

00358



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACION, CARACTERIZACION Y ESTRUCTURA
ELECTRONICA DE ALGUNOS SEMICONDUCTORES DE
BRECHA AMPLIA

T E S I S

Que para obtener el Grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS
(Ciencia de Materiales)

P R E S E N T A

ARSHAD MAHMOOD. Begum

2-1-10

DIRECTORES DE TESIS:

DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

Méx'co, D.F.

2000



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.

A la memoria de mi Padre

Shafiq Ahmed Junjua

Quien no puede esperar a ver me junto como Doctor.

Con mucho Cariño y Amiración

Muchas bendiciones de Allah a mi padre

God bless him always

A mi Madre

Por su sufrimiento
Por su ayuda moral y espiritual

A mi Esposa,

Rubina

Por sus grandes esfuerzos para ayudarme a cumplir este trabajo
Y
por su valiosa compañía

A mis hijos

Maryam y Umar

Con mucho Amor

A mis suegros

Por su ayuda moral y espiritual

A mis hermanos y hermanas

Agradecimientos

A los doctores Stephen Muhl Saunders y Luis Enrique Sansores por la dirección de esta tesis y por su gran apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A Secretaría de Relaciones Exteriores y Gobierno Mexicano por el apoyo económico recibido.

Al Dr. Guillermo Aguilar Sahagun, Director del Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo brindado y uso de la infraestructura del instituto para cumplir mi trabajo doctoral.

Agradezco los apoyos económicos recibidos: de la DGAPA por medio de los proyectos IN114998 y IN101597, del CONACYT por el proyecto 27676E, y la Unión Europea a través del proyecto "Silicon Carbide Films Prepared by RMS, PECVD y MRPECVD". Estos apoyos permitieron adquirir equipos.

A Dr. Eduardo Andrade Ibarra y Lázaro Huerta y Juan Carlos por las mediciones de RBS.

A Dr. J. Esteve y Dr. A. Louse de la Universidad de Barcelona, España para las mediciones de XPS.

A Leticia Baños por su asistencia en las mediciones de Rayos-X.

A Dr. Jesús Heiras por su apoyo moral.

"A la memoria de mi amigo Mohd. Arshad con mucho cariño".

A un amistad respetable "Dr. Anwar-ul-Islam".

A Dr. Ashfaq Ahmed (Chairman PAEC), Dr. Hamid Ahmed Khan (Director PINSTECH) y Dr. Khunab Gul (Head NPD) por su apoyo moral.

A mis amigos y compañeros de trabajo en Pakistán y en México, especialmente Manuel García, Salvador Rodríguez, que de una u otra manera me han apoyado en el momento requerido.

CONTENIDOS

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción	5
1.2 Semiconductores de Brecha Ancha.....	5
1.3 Propiedades Intrínsecas de Materiales de Brecha Ancha.....	6

Capítulo 2

Carburo de Silicio Cristalino

2.1 Introducción.....	10
2.2 Estructura Cristalina del SiC.....	10
2.3 Propiedades Electrónicas del SiC.....	15
2.4 Comparación de las Propiedades del SiC con Otros Semiconductores.....	15
2.5 Descripción Histórica de la Investigación en SiC.....	17
2.5.1 Proceso de Acheson.....	19
2.5.2 Proceso de Lely.....	19
2.5.3 Proceso de Lely Modificado.....	20
2.6 Crecimiento Epitaxial.....	20
2.6.1 Epitaxy de Haz Molecular.....	20
2.6.2 Depósito de Vapor Químico.....	21
2.7 Nuevas Tendencias en la Preparación de Películas de SiC.....	21

Capítulo 3

Bases Teóricas

3.1 Introducción.....	22
3.2 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	24
3.3 Modelo de Thomas-Fermi.....	24
3.4 Formalismo de Hohenberg-Kohn.....	25
3.5 Formalismo de Kohn-Sham.....	27
3.5.1 Densidad que Varía Lentamente.....	29
3.5.2 Densidad Alta.....	29
3.6 Aproximación de Gradiente Corregido (GGA).....	30
3.6.1 Introducción.....	30
3.6.2 Comparación sobre los Resultados Numéricos, y Razonamiento de GGA con LSD y GEA.....	30
3.7 Pseudopotencial.....	32
3.8 Programa Serial de Energía-Total de Cambridge (CASTEP).....	35

Capítulo 4

Estructura Electrónica de Compuestos del Grupo-IV y Nitruros del Grupo-III

4.1 Introducción.....	37
4.2 Método Computacional.....	41
4.3. Resultados.....	42
4.8 Discusión.....	80
4.9 Conclusión.....	8.2

Capítulo 5

Módulo Volumétrico

5.1 Introducción.....	85
5.2 Energía Total.....	90
5.2.1 Módulo Volumétrico de Compuestos del Grupo-IV (SiC, GeC) y Nitruros del Grupo-III.....	90
5.3 Discusión.....	92
5.4 Conclusion.....	93

Capítulo 6.

Proceso de Depósito Asistido por Plasma y El Proceso de Espurreo

6.1 Introducción.....	99
6.2 Proceso de Crecimiento de Películas Delgadas.....	99
6.3 Técnicas de Depósito.....	101
6.4 Plasmas.....	102
6.4.1 Longitud de Debye.....	102
6.4.2 Parámetro g del Plasma.....	103
6.4.3 Frecuencia del Plasma.....	104
6.4.4 Otros Parámetros.....	104
6.5 Erosión Catódica (Espurreo).....	105
6.6 Rendimiento de Espurreo.....	107
6.7 Espurreo con Magnetron.....	108
6.8 Técnica de Espurreo Reactivo con Magnetron.....	108
6.9 Mecanismo de Espurreo.....	109
6.10 Parámetros de Depósito.....	111
6.10.1 Presión.....	111
6.10.2 Corriente y Voltaje de Descarga y Flujo de Gas.....	112
6.11 Efectos del Bombardeo sobre la Morfología del Material Preparado.....	112

Capítulo 7

Desarrollo Experimental

7.1 Introducción.....	113
7.2 Parámetros de Depósitos.....	113
7.3 Caracterización de las Películas.....	116
7.3.1 Elipsometría.....	116
7.3.2 Perfilometría.....	119
7.3.3 Técnicas Analíticas de Origen Nuclear ((TAON).....	120
7.3.4 Difracción por Rayos X.....	124
7.3.5 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	124
7.3.6 Espectroscopía de Fotoelectrones Producidos por Rayos X.....	128

Capítulo 8

Películas Delgadas por Espurreo Reactivo con Magnetron

8.1 Introducción.....	131
8.2 Desarrollo Experimental.....	132
8.3 Resultados.....	137
8.4 Conclusión.....	171
Discusión General.....	174
Conclusiones.....	179
Referencias.....	181

RESUMEN

Los semiconductores de brecha amplia tales como algunos carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN) se reconocen como materiales promisorios para aplicaciones novedosas precisamente a causa de sus brechas amplias. Este trabajo doctoral consistió en el desarrollo de un modelo teórico y de un estudio experimental de estos semiconductores.

En cuanto a los estudios teóricos, están aquí enfocados sobre las propiedades electrónicas de carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN). Se presentan los cálculos de la estructura de bandas, la densidad de estados, la densidad de carga y otros parámetros importantes de los politipos de zincblenda y wurzita de estos semiconductores de brecha amplia usando la técnica de funcional de densidad y energía-total en la aproximación de densidad local, que es un método mecánico-cuántico ab-initio muy poderoso. Las brechas de energía importantes han sido determinadas y comparadas con resultados teóricos y experimentales previos. También se ha calculado el módulo volumétrico de los politipos wurzita y zincblenda de compuestos del grupo-IV y nitruros del grupo-III, adaptando las ecuaciones de Mumaghan y Cohen. Además, también se ha reportado por primera vez sobre el estudio teórico de GeC cristalino en sus estructuras zincblenda y wurzita.

El trabajo experimental consistió en el desarrollo de un sistema para el depósito de películas, (RMS) con el fin de preparar SiC y AlN de alta calidad. Se observó una correlación entre los parámetros de depósito y las propiedades físicas de películas delgadas de SiC y AlN, preparadas por espurreo reactivo con magnetrón. Las muestras han sido caracterizadas por varias técnicas avanzadas como difracción de rayos-X, RBS (retrodispersión de Rutherford), espectroscopía FTIR, perfilometría, elipsometría, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de fotoelectrones producidos por Rayos-X (XPS). Se observó que se puede preparar por esta técnica películas de buena calidad de SiC y AlN. Unas películas de SiC se depositaron en AlN (SiC/AlN/Si) y se observa una indicación de la cristalinidad de SiC.

Abstract

Wide band semiconductors like group-IV carbides (SiC, GeC) and group-III nitrides (GaN, AlN, BN) are materials with potential applications, especially, due to their wide band gap. My Ph.D. work consists of theoretical and experimental development of these semiconductors.

Theoretically, we have focussed on the electronic properties of group-IV carbides (SiC, GeC) and group-III nitrides (GaN, AlN, BN). We have calculated the band structure, density of states and charge density of zincblende and wurzite polytypes of these wide band gap semiconductors by using the density functional and total energy techniques in generalized gradient approximation which is ab-initio quantum mechanical method. Important energy gaps have been determined and compared with the previous theoretical and experimental results. We have also calculated the bulk modulus of zincblende and wurzite polytypes of group-IV carbides and group-III nitrides by using the Murnaghan and Colle equations. Moreover, we have also reported, for the first time, that GeC crystallizes in zincblende and wurzite structures.

The experimental work consists of the development of the reactive magnetron sputtering system (RMS) and finally to prepare good quality thin films of SiC and AlN. The correlation between the deposition parameters and the physical properties of SiC and AlN thin films has been observed by using the RMS technique. The samples have been characterized by using advanced techniques like X-Ray diffraction, RBS (Rutherford backscattering spectroscopy), ellipsometry, profilometry, Fourier transform Infra-red (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). It is observed that good quality films of SiC and AlN can be prepared by using RMS technique.

Título de la tesis:

Preparación, Caracterización y Estructura Electrónica de algunos Semiconductores de Brecha Ancha.

Grado y nombre del tutor o director de tesis:

DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

INV. TIT. "B" T.C.

DR. ENRIQUE SANORES CUEVAS

INV. TIT. "B" T.C.

Institución de adscripción del tutor o director de tesis:

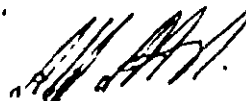
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Resumen de la tesis: (Favor de escribir el resumen de su tesis a máquina, como máximo en 25 renglones a un espacio, sin salir de la extensión de este cuadro.)

En cuanto a los estudios teóricos se enfocaron sobre las propiedades electrónicas de carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN). Se calcularon la estructura de bandas, la densidad de estados, densidad de estados, densidad de cargas y otros parámetros importantes de los politipos de wurzita de estos semiconductores de brecha ancha usando la técnica de funcional de densidad local, por lo que es un método mecánico-cuántico ab-initio muy poderoso. Las brechas de energía importantes han sido determinadas y comparadas con resultados teóricos y experimentados previos. También se han calculado el módulo volumétrico de los politipos wurzita y zincblenda de compuestos del grupo-IV y nitruros del grupo-III, adaptando las ecuaciones de Murnaghan y Cohen. Además, también se reporta por primera vez sobre el desarrollo teórico de GeC en sus estructuras zincblenda y wurzita. El trabajo experimental consistió en el desarrollo de un sistema para el depósito de películas, (RMS) con el fin de preparar SiC y AlN de alta calidad. Se observa una correlación de los parámetros de depósito con las propiedades físicas de películas delgadas de SiC y AlN preparado por espurreo reactivo con magnetron. Las muestras han sido caracterizadas por varias técnicas avanzadas como difracción de rayos-X, RBS (Retrodispersión de Rutherford), espectroscopia FTIR, Perfilometría, elipsometría, XPS. Se observa que películas de buena calidad de SiC y AlN se puede preparar por esta técnica.

LOS DATOS ASENTADOS EN ESTE DOCUMENTO CONCUERDAN FIELMENTE CON LOS REALES Y QUEDO ENTERADO QUE, EN CASO DE CUALQUIER DISCREPANCIA, QUEDARÁ SUSPENDIDO EL TRÁMITE DEL EXAMEN

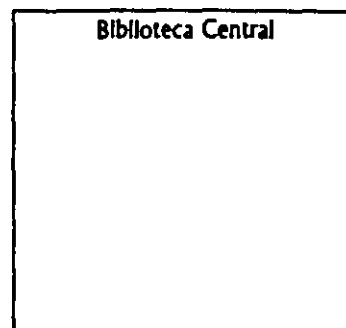
Fecha de solicitud: 23-03-00



Firma del alumno

Acompaño los siguientes documentos:

- Nombramiento del jurado del examen de grado
- Aprobación del trabajo escrito por cada miembro del jurado
- Copia de la última revisión de estudios
- Comprobante de pago de derechos por registro del grado



CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1. Introducción

Los semiconductores son materiales que tienen brechas prohibidas suficientemente estrechas de tal manera que la excitación térmica permite a un número pequeño de electrones pasar a la banda de conducción. El factor importante en un semiconductor es esta cantidad de electrones. Es claro que la concentración de estos electrones puede ser influenciada por una cantidad pequeña de impurezas químicas, por la superficie del material o por defectos.

Los semiconductores han tenido un desempeño importante en la revolución tecnológica. Los grandes avances en la electrónica y en la ciencia computacional fueron posibles gracias a una mejor comprensión de las propiedades de los semiconductores.

