los obtenidos por XPS, CL y PL, apoyan la teoría de que el origen del ferromagnetismo en esta muestra se deba a un mecanismo de doble intercambio magnético debido al “salto” cuántico (*hopping*) entre los estados de las impurezas sustitucionales, del tipo Cr_{Ga} , debido a una hibridación entre los orbitales 3d del Cr, los 2p del N y los 4s del Ga. Por último, la muestra de GaN:Mn (~ 8.8 % atóm.) también presentó un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente y 5 K, proponiendo que el origen esta señal ferromagnética se deba a un mecanismo de doble intercambio.

Referencias

- Aguilera-Morillo M., A. A.-M. (2018). Stochastic modeling of Random Acces Memories reset transitions. *Mathematics and Computers in Simulation*, 197-209.
- Babic B., K. F. (1980). Magnetic properties and magnetic interactions in chromium-rich Cr-Fe alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 41(22), 1303-1309.
- Beamson G., B. D. (1992). *High resolution XPS of organic polymers : the Scienta ESCA300 database*. Chichester.
- Biesinger M., P. B. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257, 2717–2730.
- Briggs D., G. J. (2003). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester: IMPublications.
- Buchner M., H. K. (2018). Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics. *Journal of Applied Physics*(124), 161101-1 to 161101-13.
- Calarco R., M. R. (2005). Epitaxial growth of Fe on GaN(0001): structural and magnetic properties. *Phys. stat. sol.*, 202(5), 754-757.
- Chang Y., C. A. (2002). Electron-beam-induced optical memory effects in GaN. *Applied Physics Letters*, 80(15), 2675.
- Chen W., L. Y. (2013). Depth-resolved confocal micro-Raman spectroscopy for characterizing GaN-based light emitting diode structures. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 84, 113108.
- Choi H., S. H. (2005). Single-Crystalline Diluted Magnetic Semiconductor GaN:Mn Nanowires. *Advanced Materials*, 17, 1351-1356. doi:10.1002/adma.200401706
- Dietl T., O. H. (2000). Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287, 1019-1022.
- Dingle R., a. I. (1971). Donor-acceptor pair recombination in GaN. *Solid State Communications*, 9, 175-180.
- Domingo C., S. J. (2012, September). An overview of the analytical characterization of nanostructured drug delivery systems: Towards green and sustainable pharmaceuticals: A review. *Analytica Chimica Acta*, 744, 8-22.
- Dutrow B., C. M. (2019, Abril 5). *Geochemical Instrumentation and Analysis*. Retrieved from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- Ebaid M., K. J. (2013). Controlled growth mode of high-aspect-ratio GaN nanorods by Ni/In/Ga catalyst. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 385105.
- Freitas J. Jr., M. W. (2002). Donor-related recombination processes in hydride-vapor-phase epitaxial GaN . *Phys. Rev. B*, 66(23), 233311.
- Furdyna J. (1988). Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64(4), 29-64.
- Gao C., B. O. (2009). Thermal stability of epitaxial Fe films on GaN(0001). *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 95, 111906-1 to 111906-3.
- Ghazali N., Y. K. (2014, December 18). Synthesis of gallium nitride nanostructures by nitridation of electrochemically deposited gallium oxide on silicon substrate. *Nanoscale Res Lett*, 9(1), 685. doi:10.1186/1556-276X-9-685
- Glaser E., F. J. (2003). Optically detected magnetic resonance of (effective-mass) shallow acceptors in Si-doped GaN homoepitaxial layers. *PHYSICAL REVIEW B*, 68(19).
- Gosk J., M. Z. (2003). Magnetic Properties of (Ga,Fe)N. *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, 16(1), 79-82.
- Graf T., G. S. (2003). Prospects for carrier-mediated ferromagnetism in GaN. *Phys. stat. sol.*, 239(2), 277-290.
- Guzmán G. (2016). *CICESE REPOSITORIO*. Retrieved from <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/88>