Desde el punto de vista de la ciencia básica, de la física del estado sólido en particular, los semiconductores han sido un tema central y fundamental. La investigación de las propiedades de los semiconductores ha llevado no sólo al descubrimiento y construcción del transistor (premio Nóbel, 1956) sino también a nuevas perspectivas en las propiedades de tales materiales como por ejemplo, tunelamiento (premio Nóbel, 1973 y 1986), desorden (premio Nóbel, 1977), y nuevos efectos cuánticos (premio Nóbel, 1985). Además, los estudios de la estructura de bandas de semiconductores han tenido gran impacto en el conocimiento de la estructura electrónica de los sólidos. La mayoría de las aplicaciones de los dispositivos se han enfocado en semiconductores de brecha pequeña que es generalmente del orden de 1.5 eV. Las investigaciones sobre la estructura electrónica ha necesitado el uso de las teorías de la mecánica cuántica, la óptica y el electromagnetismo.

Durante los pasados 50 a 60 años, la mayor aspiración de la física de la materia condensada ha sido explicar y predecir las propiedades de los sólidos conociendo sólo las identidades de los átomos constituyentes. Recientemente, este objetivo ha sido alcanzado para la mayoría de las propiedades de los semiconductores. Los alcances se pueden entender de una mejor manera debido al progreso que se ha tenido en la comprensión de las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores.

1.2. Semiconductores de Brecha Amplia

Los materiales de brecha amplia coordinados tetraédricamente que involucran a los primeros elementos de la tabla periódica, tales como Be, B, C y N tienen propiedades extremas comparadas con los semiconductores convencionales, también coordinados tetraédricamente. Estas propiedades únicas los hacen interesantes para una variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como revestimientos duros para herramientas mecánicas, compuestos cerámicos/metálicos, absorbedores de calor y en el desarrollo de dispositivos electrónicos. Los últimos son el tipo de aplicaciones con mayores requerimientos ya que se necesitan

materiales monocristalinos o policristalinos con pureza grado semiconductor para alcanzar un desempeño adecuado, además de que estos materiales presentan grandes dificultades para obtenerse en forma de monocristales puros. Debido a esto, actualmente sus propiedades no son completamente conocidas.

Con el fin de hacer una elección racional del material para aplicaciones específicas, es necesario comprender las interrelaciones entre las propiedades intrínsecas de los materiales y las dependencias de estas propiedades en función del número atómico, la estructura cristalina, y así sucesivamente. En última instancia, las propiedades de los materiales pueden relacionarse directamente con su estructura electrónica. Los materiales tetraédricamente coordinados pueden clasificarse como se indica a continuación:

1. Compuestos del grupo-IV, politipos de SiC y GeC.
2. Nitruros del grupo-III; BN, AlN, GaN, InN
3. Materiales que contienen elementos de la segunda fila de la tabla periódica; BN, BeO
4. Compuestos relativos al Be; BeCN₂ y Be₂C
5. Compuestos a partir de B; BN; BP; BAs
6. Materiales del tipo II-IV- N₂
7. Aleaciones entre III - N y aleaciones heterovalentes.

A lo largo de la presente tesis, se enfocará la atención en los primeros dos tipos de materiales, es decir politipos de SiC y de GeC y nitruros del grupo III (AlN, GaN, BN).

1.3. Propiedades Intrínsecas de Materiales Semiconductores de Brecha Amplia

En esta sección, se dan algunos ejemplos de como las propiedades electrónicas, estructurales y propiedades de enlazamiento de materiales semiconductores de brecha amplia se correlacionan y como ellas inciden en las aplicaciones a dispositivos. Estos materiales tienen un número considerable de ventajas, en especial para aplicaciones electrónicas, sobre los semiconductores convencionales. Entre éstas destacan: altos campos umbrales de rompimiento dieléctrico, resistencia a ambientes severos, capacidad para operar a temperaturas altas y conductividad térmica alta. Estas propiedades son importantes para una variedad de aplicaciones donde los semiconductores convencionales fallan. Por ejemplo, en semiconductores convencionales, la concentración de portadores intrínsecos a unos 100°C cancela los efectos de la impurificación y los hace inoperantes. Obviamente, debido a que la generación de portadores intrínsecos varía exponencialmente con el tamaño de la brecha prohibida, los materiales de brecha amplia tienen un papel importante en el tiempo de decaimiento de las cargas inducidas por excitación óptica, por ejemplo, en un MIS (acrónimos de Metal-Insulator-Semiconductor) o en un diodo Schottky. Esto puede permitir nuevos tipos de memoria semipermanente y detectores UV.

A temperaturas altas, la formación de diversos tipos de defectos también tienden a degradar al material. Por ejemplo, el movimiento de dislocaciones se produce por las migraciones y distorsiones de la red. La formación de vacancias y de sitios intersticiales también tienen una energía térmica de activación. Todos estos procesos requieren ruptura de enlaces y como los

enlaces covalentes son más fuertes, los materiales con este tipo de enlaces son más resistentes a la degradación.

Los materiales de brecha amplia que se consideran aquí derivan sus brechas amplias de enlaces covalentes fuertes. Esto también hace a estos materiales resistentes al daño por radiación. Estos efectos no solamente son importantes para la operación a alta temperatura, sino también para altas potencias y aplicaciones de alta frecuencia, dado que éstas últimas también conducen a la generación de calor. La conductividad térmica es así otro parámetro importante para el desempeño de un semiconductor. Los materiales de brecha amplia enlazados tetraédricamente tienen una conductividad térmica por medio de fonones a causa de sus grandes velocidades sónicas, que a la vez están estrechamente relacionadas a la rigidez de los enlaces. Lo último puede ser descrito mejor desde el punto de vista de fuerzas de enlace, constantes de fuerza involucradas en ciertos modos fonónicos.

La ionicidad es un parámetro importante en la constante dieléctrica la cual puede ser definida en términos de la razón entre la diferencia en los niveles de energía del átomo y la brecha efectiva entre estados de enlace y anti-enlace. La ionicidad f_i [1] está relacionada a la polaridad α_p [2] por $f_i = \alpha_p^2$ con

$$\alpha_p = \frac{|E_c - E_a|}{\sqrt{|E_c - E_a| + 4\beta^2}}, \quad (1.1)$$

donde E_c y E_a son los niveles de energía del catión atómico y del anión atómico respectivamente y β es la interacción covalente entre los orbitales sp^3 apuntando uno hacia el otro. La cantidad $E_c = \sqrt{|E_c - E_a| + 4\beta^2}$ puede interpretarse como una brecha efectiva promedio entre los niveles catiónico y aniónico. Los valores efectivos para estos niveles pueden obtenerse a partir de cálculos de primeros principios [3] y definen una escala de ionicidad. La razón fundamental que sustenta las propiedades únicas de los materiales que involucran los primeros elementos de la tabla periódica puede entenderse sobre la base de la imagen del enlace molecular simple representado en la ecuación (1.1).

Los semiconductores de brecha amplia tales como algunos carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN) se reconocen como materiales promisorios para aplicaciones novedosas precisamente a causa de sus brechas amplias. Mientras cada uno de estos materiales claramente tiene ventajas sobre el silicio y otros semiconductores tradicionales de los grupos III-V y II-VI, y es interesante ver como se comparan entre ellos. Específicamente, cuales son sus similitudes y diferencias que pueden determinar su selección para una aplicación particular. Este trabajo intenta dar respuesta, por lo menos parcialmente, a las cuestiones planteadas arriba al describir las tendencias en las propiedades físicas básicas de éstos y otros materiales relacionados.

A pesar de logros tecnológicos impresionantes en los años recientes, hay todavía algunos problemas en lo que concierne a las propiedades físicas básicas de estos compuestos, que tienen que ser resueltos. Además, en comparación con la época de los primeros estudios experimentales, los estudios teóricos incluyendo la programación computacional han

mejorado mucho. Por lo tanto, es importante volver a estudiar las propiedades fundamentales de estos semiconductores relevantes con nuevas aproximaciones. Actualmente las propiedades intrínsecas de estos materiales pueden calcularse a partir de primeros principios, con lo que se establece el estándar de calidad alta a ser alcanzado. Por ejemplo, los módulos de deformación, las constantes elásticas y la estructura de bandas.

A causa del acoplamiento estrecho entre las constantes de red de SiC y los nitruros, se puede esperar que SiC juegue también un papel importante como sustrato para nitruros del grupo III y viceversa. Esta es una razón más para estudiar cada uno de estos materiales en forma detallada.

Este trabajo de tesis está dividida en tres partes:

1. Simulación numérica de algunos semiconductores de brecha amplia SiC, GeC, AlN, GaN y BN.
2. Desarrollo de un sistema reactivo con magnetron (RMS) para el depósito de películas delgadas.
3. Preparación y caracterización de películas delgadas de SiC y AlN mediante el uso del sistema desarrollado (RMS).

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades de los carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN). En cuanto a los estudios teóricos, nos hemos enfocado sobre las propiedades intrínsecas de los politipos zincblenda y wurzita de estos materiales. Experimentalmente seleccionar SiC que pertenece a compuestos del grupo IV y el AlN que es un miembro de los nitruros del grupo-III. Nuestros resultados experimentales y teóricos contribuyen a entender las propiedades intrínsecas de estos materiales tetraédricamente unidos, que incluyen algunos de los primeros elementos de la tabla periódica. Por supuesto, muchos problemas prácticos permanecen sin resolver para lograr las condiciones óptimas de depósito de estos materiales.

Como tal, el estado presente de progreso de cada una de las clases de materiales arriba mencionados es bastante diferente y cada una tiene su conjunto propio de problemas. Lo importante es determinar para qué áreas cada uno de estos materiales puede encontrar finalmente una ventaja única. Hemos hecho los cálculos de estructura de bandas de los politipos de estos semiconductores de brecha amplia usando el código CASTEP la cual es una técnica de primeros principios conjuntamente con varias aproximaciones. Según nuestro conocimiento, este es el primer reporte en que se han usado estas aproximaciones. También, es el primer reporte de los cálculos de la estructura electrónica, la densidad de estados, la densidad de carga y otros parámetros importantes de los politipos zincblenda y wurzita de estos materiales y los resultados se han comparado entre ellos y con los valores experimentales y teóricos reportados anteriormente.

Además, también se reporta por primera vez sobre la simulación numérica de GeC en sus estructuras zincblenda y wurzita. Se ha calculado el módulo volumétrico de los politipos wurzita y zincblenda de compuestos del grupo-IV y nitruros del grupo-III, adaptando las ecuaciones de Murnaghan y Cohen y los resultados se han comparados entre ellos y con valores experimentales reportados.

El trabajo experimental consistió en el puesto en operación de un sistema para el depósito de películas, espurreo reactivo con magnetrón (RMS), en el laboratorio de preparación de muestras del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM con el fin de preparar SiC y AlN de alta calidad. Un objetivo importante del trabajo experimental era de probar y en un caso mejorar el trabajo de Wahab, quien reportó en 1994 [3], por primera vez, la preparación de películas delgadas de 3C-SiC mediante la técnica de RMS. En nuestro caso usamos la misma técnica y las mismas condiciones de preparación usadas por Wahab, pero nuestros resultados fueron muy diferentes y además las películas obtenidas resultaron amorfas. Se reporta, por primera vez, que los resultados de Wahab y otros no son reproducibles.

El SiC amorfo, también es importante en la tecnología electrónica y opto-electrónica de los semiconductores. Se prepararon mediante RMS, y estudiaron películas de a-SiC de buena calidad en función de los parámetros de depósito. Parámetros como la temperatura de sustrato, la relación de argón-metano se han variado en una gama amplia de valores y se ha propuesto una correlación de los parámetros de depósito con las propiedades físicas del SiC. Además, también se prepararon películas de AlN por la misma técnica y se observó la indicación de la formación de las orientaciones (1000) y (0002) de este material la cual se puede controlar con los parámetros de depósitos.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: el capítulo primero da una descripción comprensiva de los materiales semiconductores de brecha amplia que involucran algunos de los primeros elementos de la tabla periódica tales como B, C y N mientras que el segundo capítulo da una descripción completa sobre SiC cristalino. En el capítulo 3, se describe las bases teóricas. El capítulo 4 describe los resultados y discusión de compuestos del grupo-IV (SiC y GeC) y nitruros del grupo-III (GaN, AlN y BN). En el capítulo 5 discutimos los resultados acerca del módulo volumétrico de los politipos wurzita y zincblenda de todos estos materiales. En el capítulo 6, se explica el proceso de depósito de películas, asistido por plasma y los parámetros básicos involucrados en el sistema de espurreo reactivo con magnetrón. El capítulo 7 versa sobre desarrollo experimental, y en el capítulo 8 se presentan los resultados y la discusión sobre películas delgadas de SiC y AlN preparadas por la técnica de RMS. Se concluye con una discusión y conclusión general.

CAPITULO 2

EL CARBURO DE SILICIO CRISTALINO

2.1 Introducción

Desde el punto de vista de las aplicaciones, los semiconductores de brecha amplia, como el carburo de silicio, diamante y los nitruros de grupo III, son muy importantes. Estos materiales tienen características interesantes e importantes; por ejemplo el SiC tiene una alta conductividad térmica, un alto punto de fusión, dureza extrema y resistencia al ataque químico y al daño mecánico [4-9]. La energía de la brecha para este material es también grande, entre 2.2 y 3.3 eV dependiendo de la estructura de los politipos [10, 11]. Por lo anterior, el SiC es adecuado para la fabricación de diodos emisores de luz [12, 13] y también es usado como ventanas transmisoras en celdas fotovoltaicas [14, 15]. Además es un buen candidato para películas de estado sólido en dispositivos electrónicos debido a su alta movilidad de carga [16] y a su velocidad de deriva estacionaria [17]. Dispositivos electrónicos de este material resisten altas temperaturas, altas frecuencias y altos voltajes de alimentación. Después del descubrimiento de estos importantes materiales semiconductores, el trabajo se ha dirigido hacia el mejoramiento de sus propiedades.