- Guzmán G., H. M. (2016). Influence of oxygen incorporation on the defect structure of GaN microrods and nanowires. An XPS and CL study. *Semicond. Sci. Technol.*, 31, 1-10.
- Harima H. (2002). Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, R967–R993.
- Hashimoto M., Z. Y. (2002). High temperature (>400 K) ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor GaCrN grown by ECR molecular-beam epitaxy. *Solid State Communications*, 122, 37-39.
- Hashimoto M., Z. Y.-Y. (2003). MBE growth and properties of GaCrN. *Journal of Crystal Growth*, 251, 327-330.
- Hattori N., E. K. (2010). Surface treatments toward obtaining clean GaN(0 0 0 1) from commercial hydride vapor phase epitaxy and metal-organic chemical vapor deposition substrates in ultrahigh vacuum. *Applied Surface Science*, 4745-4756.
- Heitz R., M. P. (1997). Excited states of Fe³⁺ in GaN. *PHYSICAL REVIEW B*, 55(7), 4382-4387.
- Henry C. (1976, March). Some recent fundamental advances in radiative and nonradiative transitions in semiconductors. *Journal of Luminescence*, 12-13, 47-56. doi:10.1016/0022-2313(76)90064-8
- Herrera Zaldivar M., F. P. (1998). Luminescence from growth topographic features in GaN:Si films. *Journal of Applied Physics*, 83(462).
- Holt D., a. J. (1989). *SEM Microcharacterization of Semiconductors*. San Diego: Academic Press Limited. doi:ISBN 0-12-353855-6
- Holt D., a. Y. (2007). *Extended Defects in Semiconductors* (2007 ed.). Cambridge. Retrieved from ISBN: 0521819342/9780521819343
- Huerta V. (2018). *CISECE REPOSITORIO*. Retrieved from <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2060>
- Jeol. (2019). Retrieved from https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
- Joshi V. (2016). Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(3), 1503-1513.
- Kane M., A. A. (2005). Magnetic and optical properties of Ga_{1-x}MnxN grown by metalorganic chemical vapour deposition. *Semiconductor Science and Technology*(20), L5-L9.
- Katsikini M., P. K. (2003). Raman study of Mg, Si, O, and N implanted GaN. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 94(7), 4389-4394.
- Katz, C. (2001, Octubre 28). *La pagina de Claudio Katz, textos de ciencias sociales*. Retrieved from Mito y Realidad de la Revolución Informática: <http://lahaine.org/katz/b2-img/Mito%20y%20Realidad%20de%20la%20Revoluci%C3%B3n.pdf>
- Kim J., M. H. (2004). Hybridization of Cr 3d-N 2p- Ga 4s in the wide band-gap siluted magnetic semiconductor Ga_{1-x}Cr_xN. *PHYSICAL REVIEW B*, 70, 161315-1 to 161315-4.
- Larkins E., H. J. (1995). 2-Molecular Beam Epitaxy of High-Quality GaAs and AlGaAs. In *Molecular Beam Epitaxy Applications to Keys Materials* (pp. 114-274). William Andrew.
- Lewandowska R., L. J. (2010). Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials. In *Encyclopedic of Materials: Science and Technology (Second Edition)* (pp. 1-6). Elsevier.
- Li D., S. M. (2001). Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 90(8), 4219.
- Li X., C. J. (1997). Depth-resolved and excitation power dependent cathodoluminescence study of GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 70(438).
- Liu W., W. P. (2019). Hybrid spintronic materials: Growth, structure and properties. *Progress in Material Science*, 27-105.
- Liu X., W. S. (2004). Observation of ferromagnetism above 900K in Cr-GaN and Cr-AlN. *Applied Physics Letters*, 85(18), 4076-4078.

- Malguth E., H. A. (2006). Structural and electronic properties of Fe³⁺ and Fe²⁺ centers in GaN from optical and EPR experiments. *PHYSICAL REVIEW B*, 74, 165202-1 to 165202-12.
- Milosev M., S. H. (1998). Chromium Nitride by XPS. *Surface Science Spectra*, 5, 138-144.
- Moldovan G., R. M. (2006). Effects of KOH etching on the properties of Ga-polar n-GaN surfaces. *Philosophical Magazine*, 86(16), 2315-2327.
- Moulder J. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
- Munson C., G. J. (2007). Chapter 10-Laser-based Detection Methods of Explosives. In *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives* (pp. 279-321). Aberdeen Proving Ground, USA: Elsevier Science.
- My Scope, Microscopy Australia*. (2019, Mayo 23). Retrieved from <https://myscope.training/index.html#>
- Naumkin A., K.-V. A. (2012). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. Retrieved from <https://srdata.nist.gov/xps/>
- Neamen, D. (2012). *Semiconductor Physics and Devices*. New York: McGraw-Hill.
- Néel L. (1955). Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Advances in Physics*, 4(14), 191-243 .
- Neikov O., Y. N. (2019). Chapter 1 - Powder Characterization and Testing. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition)* (pp. 3-62). Kiev.
- Neugebauer J., a. V. (1996). Native defects and impurities in GaN. *Advances in Solid State Physics*, 35, 25-42.
- Ofushi H., O. M. (2001). Fluorescence x-ray absorption fine structure study on local structures around Fe atoms heavily doped in GaN by low-temperature molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 78(17), 2470-2472.
- Pankove J., H. J. (1976). Photoluminescence of ion-implanted GaN. *Journal of Applied Physics*, 47(5387).
- Park S., L. H. (2002). Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals. *Applied Physics Letters*, 80(22), 4187-4189.
- Paynea B., B. M. (2011). X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxides surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*(184), 29-37.
- Pearton S., A. C. (2003). Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics. *Materials Science and Engineering*, 40, 137-168.
- Pereira L., W. U. (2012). Evidence of N substitution by Mn in GaN. *PHYSICAL REVIEW B*, 86, 195202.
- Physical Electronics: A division of ULVAC-PHI*. (2019). Retrieved from <https://www.phl.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>
- Reshchikov M., a. M. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(061301).
- Reshchikov M., K. R. (2001). Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped GaN films. *PHYSICAL REVIEW B*, 64(11).
- Reshchikov M., T. A. (2003). Photoluminescence from freestanding GaN with (1010) orientation. *MRS online PROCEEDINGS LIBRARY ARCHIVE*, 798, Y5.53.
- Reshchikov M., Z. M. (2001). Photoluminescence Study of Defects in GaN Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 639, G6.7.1-G6.7.6.
- Reshchikov M., a. K. (2001). Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped GaN films. *Phys. Rev. B.*, 64(11), 115205.
- Ross M. (1998). The Invention of the Transistor. *Proceedings of the IEEE*, 86(1), 7-28.
- Roul B., R. M. (2011). Experimental evidence of Ga-vacancy induced room temperature ferromagnetic behavior in GaN films. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 99, 162512.
- Rudolph P., B. K. (2003). Physical chemistry of the femtosecond and nanosecond laser-material interaction with SiC and a SiC-TiC-TiB₂ composite ceramic compound. *Applied Surface Science*, 208-209, 285-291.