El silicio es el material que domina la industria de la electrónica hoy en día. El carburo de silicio (SiC) sin embargo, tiene propiedades superiores para dispositivos de potencia. Un cambio de tecnología del silicio al carburo de silicio revolucionará la electrónica de potencia.

2.2 Estructura Cristalina del SiC

El SiC es conocido como un semiconductor de brecha amplia que existe en muchos politipos diferentes [18, 19]. Entre estos politipos, el cúbico y el hexagonal son los más comunes. En todos los politipos que tienen el marco hexagonal que se presenta en la figura 2.1 el átomo de carbono está situado arriba del centro del tetraedro de átomos de Si y debajo un átomo de Si que pertenece a las capas próximas. La distancia entre átomos de Si o C vecinos es aproximadamente 3.08Å para todos los politipos [10]. El átomo de carbono se ubica en el centro de masa de la estructura triangular determinada por los cuatro átomos de Si para que la distancia entre el átomo de C a algún átomo de Si (marcado como C-Si en la figura 2.1) sea la misma. Consideraciones geométricas indican que esta distancia, C-Si, es $(3/8)^{1/2}$, es decir, aproximadamente igual a 1.89Å . La distancia entre dos planos de Si es, así, $(2/3)^{1/2}$ es decir aproximadamente 2.52Å . La altura de la celda unitaria, c , varía entre politipos diferentes. La relación c/a difiere de politipo a politipo, pero siempre está cerca del ideal para una estructura de mejor empacamiento. Esta relación es por ejemplo aproximadamente 1.641, 3.271 y 4.908 para los politipos 2H, 4H y 6H-SiC, respectivamente. La diferencia entre los politipos es el orden de apilamiento entre capas dobles que se suceden de átomos de silicio y carbono.

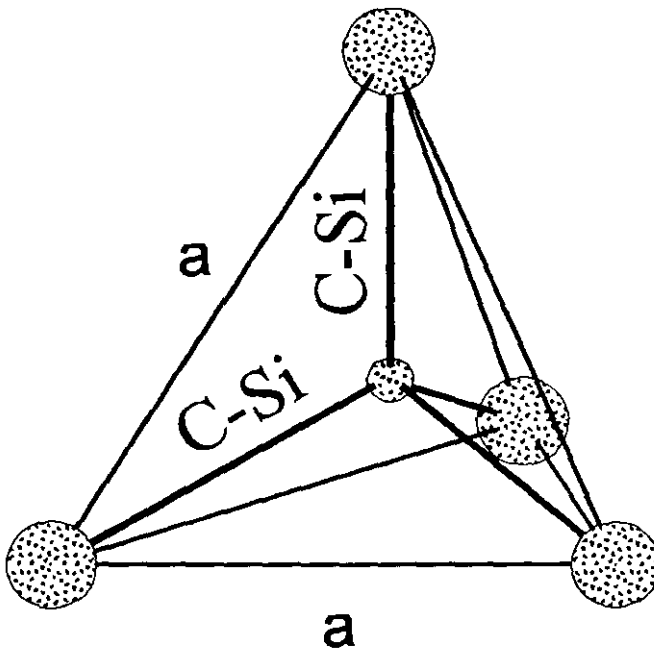


Figura 2.1 Enlace tetraédrico del átomo de carbono con los cuatro vecinos cercanos de Si.

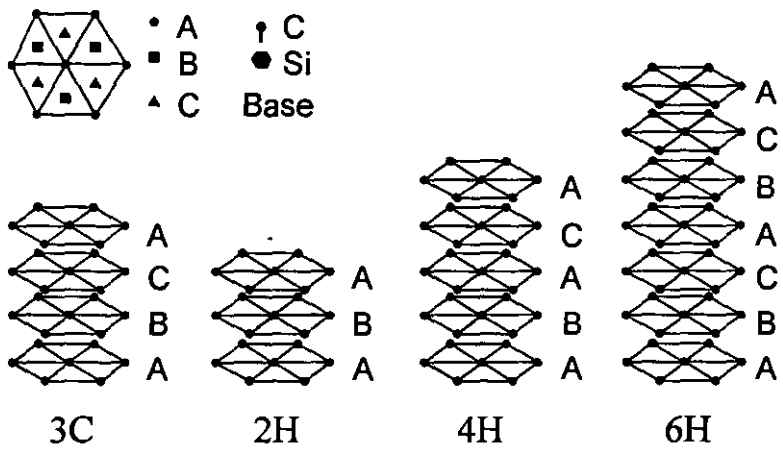


Figura 2.2 La secuencia de apilamiento de las capas dobles de 3C-, 2H-, 4H-, y 6H-SiC.

En la figura 2.2, la secuencia de apilamiento se muestra para los tres politipos más comunes, 3C, 6H y 4H. Si la primera capa doble se llama la posición A, la siguiente capa que puede ponerse, según una estructura empacamiento compacto, sobre la posición B o la posición C. Los politipos diferentes son construidos por permutaciones de estas tres posiciones. Por ejemplo, el politipo 2H-SiC tendrá una secuencia de apilamiento ABAB... El número denota la periodicidad y la letra de la estructura que resulta, la cual en este caso es hexagonal. El politipo 3C-SiC es el único politipo cúbico y tiene una secuencia de apilamiento ABCABC... ó ACBACB... El defecto cristalino común se llama "frontera de ubicación doble (DPB)", que es visto usualmente en 3C-SiC crecido sobre substratos de SiC-6H en la dirección "c". La falla sube cuando se encuentran islas de las dos posibles sucesiones de apilamiento ABCABC y ACBACB. El crecimiento de 3C-SiC sobre substratos de 6H-SiC en la dirección "c" y la evolución consiguiente y el control de las fallas DPB se ha estudiado en forma detallada por Powell y otros [20-22].

Hay varias maneras de designar las diversas estructuras pero la más común es la notación de Ramsdell la cual consiste en un número seguido por una letra como se muestra en la tabla 2.1. Así 3C denota estructura cúbica o β -SiC y todos los demás politipos son conocidos como α -SiC.

Tabla 2.1. Politipos Seleccionados de SiC

	Notación Ramsdell	Secuencia de Apilamiento
(cúbico o beta)	3C	ABCABC...
(alfa)	2H	ABAB...
	4H	ABACABAC
	6H	ABCACBABCACB....
	15R	ABCBACABACBCACBAB...

Hay en existencia unos 200 politipos probados, algunos con un período de apilamiento de varios cientos de capas dobles [23]. Es difícil comprender como estos cristales crecen, desde allí tiene que existir alguna 'memoria' que orienta los átomos en la secuencia de apilamiento correcta. Cuando por ejemplo, el politipo 6H-SiC crece cada átomo que aterriza sobre la superficie debe sentir por lo menos 6 capas abajo con el fin de encontrar su sitio apropiado. Cuando la secuencia de apilamiento suma varios cientos de capas dobles llega a ser aun más difícil comprender como estos cristales pueden crecer. Hay sin embargo mecanismos de crecimiento que ayudan a los átomos a encontrar el sitio correcto. Al mirar a un cristal de SiC a lo largo de la dirección-c todos los politipos se ven iguales ya que ésta es la dirección en la que las capas se apilan. Si uno mira los cristales desde el borde, la secuencia de apilamiento fácilmente se vería provisto que uno tuviera vista de resolución atómica. Es conocida la formación de espirales de crecimiento y se han estudiado en forma detallada por Amelinckx y

Tabla 2.2

La comparación de las propiedades de SiC con otros semiconductores

Propiedad	Si	GaAs	GaP	β -SiC (6H-SiC)	Diamante
La Brecha(eV) A 300 K	1.1	1.4	2.3	2.2 (2.9)	5.5
Temperatura de Operación Máxima	300	460	925	873 (1240)	1100 (Δ)
Punto de Fusión ($^{\circ}$ C)	1420	1238	1470	>1800	El cambio de fase
Estabilidad Física	Buena	Buena	Buena	Excelente	Muy Buena
Movilidad de Electrones R.T., $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{cm}$	1400	8500	350	1000 (600)	2200
Movilidad de Hoyos R.T., $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{cm}$	600	400	100	40	1600
Voltaje umbral E_b , 10^6 v/cm	0.3	0.4	---	4.0	10.0
Conductividad Térmica σ_T , $\text{W}/\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}$	1.5	0.5	0.8	5.0	20.0
Vel. de arrastre de Electrones Saturados V(sat), 10^7 cm/s	1	2	---	2.5	2.7
Constante Dieléctrica, K	11.8	12.8	11.1	9.7	5.5
Z_j Relativa	1	7	---	1100	8100
Z_K relativa	1	0.5	---	6	32

Stumane y por Verma [24, 25]. La espiral proporcionará un escalón que puede mostrar la totalidad o parte de la secuencia de apilamiento sobre un lado. Ya que el crecimiento procede al borde de la espiral, los átomos que inciden se orientarán ambos por los átomos subyacentes y los átomos sobre el lado de la espiral.

2.3 Propiedades Electrónicas del SiC

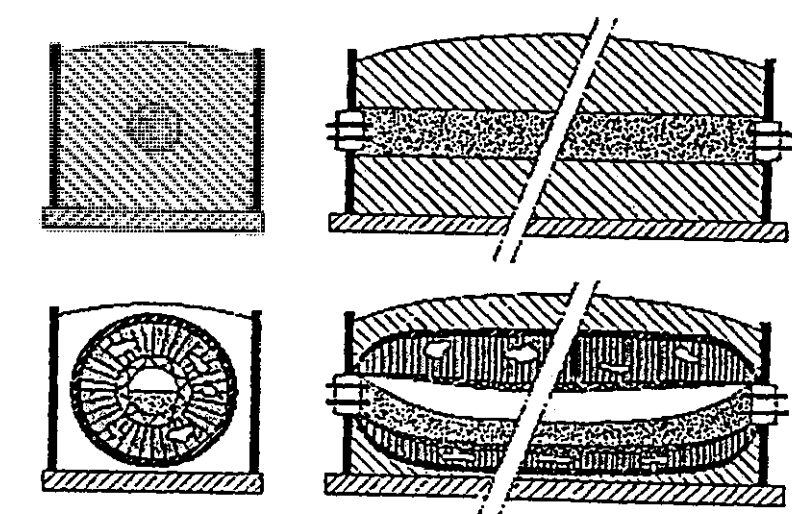
Los politipos distintos difieren sólo en el orden de las capas de apilamiento doble de átomos de Si y C. Sin embargo, esto afecta todas las propiedades electrónicas y ópticas del cristal. Las brechas de politipos diferentes recorren desde 2.39 eV para el politipo 3C-SiC y 3.33 eV para el politipo 2H-SiC. Los politipos importantes 6H-SiC y 4H-SiC tienen brechas de 3.02 eV y 3.27 eV, respectivamente. Todos los politipos son sumamente duros, muy inertes y tienen una conductividad térmica alta. Las propiedades tales como umbral intensidad de campo eléctrico, velocidad de arrastre y energías de ionización de impurezas son todas específicas para los politipos diferentes. En el caso de 6H-SiC, el umbral de intensidad de campo eléctrico es un orden de magnitud más alto que para Si y la velocidad de arrastre de electrones es aún más alta que para el GaAs. Estas propiedades pueden resumirse en las figuras de mérito tales como las de Johnsson o Keys [26].

2.4 Comparación de los Propiedades del SiC con otros Semiconductores

Una apreciación de la potencialidad del SiC puede ser obtenida examinando la tabla 2.2 [27], la cual es una comparación de sus propiedades con el diamante y el GaP (otros dos contrincantes para aplicaciones de temperatura altas) y los dos semiconductores más disponibles comercialmente, Si y GaAs. La temperatura de funcionamiento máxima se calculó relativa a la del Si al suponer un máximo para Si de 300°C y se multiplicó esta temperatura (expresada en K) por la relación de bandas de energías prohibidas. El máximo posible para el diamante es impuesto por un cambio de fase. El SiC no se funde a alguna presión razonable, pero sublima a temperaturas mayores de 1800°C. Por encima de 1500°C, su estabilidad física es óptima y su estabilidad en una atmósfera oxidante da una ventaja sobre el diamante. Se cree que la estabilidad a largo plazo a temperaturas altas será un problema con los compuestos III-V más comunes. Así el SiC tiene ventajas importantes donde una operación confiable a largo plazo es un requerimiento.

La movilidad de electrones y huecos del SiC a temperatura ambiente no se compara tan favorablemente como las otras propiedades, pero es aceptable para la mayoría de las aplicaciones. Para aplicaciones de potencia a temperatura alta, las ventajas del SiC y del diamante son manifiestas debido a sus altos valores de voltaje de ruptura y conductividad térmica.

Otra área potencial de aplicación para el SiC (y el diamante) es a alta frecuencia. Dos figuras de mérito para semiconductores en aplicaciones de alta frecuencia son aquéllas de Johnson (Z_J) [28] y Keye's (Z_K) [29]. Los valores relativos (al del Si) para estas cantidades se muestran en la tabla 7.2 e ilustran el alto potencial del SiC y del diamante.









-  Mezcla no reactante de SiO_2 y C con adiciones
-  Coraza de carbón con electrodos
-  Paredes
-  Grafito
-  SiC "amorfo"
-  Masa de SiC con vacíos que contienen cristales más grandes

Figura 2.3 El proceso de Acheson

2.5 Descripción Histórica de la Investigación del SiC

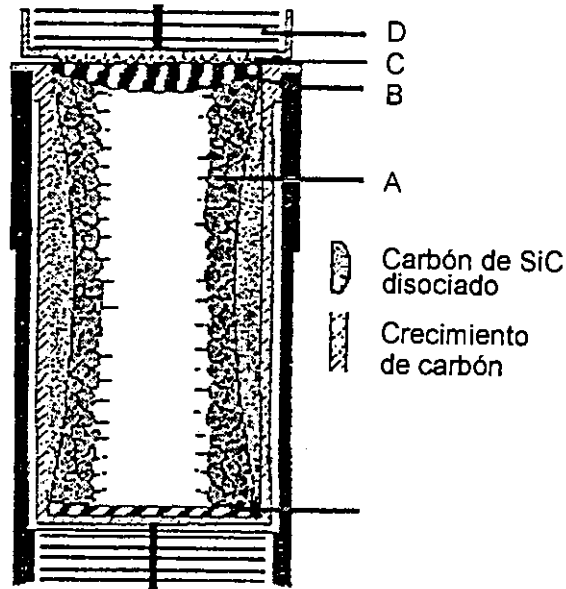
En 1824, Jones Jakob Berzelius [26] publicó un artículo que puede sugiere un enlace químico entre los elementos silicio y carbón. El comienzo de los dispositivos optoelectrónicos de SiC ocurrió en Europa. Alrededor de 1907, la compañía Marconi observó electro-luminiscencia en SiC [10] y en 1923 se fabricó, por vez primera, un diodo emisor de luz [26]. Sin embargo, se han tenido dificultades en la obtención de monocristales de alta calidad de SiC con características estables y por esto el desarrollo de la tecnología de semiconductores con base en SiC se ha demorado.

Antes de la mitad de 1950s, el SiC era sólo disponible mediante el método industrial de Acheson para hacer material abrasivo [30]. En 1955, Lely, de la República Federal Alemana, desarrolló una técnica de crecimiento para obtener cristales de SiC de alta pureza empleando técnicas de sublimación y recristalización, que se llama método de Lely [31]. Posteriormente en E.U.A, se fundaron diversos grupos de investigación en SiC. Tres conferencias internacionales sobre SiC tuvieron lugar en 1959, 1968 y 1973 [32-34].

A causa de las dificultades con el proceso de sublimación, se inició el uso de métodos de crecimiento en base a soluciones [35-37]. Aunque los resultados no fueron completamente satisfactorios, los pequeños cristales de β -SiC obtenidos contaron con propiedades eléctricas muy buenas [38]. A pesar de los progresos, el obstáculo importante para el desarrollo de SiC era la carencia de un proceso de crecimiento de cristales que fuera reproducible. Después de 1973 el trabajo a través del mundo sobre SiC decayó apreciablemente. Sin embargo, aún hubo acceso a información proveniente desde Westinghouse (Pittsburgh, EUA) [39], General Electric (Cleveland) y desde la Universidad de Kyoto (Japón) [40], además de un número de publicaciones sobre el tema provenientes desde la URSS [41], incluyendo artículos acerca de propiedades de estado sólido y procesos de sublimación. En 1977, Tairov Vodakov [42] publicó una reseña excelente acerca de algunas actividades desarrolladas sobre SiC. La mayoría de los grupos Europeos y de EUA trabajaron sobre 6H-SiC con excepción de algunos grupos de la URSS, que han publicado también sobre los materiales 4H y 3C.

En 1980 se presentó un interés renovado alrededor del mundo sobre la preparación de 6H-SiC como respuesta a las necesidades crecientes de la electrónica de temperatura alta. En 1981, el método de Lely había sido modificado por Tairov y Tsvetkov para usar cristales semilla a fin de obtener cristales de volumen grande [43]. Recientemente, cristales gruesos de 6H-SiC con un diámetro hasta de 75 mm, han sido crecidos por este método.

En la década de 1980, el crecimiento exitoso de películas de 3C-SiC epitaxial sobre substratos de Si [38] ha despertado un interés renovado en el desarrollo de este material. Se logró el crecimiento heteroepitaxial de SiC por Nishini y otros en Lewis NASA, usando un proceso CVD [38]. Muchos grupos usan ahora este proceso para crecer películas monocristalinas de 3C-SiC. En los últimos 10 a 15 años se ha logrado un progreso importante en la caracterización de estas películas, mejorando la calidad de las mismas y en la fabricación de dispositivos prototipo.



- A - Terrones de SiC original con crecimiento de nuevos cristales tipo plato.
- B - Capas densas de SiC
- C - Masa de intercrecimiento y apareamiento de platos pequeños de SiC con crecimiento cúbico excesivo
- D - Barbas exagonales y cúbicas en campos de radiación y además partes de la mufra

Figura 2.4 El proceso de Lely

2.5.1 Proceso de Acheson

La mayoría del material de SiC se ha producido por mucho por el proceso de Acheson. El proceso consiguió su nombre de su inventor Acheson. La simplicidad del proceso facilita la producción de enormes cantidades de SiC apropiado para procesos de moler y cortar. Sin embargo, parte del material producido por el proceso de Acheson puede tener la calidad adecuada para la producción de dispositivos electrónicos.

Una mezcla de sílice, carbón, aserrín y sal común (p. ej. 50% de sílice, 40% de coque, 7% de aserrín y 3% de sal común) se calienta en un horno eléctrico [10]. Este proceso térmico se realiza en un núcleo de grafito y el coque puesto centralmente en el horno; la mezcla de reactantes se pone alrededor de este núcleo. La mezcla se calienta entonces hasta una temperatura máxima de aproximadamente 2700°C, después de la cual la temperatura se rebaja gradualmente.

Después que el horno se ha disparado, el volumen extremo, que no alcanzó temperaturas tan altas, consiste de una mezcla no reactiva como se muestra en la figura 2.3. Dentro de esto hay un volumen donde la temperatura no ha alcanzado 1800°C. En este volumen la mezcla ha reaccionado para formar SiC amorfo. Cerca del núcleo, donde se obtienen temperaturas altas, se producirá primero SiC. Conforme la temperatura aumenta en el horno, esto se descompondrá nuevamente en grafito y Si. El grafito permanecerá en el núcleo, sin embargo, el Si reaccionará con el carbón para formar SiC en algunas partes más frías del horno. Fuera de la capa formada de grafito, el SiC útil se encuentra en forma de hilos de cristales que resplandecen desde el núcleo. El tamaño de los cristales disminuye conforme la distancia aumenta desde el núcleo.

2.5.2 Proceso de Lely

Un mejoramiento importante al proceso de Acheson es el proceso desarrollado por Lely en 1955 [31]. Terrones de SiC son empaquetados entre dos tubos de grafito concéntricos. El tubo interior es hiperbólico después que deja un cilindro de SiC que se agrupa dentro del tubo de grafito exterior llamado crisol. El crisol se cierra con una tapa de grafito con SiC y se pone dentro de un horno (figura 7.4) se calienta aproximadamente a 2500°C en una atmósfera de argón a presión atmosférica. A esta temperatura el SiC se sublima apreciablemente, dejando una capa de grafito en la parte extrema del cilindro y las plaquetas pequeñas comienzan a evolucionar desde la parte interior del cilindro de SiC como se ilustra en la figura 2.4. Estas plaquetas consecutivamente crecen a gran tamaño durante un calentamiento prolongado a esta temperatura. Cada plaqueta está atado sobre un borde al terrón original de SiC. Sobre la parte superior y la inferior del cilindro se forma una capa densa gruesa del SiC. La calidad de estos cristales puede ser muy alta, sin embargo, el rendimiento del proceso es bajo, el tamaño irregular, la forma de los cristales es normalmente hexagonal y estos existen sin ningún control del politipo. La pureza de los cristales es regida en su mayor parte por el material original que puede obtenerse en una alta pureza. El uso de material crecido por el proceso de Lely de alta calidad como substratos para un crecimiento epitaxial posterior es altamente ventajoso con respecto a la calidad cristalina que se obtiene desde estos substratos.

2.5.3 Proceso de Lely Modificado

A pesar de la alta calidad cristalina que puede obtenerse con el método de Lely, nunca se ha considerado como una técnica importante para una futura explotación comercial, a causa del bajo rendimiento y tamaños irregulares. En el proceso de Lely modificado que es un proceso de crecimiento de sublimación sembrado, estos problemas se superan, aunque al precio de una calidad cristalina apreciablemente inferior. El método fue primero exitosamente desempeñado por Tairove y Tsvetkov en 1978 [43], aunque intentos previos de un procedimiento de crecimiento similar ha sido intentado por Hergenrother y otros [44]. Siguiendo el trabajo acertado de Tairov y Tsvetkov la técnica ha sido empleada por otros grupos[45-50], como un indicador de la importancia de esta técnica. En 1978 Cree Research Inc. se fundó y los substratos hechos por la técnica de crecimiento de sublimación sembrado llegaron a estar comercialmente disponibles en 1991.

En la técnica de Lely modificada, el polvo de SiC o los terrones de SiC se ponen dentro de un crisol cilíndrico de grafito. El crisol se cierra con una tapa de grafito en la cual un cristal semilla está adjunto como se ilustra en la figura 2.5.

Recientemente, cristales grandes de 6H-SiC con un diámetro de hasta 75 mm han sido crecidos por este método. Hoy en día, obleas de 1 pulgada. o 30-mm de diámetro de 6H-SiC son comercialmente disponibles. El politipo se ha controlado durante el crecimiento del cristal grueso; también cristales gruesos de 4H- y 3C-SiC pueden ser crecidos por este método. Especialmente, técnicas de crecimiento de cristal grueso de 4H-SiC se han desarrollado rápidamente, y obleas de 1 pulgada o 30 mm han llegado a estar disponibles comercialmente del mismo modo que 6H-SiC. En el caso de 3C-SiC se han tenido muchas dificultades en el crecimiento de monocristales gruesos y aún no están disponibles comercialmente.

2.6 Crecimiento Epitaxial

Epitaxial viene de las palabras griegas “epi” que significa sobre, a o arriba y “taxis” que significa ordenación u orden. La traducción describe el proceso de crecimiento donde “los átomos son puestos de un modo ordenado en lo alto de un substrato”. El propósito del crecimiento epitaxial es crear una capa delgada de alta calidad o capas de composición diferente tales como uniones pn ásperas o heterointerfaces. Las diferentes técnicas para hacer esto están disponibles. En la próxima sección se dará una descripción breve para una de las más importantes técnicas de crecimiento epitaxial.

2.6.1 Crecimiento Epitaxial por Haz Molecular

El crecimiento epitaxial de haz molecular (MBE) es una técnica bien establecida para los compuestos III/V como GaAs y AlGaAs. La técnica permite interfaces sumamente bruscas entre diferentes impurificantes y/o heterointerfaces entre compuestos diferentes tal como entre GaAs y AlGaAs. El material fuente se guarda como fuentes elementales en celdas de efusión que se calientan para proveer una presión de vapor específica. Las celdas de efusión, que pueden abrirse o cerrarse con una contraventana mecánica, se orientan hacia el substrato el cual se guarda en una cámara bajo vacío. Debido a la presión baja dentro de la cámara de

crecimiento (aproximadamente 10^{-10} mbar), las colisiones entre átomos o moléculas en su camino hacia el sustrato no son comunes. El control de composición e impurificación es realizado por la regulación de la temperatura en las celdas de efusión y el sustrato.

2.6.2 Depósito de Vapores Químicos

El Depósito de Vapores Químicos (CVD) está destinado para uso en un régimen de presión entre varios mbar hasta presión atmosférica. Es común hacer una distinción entre el crecimiento a presión baja (LP-CVD) y el crecimiento a presión atmosférica (AP-CVD). Los precursores usados para el crecimiento de SiC son generalmente silano y propano. De aquí en adelante la técnica en este caso se llamará CVD.

2.7 Nuevas Tendencias en la Preparación de Películas de 3C-SiC

La alta temperatura de fusión de β -SiC desafortunadamente implica que la preparación de monocristales es difícil y así el número de dispositivos logrados es relativamente limitado. La mayor parte del esfuerzo dedicado a obtener materiales monocristalinos, hasta ahora, se ha enfocado en películas crecidas por la técnica de depósito de vapores químicos (CVD) sobre sustratos de silicio y α -SiC a temperaturas mayores de 1200°C [51-55]. A pesar del desacoplamiento entre las redes (20%) del silicio y β -SiC y del hecho de que β -SiC tiene la estructura de la zincblenda mientras que el Si tiene una estructura de diamante, se han crecido películas monocristalinas [56]. Típicamente las películas de SiC crecidas sobre un sustrato de Si tienen una interfaz SiC/Si abrupta, una concentración alta de fallas de red y un nivel alto de impurezas nativas. Estos problemas están relacionados con la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica ($\approx 8\%$) y el mal acoplamiento entre las redes de SiC y Si [52, 53]. Los métodos de crecimiento que emplean temperaturas bajas usualmente involucran el uso de plasmas o técnicas de filamento caliente a presiones reducidas (p. ej., CVD [57] asistido por plasma, crecimiento epitaxial por haces moleculares, utilizando fuentes gaseosas (GS MBE) [58-59], o espurreo [3, 60]).

Q. Wahab y otros [3], por primera vez, reportaron con éxito el crecimiento de películas epitaxiales de β -SiC por la técnica de espurreo con magnetrón reactivo (RMS) sobre sustratos de Si (100), el cual es un método alternativo del crecimiento de películas de SiC a temperaturas bajas. Se tiene información acerca del crecimiento de películas de 3C-SiC altamente orientadas sobre sustratos de silicio (001) por esta técnica. Estas películas fueron crecidas a temperaturas de sustrato que van desde 700 a 1100°C .

El crecimiento a temperaturas bajas hace a la técnica RMS de interés para la integración de dispositivos basados en 3C-SiC sobre silicio convencional complementados con semiconductores de óxidos metálicos y dispositivos bipolares.