- Scopus. (2019). Retrieved from Analyze search results: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=f6f4e49356decc3daff3e05aa14a3af0&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28semiconductors%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=29&count=717128&analyzeResults=Analyze+results&txGid=89c18a14cb769df63c8009efd7700bfc>
- Semiconductor sales revenue worldwide from 1987 to 2019 (in billion U.S. dollars)*. (2019). Retrieved from Statista: <http://www.statista.com/statistics/266973/global-semiconductor-sales-since-1988/>
- Shakil M., H. A. (2018, August). Ferromagnetism in GaN doped with transition metals and rare-earth elements: a Review. *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1570-1577.
- Shanthi S., H. M. (2005). Polymorphism in the ferromagnetic GaCrN-diluted magnetic semiconductor: Luminescence and structural investigations. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 98, 013526.
- Shanthi S., H. M. (2005). Strongly localized exciton luminescence in Cr-doped GaN. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 86, 092102.
- Shon Y., K. Y. (2004). Ferromagnetic behavior of p-type GaN epilayer implanted with Fe⁺ ions. *Journal of Applied Physics*, 95(2), 761-763.
- Spencer, J. (2014). *Knitting Technology (Third Edition)*. Woodhead Publishing.
- Suk Han D., P. K. (2005, January 10). Ferromagnetic Mn-doped GaN nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(3), 032506-1 to 032506-3. doi: 10.1063/1.1852725
- Tauxe L. (2003). *Paleomagnetic Principles and Practice*. La Jolla: Kluwer Academic Publishers.
- Thermo Scientific XPS*. (2019). Retrieved from <https://xpssimplified.com/elements/gallium.php>
- Van de Walle C., S. C. (1998). Theory of doping and defects in III-V nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 189-190, 505-510.
- Walther-Meißner-Institut*. (2019). Retrieved from <https://www.wmi.badw.de/methods/squid.htm>
- Wang G., W. Z. (2018). Proposal for Multi-Gate Spin Field-Effect Transistor. *IEEE Transactions on Magnetics*, 54(11). doi:10.1109/TMAG.2018.2831696
- Witte H., F. K. (2004). DEEP DEFECTS IN Fe-DOPED GaN LAYERS ANALYSED BY ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL SPECTROSCOPIC METHODS. (M. R. Society, Ed.) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 798, Y5.37.1-Y5.37.6.
- Xu F., X. Y. (2004). Single-Crystalline Gallium Nitride Microspindles: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability. *Advanced Functional Materials*, 14(5), 464-470.
- Yang H., L. T. (2000). Nature of the 2.8-eV photoluminescence band in Si-doped GaN. *PHYSICAL REVIEW B*, 62(19).
- Yonenaga, I. (2005, April 14). Hardness, Yield Strength, and Dislocation Velocity in Elemental and Compound Semiconductors. *Materials Transactions*, 45(9), 1979-1985.
- Zajac M., D. R.-S. (2001, February 26). Magnetic and optical properties of GaMnN magnetic semiconductor. *Applied Physics Letters*, 78(9), 1276-1278.
- Zhang L., W. S. (2017). One-step fabrication of porous GaN crystal membrane and its application in energy storage. *Scientific Reports*, 7(44063).