CAPITULO 3

BASES TEORICAS

3.1. Introducción

El desarrollo de la teoría de bandas de energía comenzó hace setenta años cuando Bloch aplicó la mecánica cuántica para calcular la estructura electrónica de bandas en sólidos en 1928 [61]. El rápido progreso de la investigación experimental y teórica en semiconductores ha jugado un papel importante en el desarrollo de la teoría de bandas de energía. Es interesante notar que la teoría ha hecho una contribución vital al desarrollo de la investigación en semiconductores. La teoría de Bloch para un electrón está basada en la ecuación de Schrodinger

$$[p^2/2m + V(r)]\psi(r) = E\psi(r), \quad (3.1)$$

donde $V(r)$ es el potencial cristalino periódico que contiene las interacciones de un electrón con todos los otros electrones y núcleos del sólido y E es la energía de las bandas electrónicas. No obstante, una aproximación de un electrón en la teoría de bandas de energía ha explicado un gran número de datos experimentales y así se han obtenido resultados muy importantes. Por ejemplo, Wilson aplicó la teoría de bandas exitosamente para explicar la diferencia entre los conductores, semiconductores y aislantes eléctricos en estado sólido [62].

Los recientes enfoques teóricos a los estudios de los semiconductores son casi todos con base en el establecimiento de la teoría fundamental de bandas de energía. En los años finales de la década de los 50's, el progreso de las técnicas experimentales preparó el terreno para el crecimiento cristalino casi perfecto y se inició el uso de nuevos métodos experimentales de medida como, la aplicación de resonancia ciclotrónica para medir las masas efectivas del electrón o del hueco [63], métodos ópticos para estudiar el estado electrónico [61] y la reciente espectroscopia fotoelectrónica [64] para medir directamente la dispersión en bandas de energía. Por otra parte, el desarrollo acelerado de las computadoras ha conducido a logros significativos en el cálculo de la estructura electrónica de las bandas de energía.

Desde el primer cálculo de estructura de bandas en el germanio hace algo más de 40 años [65], la estructura de bandas electrónicas en semiconductores ha sido estudiada por muchos investigadores, los cuales han empleado diversos métodos computacionales de creciente sofisticación. El método de onda plana ortogonalizada (OPW) se usó ampliamente a principios de la década de 1970 [66]. Otros métodos con base en enfoques empíricos o semiempíricos son también bastantes populares en el estudio de estos sistemas. Estos incluyen el modelo orbital de enlace [67], uso de parámetros universales de Harrison [68, 69], el método extendido de Huckle [64], la construcción de parámetros apropiados de Slater-Koster [64] y el método de enlace ajustado empírico (ETM) de Cohn y Bregstresser [70-77]. Estos métodos apuntan todos a usar orbitales (sp^3) ortonormales mínimos para obtener las estructuras básicas de bandas en semiconductores.

En años recientes, usando la teoría funcional de densidad local (LDFT) en conjunción con métodos de primeros principios con aproximación tales como el método pseudopotencial (PM) [78-81], la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) o la combinación lineal de orbitales localizados (LCLO) [82-84], el método de onda plana aumentada (APW) y su versión (LAPW) linearizada [85, 86], etc., pueden obtenerse rutinariamente y de una forma altamente precisa las estructuras de bandas de numerosos semiconductores. Es notable que ahora las propiedades del estado base tal como la energía de cohesión, el módulo de volumen, la constante de equilibrio de red y las frecuencias de fonones de algunos semiconductores se pueden calcular de forma tal que poco difieren de los valores medidos experimentalmente [79, 80, 83].

Uno de los desarrollos más importantes en el decenio de 1960 es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) de Kohn-Sham-Hohenberg [87, 88] que permite resolver exactamente el problema de un gas de electrones que interactúan fuertemente sobre una partícula única que se mueve en un potencial no local efectivo. Esta teoría ha dado no solamente un enfoque más riguroso a la ecuación (3.1) sino también logra un progreso importante en el cálculo práctico de la estructura electrónica de bandas que se desarrolla en el cálculo semi-empírico previo al cálculo auto-consistente actual. En la década de 1970, se dedicó un esfuerzo considerable a la investigación teórica de la estructura cristalina no perfecta tal como la introducción de la superficie, defecto ó esfuerzo (stress) en el cálculo de la estructura electrónica de bandas. Ya que hay reconstrucción de la red cristalina y la carga electrónica, el potencial se cambia en la ecuación (3.1). Este cambio tiene que ser evaluado auto-consistentemente si la estructura electrónica es calculada aproximadamente. Para lograr esto, el potencial electrónico se expresa como una función de la densidad electrónica y las variaciones en la densidad se calculan auto-consistentemente. DFT provee un cuadro completo en el cálculo del potencial en la ecuación (3.1). Sin embargo, DFT es simplemente una teoría formal que no da un cálculo práctico útil de la correlación del electrón y la interacción de intercambio. Algun tipo de aproximación tienen que usarse.

El *pseudopotencial ab-initio* [88] es una de las más recientes variaciones de la teoría pseudopotencial. Este tiene varios nombres como pseudopotencial de "primeros principios", pseudopotencial DFT etc. La primera aplicación de estos potenciales fue para estudiar las energías totales y las propiedades estructurales de los sólidos. Los métodos ab initio han sido utilizados para calcular las propiedades físicas de materiales tales como las constantes de red y constantes elásticas. Después de muchos refinamientos, ahora es posible aplicarlos a sistemas de varios átomos y estudiar una gran cantidad de problemas interesantes. De todos los métodos, el método del pseudopotencial de la energía-total es el único con el cual es posible modelar sistemas de muchos átomos y dio origen al cálculo mecánico cuántico de una amplia gama de problemas interesantes, se espera que en el futuro pueda generar más aplicaciones mecánico cuánticas en diferentes campos de la ciencia. El incremento en el número de los átomos que se puede manejar, depende directamente del incremento en la eficiencia computacional del método pseudopotencial ab initio, lo que significa que hay un incremento en una clase de problemas en los que es más efectivo usar el modelo mecánico cuántico que el experimento para determinar los parámetros físicos de los sistemas. Los cálculos de energía total se pueden aplicar únicamente cuando se usan varias simplificaciones y aproximaciones. Una de estas aproximaciones es DFT para modelar interacciones electrón-electrón y pseudopotencial que modela interacciones electrón-ion.

3.2 Teoría de Funcionales de La Densidad (DFT)

La teoría de funcionales de la densidad (DFT), es una teoría que permite remplazar la función de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ del electrón N por la ecuación asociada de Schrodinger con la densidad electrónica $\rho(r)$ y su esquema de cálculo asociado. DFT es una de las teorías más recientes para tratar sistemas de muchas partículas. La historia de DFT empezó con el trabajo de Thomas y Fermi. En la siguiente sección se explica el modelo de Thomas y Fermi.

3.3 Modelo de Thomas-Fermi

Thomas y Fermi [89] fueron los pioneros de la DFT en los años 1920's (Thomas 1927, Fermi 1927, 1928a, 1928b, March 1975), sin embargo, hasta antes de 1964 sólo se le consideraba como un modelo y es justo hasta este año que adquiere el *status* de teoría.

En este modelo hay dos suposiciones básicas:

1. Los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio fase de 6 dimensiones para el movimiento de un electrón en razón de dos para cada volumen de h^3 .
2. Hay un campo de potencial efectivo que está determinado por la carga nuclear y la distribución de los electrones.

En la primera suposición se toma en cuenta que cada estado de energía tiene un volumen h^3 y puede ser ocupado por dos electrones de espines opuestos, mientras que en la segunda suposición se propone el potencial dentro del cual se mueven los electrones. En general, este modelo calcula la energía total del sistema como una funcional de la densidad electrónica. Es un resultado muy importante ya que, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es una *observable*. Ésta sería la ventaja que tendría el modelo de T-F sobre el resto de los métodos, los cuales calculan la energía total del sistema como una funcional de la función de onda.

Desafortunadamente, Thomas y Fermi sólo dieron fundamentos para el caso de moléculas, además, el modelo que ellos proponen no predice adecuadamente la energía de enlace molecular. Esto, unido al hecho de que los resultados que se obtienen cuando se estudia un sistema de muchos átomos no son tan exactos como los resultados que se obtienen a través de otros métodos, provocó que el modelo de Thomas-Fermi se subestimara, considerándolo un método demasiado simple. Muchas modificaciones y mejoramientos a la teoría de Thomas-Fermi se han hecho durante muchos años.

Sin embargo, después de la presentación del modelo de Hohenberg y Kohn en 1964, la situación cambió. Ellos demostraron que el modelo de T-F, para estados base, podía considerarse como una aproximación a una teoría exacta la cual es la teoría de Funcionales de Densidad. Ellos probaron que la energía total de un gas de electrones es una funcional única y exacta de la densidad electrónica $\rho(r)$. Actualmente, DFT desarrollado por Hohenberg y Kohn en 1964 [90] y Kohn y Sham en 1965 [91] dio origen a un método para describir los efectos de correlación e intercambio en un gas de electrones.

3.4 Formalismo de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn [89, 90] desarrollaron un principio variacional formal exacto para la energía del estado base en el cual la densidad $\rho(r)$ es la función variable. En este principio se considera una funcional $F[\rho(r)]$ universal, que se aplica a todos los sistemas electrónicos en su estado base no importa cual sea el potencial externo. El objetivo principal de las consideraciones teóricas fue la descripción de esta funcional. Una vez conocida, es relativamente fácil determinar la del estado base en un potencial externo determinado.

Consideremos una colección de un número arbitrario de electrones, encerrados en una caja y moviéndose bajo la influencia de un potencial $v(r)$ externo y la repulsión de Coulomb mutua. El sistema electrónico puede ser descrito por el Hamiltoniano en la forma

$$H = T + V + U, \quad (3.2)$$

donde

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr, \quad (3.3)$$

$$V = \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr, \quad (3.4)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \psi^*(r) \psi^*(r') [1/|r-r'|] \psi(r') \psi(r) dr dr' \quad (3.5)$$

donde ψ es la función de onda total del sistema, T es la energía cinética, V es la energía potencial de los electrones en presencia del potencial $v(r)$ externo, y U es la repulsión de Coulomb entre electrones.

Se ha visto que para un sistema de N electrones, el potencial $v(r)$ externo fija completamente al Hamiltoniano, por lo tanto N y $v(r)$ determinan todas las propiedades para el estado base no degenerado. Aquí $v(r)$ define el trabajo del marco nuclear entero para una molécula. Esto también determina todas las propiedades electrónicas incluyendo el número de electrones.

Hohenberg-Kohn usando la densidad de electrones $\rho(r)$ en el lugar de N y $v(r)$ presentaron dos teoremas:

1. El primer teorema afirma que el potencial $v(r)$ externo se determina dentro de una constante aditiva trivial, por la densidad de electrones $\rho(r)$.

Ya que ρ determina el número de electrones, se sigue que $\rho(r)$ también determina la función de estado base y todas las otras propiedades electrónicas del sistema. Este teorema puede ser probado considerando la densidad de electrones $\rho(r)$ para el estado base no degenerado de algún sistema de N electrones. La densidad electrónica en algún punto r_1 se puede escribir como

$$\rho(r_1) = N \int \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_N, \quad (3.6)$$

tal que, si se integra sobre todo el espacio se llega a que

$$\int \rho(r) dr = N. \quad (3.7)$$

Esto demuestra directamente que N depende de la densidad electrónica. Ahora bien puesto que $v(r)$ fija completamente al Hamiltoniano del sistema, es claro que $\rho(r)$ es un funcional de $v(r)$. Entonces, lo que ahora se demostrará es la implicación inversa, es decir, se demostrará que $v(r)$ es una funcional única de $\rho(r)$, salvo una constante aditiva trivial.

Supóngase que existen dos potenciales externos v y v' diferentes entre sí por más de una constante, cada uno de los cuales da una misma densidad electrónica $\rho(r)$ para su estado base. Es claro que [a menos que, $v'(r)-v(r) = \text{constante}$] Ψ' no se puede igualar a Ψ ya que ellos satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Entonces existen dos Hamiltonianos H y H' y dos energías de estado-base E y E' que son asociados con Ψ y Ψ' . Usando el principio de mínima energía para el estado base

$$E_0 < \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle. \quad (3.8)$$

$$= E + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr. \quad (3.9)$$

De manera análoga, tomando una función de prueba para H'

$$\dot{E}_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle, \quad (3.10)$$

$$= E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr. \quad (3.11)$$

Sumando las ecuaciones (3.9) y (3.11), se obtiene

$$E_0 + \dot{E}_0 < \dot{E}_0 + E_0, \quad (3.12)$$

lo cual es una contradicción, entonces no pueden existir dos v diferentes que den una misma densidad de estados para el estado base. Por lo tanto $v(r)$ es una funcional única de $\rho(r)$, y dado que $v(r)$ fija completamente al Hamiltoniano del sistema, entonces $\rho(r)$ determina todas las propiedades del estado base.

Una vez establecida la validez de $\rho(r)$ como variable básica en lugar de la función de onda Ψ , la energía total del sistema E_v se puede escribir como

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{nc}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (3.13)$$

$$= \int \rho(r) v(r) dr + F_{HK}[\rho], \quad (3.14)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (3.15)$$

se puede escribir

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{el término no clásico}, \quad (3.16)$$

donde

$$J[\rho] = 1/2 \iint [\rho(r_1) \rho(r_2) / |r_1 - r_2|] dr_1 dr_2. \quad (3.17)$$

es la repulsión clásica y el término no clásico es muy elusivo y es una cantidad muy importante. Es una parte mayor de la "energía de correlación e intercambio.

2. El segundo paso en la DFT es establecer el principio variacional de la energía en función de $\rho(r)$, lo cual se hace en el segundo teorema de Hohenberg-Kohn lo cual dice que para una densidad $\rho(r)$ de prueba, tal que $\rho(r) \geq 0$ y $\int \rho(r) dr = N$

$$E_0 \leq E_v[\rho]. \quad (3.18)$$

donde $E_v[\rho]$ es la funcional de energía de la ecuación (3.14).

Para la demostración de este teorema, es necesario asegurar que ρ determina su propio potencial v , su propio Hamiltoniano H , y su propia función de onda en el primer teorema, la cual se puede tomar como función de prueba, teniendo un potencial externo v . Así

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \rho(r) v(r) dr + F[\rho] = E_v[\rho] \geq E_0, \quad (3.19)$$

lo cual es a lo que se quería llegar.

3.5 Formulismo de Kohn-Sham

Kohn y Sham [89, 91] han desarrollado métodos de aproximación de la teoría de Hohenberg y Kohn para tratar un sistema inhomogéneo de electrones que interactúan. Estos métodos son exactos para sistemas que varían lentamente o para los de densidad alta. Para el estado base, ellos conducen a ecuaciones uniformes propias análogas a las ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock, respectivamente. En estas ecuaciones las porciones de intercambio y de correlación del potencial químico de un gas de electrones uniforme, aparecen como potenciales efectivos adicionales.

La derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham en el potencial efectivo local se han hecho sobre la apariencia del problema variacional de Hohenberg-Kohn en términos de los orbitales de Kohn-Sham. La energía del estado base de un gas de electrones inhomogéneo que interactúa en un potencial estático puede escribirse como

$$E = \int \rho(r) v(r) dr + 1/2 \iint [\rho(r)\rho(r') / |r - r'|] dr dr' + G[\rho], \quad (3.20)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad y $G(\rho)$ es una funcional universal de la densidad. Esta expresión es un mínimo para la función de densidad $\rho(r)$ correcta. Aquí se ha propuesto una aproximación para $G(\rho)$ que conduce a un esquema análogo al método de Hartree pero contiene la mayor parte de los efectos de correlación e intercambio.

$G(\rho)$ puede escribirse como

$$G(\rho) = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.21)$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan con la densidad $\rho(r)$ y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio de un sistema que interactúa con la densidad $\rho(r)$ que puede escribirse como

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (3.22)$$

donde ϵ_{xc} es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones uniforme de densidad ρ .

De la propiedad estacionaria de la ecuación (3.20) se obtiene, sujeto a la condición

$$\int \delta \rho(r) dr = 0, \quad (3.23)$$

la ecuación

$$\int \delta \rho(r) \{ \varphi(r) + \delta T_s / \delta \rho(r) + \mu_{xc}[\rho(r)] \} dr = 0, \quad (3.24)$$

con

$$\varphi(r) = v(r) + \int [\rho(r') / |r-r'|] dr', \quad (3.25)$$

y

$$\mu_{xc}(\rho) = d[\rho \epsilon_{xc}(\rho)] / d\rho, \quad (3.26)$$

es la contribución de correlación e intercambio al potencial químico de un gas de densidad uniforme.

Las ecuaciones (3.23) y (3.24) son precisamente las mismas que se aplicaron al sistema de electrones que no interactúan, moviéndose en un potencial dado $\varphi(r) + \mu_{xc}[\rho(r)]$. Por lo tanto, para determinada φ y μ_{xc} , $\rho(r)$ puede obtenerse la que satisface estas ecuaciones simplemente resolviendo la ecuación de Schrödinger para una partícula

$$\{-1/2 \nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_{xc}(\rho(r))]\} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.27)$$

y colocando

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.28)$$

donde N es el número de electrones.

Las ecuaciones (3.25) y (3.28) tienen que ser resueltas consistentemente consigo mismas. Suponiendo $\rho(r)$, $\varphi(r)$ puede construirse de la ecuación (3.25) y μ_{xc} desde la ecuación (3.26), y encontrar una nueva $\rho(r)$ de (3.27) y (3.28). Entonces la energía puede expresarse como

$$E = \sum \epsilon_i - 1/2 \iint [\rho(r) \rho(r') / |r-r'|] dr dr' + \int \rho(r) \{ \epsilon_{xc}[\rho(r)] - \mu_{xc}[\rho(r)] \} dr \quad (3.29)$$

Los resultados del procedimiento de Kohn y el Sham son exactos en dos casos límites:

a). Densidad que varía lentamente

Este régimen está caracterizado por la condición $r/r_0 \ll 1$, donde r es el radio de Wigner-Seitz y r_0 es una longitud típica sobre la cual hay un cambio estimable en la densidad. En este caso, el intercambio y la correlación de la energía pueden expandirse como se indica a continuación:

$$E[\rho] = \int \epsilon(\rho) \rho dr + \int \epsilon_{xc}^{(2)}(\rho) |\nabla \rho|^2 dr + \dots, \quad (3.30)$$

donde $\epsilon_{xc}^{(2)}$ es la porción de correlación e intercambio del segundo término en la expansión de la energía en potencia del operador gradiente.

b). Densidad alta

Este régimen está caracterizado por la condición $r/a \ll 1$, donde a es el radio de Bohr. En este caso, la energía entera de correlación e intercambio es menor que la energía cinética por un factor de orden (que r/a) y de aquí en adelante la inexactitud en la representación de estas porciones llega a ser insignificante.

Kohn y Sham han mostrado que los átomos y las moléculas pueden distinguirse en tres regiones: 1. Una región cerca a los núcleos atómicos, donde la densidad electrónica es alta y por lo tanto, en el caso de densidad alta su procedimiento es satisfactorio. 2. El cuerpo principal de la distribución de carga donde la densidad electrónica $\rho(r)$ está variando relativamente lenta. Por lo tanto su aproximación (3.22) que se aplica para el caso de densidad que varía lentamente es también satisfactorio. 3. La superficie de átomos y las regiones de superposición en moléculas. En esta región la aproximación (3.22) no tiene validez y por lo tanto se espera que esta región sea la fuente principal de error y de aquí en adelante se puede esperar la descripción precisa del enlace químico.

Para metales, aleaciones y aislantes de brecha pequeña, no hay problema de superficie y es de esperar que la aproximación (3.22) de una buena representación de efectos de correlación e intercambio. En aislantes de brecha grande, sin embargo, la energía real de correlación se reducirá apreciablemente comparada a la de un gas de electrones homogéneo de la misma densidad. La superficie se maneja más satisfactoriamente en el método de potencial efectivo no local.

Hohenberg-Kohn-Sham demostraron que existe la solución exacta para el problema de estructura electrónica cuando se tienen muchos cuerpos. Y como no es sencillo resolver la

ecuación de Kohn-Sham que representa a un sistema de este tipo, por tal motivo, se han desarrollado diferentes métodos de aproximación para describir la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico. Algunos de ellos son, Aproximación de densidad local (LDA) [89, 92], Aproximación de Gradiente Corregido LDA (GGA) [92], Aproximación de densidad de espín local (LSDA) [92] y Aproximación de Gradiente Corregido de LSDA [92].

3.6. Aproximación al Gradiente Generalizado (GGA)

3.6.1. Introducción

La teoría funcional de densidad de Kohn-Shan provee finalmente una descripción precisa para la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$ del estado base y la energía E de un sistema de muchos electrones. La energía de intercambio y correlación tiene una jerarquía de aproximaciones de funcionales de la densidad para un sistema con una densidad de electrones que varía lentamente. La más simple, es la aproximación de densidad local de espín (LSD), es razonablemente bueno para sistemas reales. Sin embargo, la expansión del gradiente de segundo orden (GEA) es típicamente peor, debido a la violación de propiedades exactas las cuales los LSD respetan. El espacio real de corte de la parte de largo alcance espuria del hoyo de correlación e intercambio de GEA, con los radios de corte elegidos para restaurar esas propiedades exactas, conduce a una aproximación del gradiente generalizado (GGA) no empírica de la forma

$E_{xc} = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$. La Aproximación (GGA) es tan simple como la LSD pero usualmente es más aproximada.

Los detalles matemáticos detallados de LSD, GEA y GGA han sido presentados en varios artículos de revisión de John P. Pedrew y Wang [93], pero aquí discutiremos algunos de los resultados sobre el éxito de la aproximación de gradiente generalizado no empírica (GGA).

3.6.2. Comparación sobre los Resultados Numéricos, y Razonamiento de GGA con LSD y GEA

Muchos resultados numéricos para átomos, moléculas y sólidos han sido reportados con el pw91 GGA [94, 95-101].

La LSD recupera sólo alrededor de 90% de la energía de intercambio total de un átomo. El GGA numérico [102] reduce el error al nivel de 1% o menos; todavía se encuentran errores menores con GGA analítico (ligeramente predispuestos porque se basan sobre una modificación de la forma de Becke [103], que está bien para energías de intercambio exactas de átomos). El espacio real de corte de la expansión del gradiente para el hoyo de intercambio así justifica la funcional de intercambio de Becke.

La LSD sobreestima las magnitudes de las energías de correlación de átomos por un factor alrededor de dos que es corregido por GGA. Nótese que esta corrección se logra sin ser adecuada para conocer energías, y que las energías de correlación GEA aún tienen el signo equivocado [104]. Las energías de atomización de las moléculas son subestimadas típicamente por la aproximación de Hartree-Fock (especialmente para moléculas con estados

base de Hartree-Fock degenerados aproximadamente), y sobrestimados por LSD. GGA reduce el error de LSD por un factor cercano a cinco [94, 105], desde ~ 1 eV/enlace a ~ 0.2 eV/enlace. Las energías de los estados de transición química se mejoran similarmente [106]. Sin embargo, otro mejoramiento con factor de cinco se necesita para lograr la "exactitud química" con las cuales aproximadamente todas las reacciones químicas podrían predecirse confiablemente.

La LSD tiende a subestimar la longitud de enlace de moléculas y sólidos, incluyendo metales. También los metales alcalinos Li y Na, los cuales frecuentemente se comparan con el gas de electrones uniforme, este error está alrededor de 4%. La GGA expande la red, produciendo constantes de red de acuerdo con el experimento [94, 101].

En los cálculos para átomos y moléculas, la GGA es casi coherentemente mejor que la LSD. Enormemente mejora los valores para E_{xx} , E_c y E_{xc} de las energías de ionización y las afinidades electrónicas de los átomos son sólo mejoradas ligeramente [94]. El error de energía interconfiguracional de LSD, el cual amarra electrones de d relativos a p, y de p relativos a s, persiste; ambos LSD y GGA son muy precisos para "procesos de s que conservan el término", en los cuales dos o más electrones s son removidos sin cambio del momento angular total o espín [94]. El potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$ también se mejora sólo ligeramente: la GGA recobra los golpes intercapa que faltan en LSD, pero no mejora el comportamiento $|r| \rightarrow \infty$ en un átomo, y empeora el comportamiento $|r| \rightarrow 0$ del potencial.

En sólidos, el veredicto pleno todavía no está comprendido. Para los metales simples [94, 101] y 3d [99, 101], la GGA mejora las energías de cohesión y las constantes de red. Para los metales 4d y 5d, los cálculos de los potenciales muffin-tinned [99, 107, 108] sugieren que GGA empeora el arreglo entre LSD y el experimento, pero cálculos reciente de potenciales completos [100] muestran un mejoramiento uniforme debido a GGA en todas las series de transición. Los resultados para los semiconductores [96, 108, 109] dependen del pseudopotencial elegido, pero sugieren que GGA puede ir demasiado lejos en la dilatación y la amortiguación de la red.

Muchos óxidos de metales de transición son aislantes, los cuales la LSD describe incorrectamente como metales. Para algunos de estos materiales, los cálculos GGA del potencial completo [97] abren una brecha fundamental pequeña que en LSD falta, y así corrigen la descripción. Por supuesto, el tamaño de la brecha de la estructura de bandas no es corregido en LSD, GGA o aún en la teoría de Kohn-Sham exacta, a menos que uno tome en cuenta la discontinuidad del potencial exacta debida a las adiciones de un de electrón al sólido neutro afin.

El estado base LSD para Fe no es fcc magnético, pero el estado base GGA es correctamente bcc ferromagnético [98, 101]. El los movimientos antiferromagnético GGA son más realistas que los de LSD para los óxidos de metales de transición [97], pero menos realistas para Cr [110].

Finalmente, la energía de superficie del metal que es la tensión superficial [111] se discutirá. Aunque los valores experimentales sean imprecisos, la energía de superficie se conoce exactamente dentro de la aproximación a la fase aleatoria (RPA) para el modelo de barrera infinita de la superficie del jellium [112, 113]. Las versiones RPA de LSD y GGA se han probado [94] contra esta solución exacta. Mientras GGA mejora mucho sobre LSD para las

componentes de correlación (σ_c) y de intercambio separado (σ_x), la suma (σ_{xc}) se empeora ligeramente, siendo subestimados más por GGA que por LSD.

Un razonamiento posible para los éxitos y fracasos de GGA es este: GGA mejora el comportamiento a corto y mediano alcance del hoyo de intercambio y correlación en comparación con LSD, y de corte del comportamiento de largo alcance. En sistemas pequeños (átomos, moléculas), el hoyo de intercambio y correlación exacto no puede ser de largo alcance ya que es de corte por el decaimiento exponencial de la densidad de electrones en el vacío en todas las tres dimensiones, también GGA es casi siempre superior a LSD. Pero en sistemas grandes (superficies, sólidos voluminosos), el hoyo exacto puede tener una cola de largo alcance. Por ejemplo, el hoyo disminuye como R^{-5} en el volumen de jellium [112, 113], y como R^{-4} alrededor de un electrón en la superficie de jellium [112]. Por la falta de esta cola, GGA puede subestimar la contribución positiva de la correlación de intercambio σ_{xc} a la energía de superficie.

LSD y GGA debería describir mejor esas propiedades del sistema electrónico que depende de las partes de corto alcance de los hoyos de correlación o intercambio. Tal propiedad es la energía cinética T_s ($n \uparrow, n \downarrow$) no interactuante cuyo GEA es su GGA propio [114-116]; sin embargo, la gran importancia y simplicidad de este término dicta un tratamiento exacto. Otras propiedades semejantes son la energía de correlación de espín antiparalelo y la corrección a la aproximación de fase aleatoria. En el futuro, la energía de intercambio y la parte de largo alcance de la energía de correlación podrían tratarse exactamente [117-118], o por lo menos de una manera totalmente no local [119].

3.7 Pseudopotencial

El método de pseudopotenciales se usa para el cálculo de $E_n(k)$ y otras propiedades de los semiconductores. La mayor virtud de esta aproximación es que nada más es necesario considerar a los electrones de valencia. Las corazas se consideran como congeladas como en el caso atómico y los electrones de valencia se mueven en un potencial neto mono-electrónico débil.

Ya se sabe que DFT trata un gas electrónico inhomogéneo dentro de un potencial externo sin poner restricciones a dicho potencial, el cual puede ser el potencial generado por los núcleos alrededor del cual se mueven los electrones, o incluso, un campo eléctrico o magnético. En el caso en el que se tenga que considerar el potencial generado por el núcleo atómico, los electrones se mueven alrededor de este núcleo. Además en las regiones cercanas al núcleo, el potencial iónico es extremadamente fuerte, y las funciones de onda de los electrones más externos oscilan rápidamente, y el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónica se pueden expandir usando un conjunto de ondas planas. Una expansión de este tipo es poco conveniente. Un número muy grande de ondas planas se necesitan para expandir los orbitales de los electrones que se encuentran en las regiones cercanas al núcleo y para seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones más externos en tales regiones. El procedimiento más sencillo para tratar una situación como la anterior, es considerar que los electrones de valencia son los que participan en el enlace químico mientras que las funciones de onda del resto de los electrones permanecen principalmente inertes e

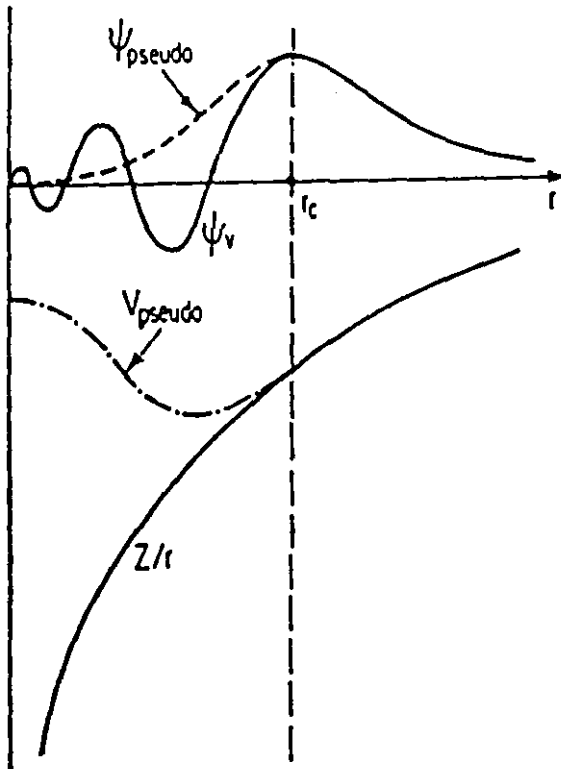


Figura 3.1. Una esquema de los potenciales de todo electrón y de pseudo electrón.

intactos conforme los átomos se enlacen para formar el sólido, de tal manera se puede aproximar el potencial del núcleo y de los electrones de coraza a través de un pseudopotencial.

Fermi introdujo el pseudopotencial en 1934 [120] para estudiar los estados atómicos en niveles superiores. Al año siguiente, Hellman [121] propuso que una tendencia pseudopotencial podría usarse para obtener los niveles de energía de los átomos de metales alcalinos. Muchas otras sugerencias [122] aparecieron en la literatura del estado sólido y en otras áreas de la física relativas al uso de los potenciales efectivos. Sin embargo, en la década de los 1950's, la actividad empezó a acelerarse en esta área de la teoría de la materia condensada y desde entonces el desarrollo se ha ido acrecentando.

En la aproximación de pseudopotenciales el potencial efectivo se construye de manera que dentro de la región de la coraza el fuerte potencial iónico se sustituye por un potencial más débil, pero fuera de la región de la coraza el potencial efectivo es exactamente igual al potencial real que sienten los electrones de valencia debido al núcleo y los electrones de coraza como muestra la figura 3.1.

El hecho de que el potencial sea más débil hace que la solución de la ecuación de Schrodinger sea mucho más simple. Un pseudopotencial de forma más general se puede escribir como

$$V_{NL} = \sum_l |l m\rangle V_l \langle l m| \quad (3.32)$$

donde $|l m\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para el momento angular l . Hay dos tipos de aproximaciones de pseudopotenciales:

a). Pseudopotenciales locales

Los pseudopotenciales locales son aquéllos que usan el mismo potencial para todos los componentes del momento angular de la función de onda, así que dicho potencial sólo es función de la distancia del núcleo al punto en el cual se desea conocer el valor del potencial.

b). Pseudopotenciales no locales

Los potenciales no locales, a diferencia de los locales, utilizan un potencial diferente para cada componente del momento angular de la función de onda.

La forma más general de un pseudopotencial no local es

$$V_{ion} = \sum_l |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}|, \quad (3.33)$$

donde $|Y_{lm}\rangle$ son armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial actuando sobre la componente de la función de onda de momento angular l . Fuera del radio de la coraza los potenciales V_l son idénticos para todas las componentes angulares de la función de onda.

3.8. El Programa Serial de Energía Total de Cambridge (CASTEP)

Para los cálculos de estructura de bandas y otros parámetros importantes de los politipos zincblend y hexagonal de SiC, GeC y los nitruros de grupo-III, se usó el código CASTEP el cual implementa la técnica de funcionales de la densidad y pseudopotenciales de energía-total, por lo que es un método mecánico-cuántico ab-initio muy poderoso. El código CASTEP es capaz de simular la relajación electrónica del estado base para los metales, aislantes o semiconductores. Dicha relajación electrónica se calcula por minimización de la energía total. Mediante CASTEP se pueden calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y el esfuerzo sobre la celda unitaria. Las fuerzas atómicas pueden usarse para encontrar la estructura en equilibrio o para ejecutar la simulación de la dinámica molecular (con ensamble canónico o microcanónico). La base teórica de CASTEP es la teoría funcionales de la densidad (DFT) en la aproximación de la densidad local (LDA) o la versión de gradiente generalizado, la cual es desarrollada por Pedrew y Wang (GGA). Es conocido que la descripción DFT de las interacciones del gas de electrones es suficientemente precisa en muchos casos, y es la única forma práctica de analizar sistemas periódicos.

CASTEP forma parte del paquete CERIUStm [123] el cual es una poderosa herramienta de computo diseñada para facilitar el uso de códigos computacionales, a través de los cuales se pueden hacer cálculos de optimización de geometría de una estructura molecular, estructura electrónica de compuestos, así como frecuencias de vibración debido al movimiento interatómico y otros más.

En este paquete la interacción electrón-ión se describe usando pseudopotenciales, tanto locales como no locales. El uso de pseudopotenciales locales es más favorable que los no locales para aumentar la velocidad de computo, sin embargo, no es posible producir este tipo de pseudopotenciales para todos los átomos, razón por la cual se debe usar pseudopotenciales no locales. Su uso disminuye la velocidad de computo, pero ésta se recupera al momento de expandir la función de onda electrónica, ya que esta aproximación generalmente requiere un conjunto base menor que la aproximación de pseudopotenciales locales. En este trabajo en especial se utilizó el esquema de optimización de pseudopotencial no local de Lin y otros [124] dentro del esquema de Kleinman-Bylander [125], el cual usa sólo un estado base para cada componente del momento angular de la función de onda.

Las funciones de onda electrónica se expanden usando un conjunto base de ondas planas, y los coeficientes de expansión varían para minimizar la energía total. En principio, se requiere un conjunto base infinito de ondas planas para expandir dichas funciones de onda electrónicas, sin embargo, los coeficientes para ondas planas con energía cinética pequeña son más importantes que aquellas con energía cinética grande puesto que nos estamos fijando principalmente en los electrones externos, los cuales tienen una energía cinética más pequeña que el resto de los electrones-electrones de coraza. Entonces, los conjuntos base de ondas planas se pueden truncar para incluir sólo ondas planas que tengan energía cinética menor que alguna energía de corte especificada. CASTEP explota esta propiedad, realiza los cálculos utilizando un conjunto base de ondas planas "truncado" hasta una cierta energía, la cual se denomina energía de corte (E_{cut}). Esta energía de corte se selecciona de acuerdo al tipo de compuesto y al tipo de pseudopotencial que se está utilizando en el cálculo, ya que CASTEP

contempla varias aproximaciones de pseudopotenciales que requieren diferentes energía de corte para producir resultados que converjan con la misma precisión. Por otro lado, entre más grandes sean los átomos, se necesitaría un conjunto base más grande para expandir las funciones de onda electrónicas. La mejor estrategia para seleccionar la energía de corte adecuada es realizar una serie de pruebas de convergencia, para lo cual se ejecuta varias veces CASTEP con diferentes energías de corte. En cada ejecución CASTEP calcula cuanto cambia la energía total del sistema molecular con respecto al $\ln(E_{\text{cut}})$, es decir, un análisis de los resultados de la ejecución proporciona el error de convergencia en función de la energía de corte. La minimización de la energía total se puede calcular usando la técnica "banda por banda", donde cada función de onda se optimiza independientemente, o utilizando el método de todas las bandas, donde la optimización de todas las funciones de onda se hace simultáneamente. El método de todas las bandas es más rápido en el cálculo, pero utiliza dos veces más memoria que el método "banda por banda". El método de todas las bandas es más conveniente cuando se estudian sistemas grandes, tales como una super red. El método banda por banda se utiliza generalmente cuando se estudian celdas pequeñas con alta simetría. CASTEP usa la simetría de las celdas dentro del esquema de mallas Monkhorst-Pack [126, 127] para reducir el conjunto de puntos k que en la zona de Brillouin utilizados para la simetrización de las funciones de onda y el cálculo correspondiente de la minimización de la energía total recae en una reducción del costo computacional. En los cálculos realizados en este trabajo se utilizó el método "banda por banda".

Es también bien conocido que la aproximación local de densidad dentro de la teoría funcional de densidad subestima las brechas fundamentales de semiconductores porque la solución de las ecuaciones de Schrodinger dentro de la teoría de un sólo electrón convencional sólo produce el estado base correcto, no los estados excitados, es decir los estados de la banda de conducción. También se varió el número de k para verificar convergencia.

CAPITULO 4

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE COMPUESTOS DEL GRUPO-IV Y NITRUROS DEL GRUPO-III

4.1. Introducción

Los compuestos del grupo-IV (SiC, GeC) y nitruros del grupo-III (GaN, AlN, BN) son semiconductores de brecha amplia que tienen características muy importantes e interesantes para la ciencia y tecnología de los semiconductores. Estudiamos los politipos cúbico (3C) y hexagonal (2H) de estos materiales. Para los cálculos de estructura de bandas de estos politipos se usó la técnica de Funcionales de la Densidad y Pseudopotenciales de energía-total en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) que es un método mecánico-cuántico ab-initio muy poderoso como se ha explicado en el capítulo anterior. Se calcularon las brechas de energía importantes y comparables con resultados teóricos y experimentales previos. La densidad de estados, la densidad de carga y otros parámetros importantes también se reportan. Vamos a dar una introducción sobre SiC, GeC, GaN, AlN y BN.

a). El Carburo de Silicio (SiC)

El SiC es un material semiconductor que tiene propiedades térmicas y eléctricas únicas. El politipismo inherente en este material [129] resulta en una variedad de estructuras cristalinas diferentes bien conocidas que hace fascinante al SiC desde un punto de vista fundamental de las ciencias. No es sólo un semiconductor, más bien es una clase completa de semiconductores a causa de su politipismo el cual es una variante unidimensional de polimorfismo, es decir, la existencia de apilamientos diferentes de elementos estructurales básicos: las bicapas {111} del Si-C de la estructura cúbica (zincblenda), ó las capas {0001} de las modificaciones hexagonales.

Más de 200 politipos han sido reportados hasta la fecha pero sólo algunos de estos tienen importancia práctica. Estos incluyen las formas 3C cúbica, 2H, 4H, 6H hexagonal y 25R, 21R, 33R rombohedral.

Comúnmente el apilamiento es descrito por ABC para cúbica y AB para wurzita. También podemos examinar el enlazamiento entre capas sucesivas para distinguir el apilamiento cúbico del hexagonal. Para apilamiento hexagonal, los enlaces son eclipsados y los anillos hexagonales que unen las capas tienen la forma de bote, mientras para el apilamiento cúbico, los enlaces están alternados y los anillos tienen forma de silla. De hecho, asociando un espín ficticio con cada capa, uno puede describir dos capas en apilamiento hexagonal por el cambio en la dirección de espín mientras el apilamiento cúbico corresponde a espines paralelos. El cúbico es descrito por \uparrow repetido periódicamente mientras la wurzita es descrita por $\uparrow\downarrow$ repetida periódicamente. La relación entre las propiedades y la estructura del politipo también pueden ser hechas. Se observa que algunas propiedades son independientes del politipo mientras otras son muy sensibles a él. Por ejemplo, el enlazamiento y las constantes elásticas son muy similares y muestran diferencias menores

[130]. Por otra parte, se observa que los politipos son arreglos esencialmente regulares de límites gemelos en el caso cúbico o en el hexagonal. La estructura electrónica de bandas y las relaciones de dispersión de fonones en estos sistemas describen la propagación de onda mediante una reunión de tales límites gemelos. La formación que resulta de los patrones de la onda estacionaria pueden conducir a dependencias intrincadas en el politipo [131].

Otra pregunta importante porqué el SiC es tan excepcional al mostrar la variación de la brecha relativamente fuerte entre politipos. W. Van Furgón Haeringen y otros [132] han dado una descripción detallada de la variación de la brecha entre politipos de SiC desde el punto de vista de comparar funciones de onda, y también desde el punto de vista de un modelo de frustración unidimensional de ondas, que se propagan en bloques. Ellos han identificado también los aspectos característicos responsables de la variación de la brecha más bien fuerte entre politipos de SiC.

Los primeros cálculos de la estructura de bandas de SiC fueron hechos por Bassani y Yoshimimi [133] y Herman y otros [134] usando el método ortogonalizado de onda plana (OPW). Hemstreet y otros [135] y luego Junginer y otros [136] realizaron sus cálculos de estructura de bandas usando el método pseudopotencial empírico.

b). El Carburo de Germanio (GeC)

Según el trabajo experimental, el Carburo de Germanium (Ge_xC_{1-x}) ha sido preparado como un material amorfo que tiene numerosas propiedades atractivas, tales como módulo de Young alto, absorción y tensión bajos. El índice de refracción puede variarse con la composición dentro de una región de 2 a 4. Su alto desempeño hace de las películas de Ge_xC_{1-x} adecuadas para el diseño y preparación de revestimientos de protección para ventanas contra la radiación IR y multicapas antirreflectoras [137, 138]. Además, las películas de Ge_xC_{1-x} pueden proveer el entonado evidente de la brecha característica sobre una región amplia y proporcionar termoestabilidad. Esta característica importante puede ser decisiva para las aplicaciones fotovoltaicas y es un semiconductor con muchas aplicaciones [139-141]. Películas de Ge_xC_{1-x} se han preparado usando espurreo RF [138-134, 142] y descarga gaseosa (glow discharge) [143, 144]. Trabajo teórico sobre las propiedades electrónicos de GeC amorfo ha sido realizado usando el método auto-consistente de ab initio [145].

Hasta donde se sabe, el trabajo teórico sobre la cristalinidad de este material no se ha hecho. Nuestros cálculos muestran que este material semiconductor que cristaliza en las fases cúbica ($E_g=1.5$ eV) y hexagonal ($E_g=2.5$ eV) es muy importante. Además, es un material duro con covalencia 80-90 % por lo tanto, es un nuevo material semiconductor con grandes aplicaciones potenciales [139-141] y puede ser un candidato importante en aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas.

c). El Nitruro de Galio (GAN)

El nitruro de Galio (GaN) es un miembro del conjunto de compuestos semiconductores de los grupos III-V que como el diamante, se ha investigado exhaustivamente en los principales laboratorios de investigación en el mundo y se han encontrado aplicaciones diversas y numerosas. Debido a su brecha directa y amplia, el nitruro de galio es un candidato prometedor en la tecnología de semiconductores. Ha habido gran interés en nitruro de galio hexagonal con aplicaciones potenciales en emisión de luz azul y

ultravioleta (UV) a partir de diodos y detectores [146, 147]. Debido a su notable estabilidad térmica y química, es también idealmente apropiado para la aplicación en ambientes extremos, tal como a temperaturas altas.

Valores altos de la constante piezoeléctrica de GaN [148, 149] indican posibles aplicaciones en sensores piezoeléctricos. Debido a su brecha amplia, se espera que estos sensores operen en una región amplia de temperaturas y/o en ambientes extremos. A. D. Bykhovski y otros [150] han reportado sobre las medidas del efecto piezoresistivo en películas de GaN (wurzita) tipo n que confirman estas expectativas.

Actualmente la fase zincblenda de GaN también recibe gran atención en aplicaciones de electrónica y optoelectrónica. X. Du y otros [151] han observado la fase cúbica en películas delgadas de nitruro de galio tipo wurzita preparadas por varias técnicas y la fase cúbica en la wurzita estructurada. Ellos mostraron a partir de los experimentos de conductividad eléctrica que la presencia de la fase cúbica en la estructura wurzita aumenta la movilidad. Otros autores han informado también sobre aplicaciones de la estructura cúbica (zincblenda) de GaN en la tecnología de semiconductores. J. Kolnik y otros [152] presentaron los primeros cálculos de la tasa de ionización por impacto interbanda iniciada por electrones y huecos en la fase tipo zincblenda de GaN como una función de la intensidad del campo eléctrico aplicado.

A pesar de los logros tecnológicos impresionantes de varios años, hay todavía algunos problemas en lo que concierne a las propiedades físicas básicas de este compuesto que tienen que ser resueltos. Muchos estudios han informado sobre los cálculos teóricos de la estructura de bandas de energía y sobre la caracterización experimental de sus propiedades teóricas.

Los primeros cálculos de la estructura de bandas de GaN fueron hechos por S. Bloom [153] usando el método pseudopotencial precisamente y se obtuvo una brecha prohibida directa de 3.5 eV para la estructura wurzita de GaN. Luego, un enfoque empírico fue usado por S. Bloom y otros [154] y ajustan a los datos de reflectividad experimental [155] para generar una estructura de banda mejorada. Las estructuras de bandas con pseudopotenciales también han sido reportadas por Bourne y Jacobs [156] quienes ajustaron sus cálculos para encontrar el valor experimental de la brecha de GaN. Posteriormente Jones y Lettington [157] obtuvieron un valor de brecha de 3.5 eV. Los rasgos más notables de la estructura de bandas producidos por J. Bourne y otros [156] son su planaridad y una segunda brecha prohibida que se halla en aproximadamente 0.60-0.85 eV. La planaridad conduce a una protuberancia mayor en la estructura de los espectros ópticos. La brecha prohibida adicional produciría una región en el espectro de absorción donde la absorptividad se redujo a una frecuencia que corresponde a cerca de 0.85 eV.

S. Bloom y otros [153] han hecho también cálculos de la estructura de bandas de la zincblenda del GaN, predicen una brecha directa de 3.5 eV. El único otro cálculo de la estructura de banda de zincblenda GaN fue desarrollado por Lambrecht y Segall [158] quienes usaron una técnica de primeros principios dentro del marco de trabajo de densidad local para predecir una brecha directa de 3.40 eV y una constante de red de 4.50Å. Varios artículos de revisión sobre estructuras, wurzita y zincblenda, de GaN por F.P. Kesamanly [159], J.I. Pankove y S. Bloom [160] y S. Strite y H. Morkoc [161] también han sido publicados usando diferentes métodos.

d). El Nitruro de Aluminio (AlN)

El nitruro de aluminio, AlN, también es un candidato prometedor en la tecnología de semiconductores para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas.

El compuesto AlN ha sido ampliamente investigado como un material muy prometedor en electrónica y opto-electrónica debido a que cuenta con una brecha amplia de 6.0 eV, además de que cuenta con propiedades térmicas, acústicas, ópticas y eléctricas favorables. AlN tiene alta temperatura de descomposición (2490°C) y buena estabilidad química (es estable en el aire hasta 700°C) [162-164]. Es uno de los materiales piezoeléctricos más prometedores debido a su velocidad ultrasónica, bajas pérdidas acústicas y gran factor de acoplamiento piezoeléctrico, por esto es considerado como un candidato ideal en la generación y detección de ondas acústicas superficiales y de volumen [165, 166].

Algunas propiedades físicas de AlN como dureza, conductividad térmica alta, resistencia a la temperatura alta y los cáusticos químicos, etc. también hace al AlN un material atractivo para aplicaciones electrónicas. Su amplia brecha ha conducido a investigaciones de su potencialidad como un material aislante compatible con estructuras electrónicas basadas en GaAs e InP. Sin embargo, el mayor interés en AlN surge de las propiedades de sus aleaciones con GaN que pueden permitir la fabricación de dispositivos ópticos basados en AlGaIn los cuales son activos desde longitudes de onda cortas en el azul ó bien desde el UV.

Particularmente, AlN no es un material fácil de estudiar y la mayoría de los investigadores en el campo se ha concentrado en GaN. Para obtener AlN de alta calidad se requiere un material fuente de alta pureza y un ambiente libre de oxígeno, debido a la alta reactividad del Al. Los primeros estudios sobre el AlN se hicieron sobre un material con impurezas de oxígeno esto condujo a obtener los primeros valores de la brecha y la constante de red. Recientemente, algunos investigadores han comenzado a crecer películas delgadas de AlN de alta calidad usando técnicas como MBE y CVD. La técnica RMS también se ha usado para el crecimiento de películas de AlN de buena calidad. Algunos investigadores han emprendido estudios básicos y se han medido ya en forma confiable muchas de las propiedades físicas de AlN.

Ott [167], en 1924, reportó por primera vez que AlN tiene estructura cristalina hexagonal tipo wurzita con constantes de red, $a = b = 3.11 \text{ \AA}$ y $c = 4.98 \text{ \AA}$. Jeffery y Parry notaron que AlN variaba ligeramente de la estructura ideal. Los valores aceptados actualmente en la literatura son $a = b = 4.982 \text{ \AA}$ y $c = 3.112 \text{ \AA}$.

También se ha propuesto la estructura cúbica para AlN el cual sería un material de brecha prohibida indirecta. La brecha indirecta en estructura tipo zincblenda de AlN puede presentar la posibilidad de una transición de brecha indirecta-directa en aleaciones de estructura tipo zincblenda de AlN y GaN. Muchos investigadores han observado varias propiedades importantes de la estructura wurzita de AlN.

Hejda [168] reportó los primeros cálculos de la estructura electrónica de bandas del nitruro de aluminio, AlN, usando el método ortogonalizado de onda plana. Aunque se encontró una brecha directa, el valor de la brecha fundamental de 2.35 eV (y luego 3.91 eV [169]) era mucho más pequeño que la brecha experimental de 6.3 eV [157, 170, 171]. Entonces S. Bloom [153] y luego Jones y Lettington [157] usaron los métodos de pseudopotencial para obtener brechas directas más precisas de 5.25 y 5.35 eV, respectivamente. A. Kobayashi y otros [172] reportaron una estructura de bandas con una brecha directa de 6.2 eV usando el

método semiempírico de amarre fuerte (el método TB). Ching y Harmon [173] reportaron una brecha directa no corregida de 4.4 eV calculada por una combinación lineal de orbitales atómicos de primeros principios autoconsistente con una aproximación LDA la cual, se sabe, subestima el valor de la brecha prohibida. Los valores calculados de diversas propiedades de los materiales están en buena medida de acuerdo con los valores experimentales disponibles.

Lambrecht y Segall [158] han efectuado el único cálculo de la estructura electrónica de bandas actualizado para el AlN tipo zincblenda mediante el uso de técnicas de primeros principios dentro de la teoría de funcionales de la densidad local. Ellos predicen una brecha indirecta de 5.11 eV con una banda de conducción mínima en el valle X y una constante de red de 4.33Å. Este valor de brecha es más de un electrón volt menor que la brecha de AlN tipo wurzita. Este es un resultado bastante estimulante considerando que los politipos de GaN tienen valores de brechas prohibidas similares y en el caso de la brecha de InN tipo zincblenda se predice que es igual a su contraparte tipo wurzita. Una brecha indirecta en AlN tipo zincblenda presenta la posibilidad interesante de observar una transición de brecha indirecta-directa en las aleaciones de AlN tipo zincblenda con nitruro de galio, GaN y nitruro de indio, InN. Para propósitos de este trabajo de tesis se ha calculado la estructura de bandas, la densidad de estados y la densidad de carga del 3C (zincblenda) y 2H (wurzita) de AlN usando el mismo método utilizado para GaN.

e). El Nitruro de Boro (BN)

El Nitruro de Boro, BN, cristaliza en dos formas, cúbica y hexagonal [174-187]. El nitruro de boro cúbico es un material tecnológicamente importante con propiedades eléctricas, térmicas, y mecánicas extraordinarias. Tiene muchas propiedades muy importante para la industria de los semiconductores. Es el segundo material más duro conocido, después del diamante; es muy estable a temperaturas altas y no reacciona con metales ferrosos. El nitruro de boro hexagonal (h-BN) es uno de los compuestos de capas anisotrópicas. Tiene importancia tecnológica considerable para la industria de semiconductores tales como el GaAs y en la ciencia de materiales como un nuevo material para la fabricación de crisoles, empleados para purificar y preparar compuestos nuevos. Desde un punto de vista fundamental, BN representa un interesante análogo aislante cuasibidimensional, al grafito semi-metálico.

M. S. Nakhmanson y V. P. Smirnov [174] calcularon la estructura de bandas y densidad de estados de BN usando el método OPW. Después, hay varios reportes de cálculos de estructura de bandas de BN pero John Robertson (usando el método TB) [176] y después A. Catellani y otros [177] (usando el método OPW) reportaron importantes cálculos de estructura de banda de este material.

4.2. El Método Computacional

Usando el código CASTEP, se simularon las estructuras cristalinas primitivas de los politipos cúbico y hexagonal de SiC, GeC, GaN, AlN y BN.

Este código es capaz de simular la relajación electrónica del estado base para los metales, aislantes o semiconductores. Dicha relajación electrónica se calcula por minimización de la energía total. Mediante CASTEP se pueden calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y el esfuerzo sobre la celda unitaria. Las fuerzas atómicas pueden usarse para

encontrar la estructura en equilibrio o para ejecutar la simulación de la dinámica molecular (con ensamble canónico o microcanónico). La base teórica de CASTEP es la teoría funcional de la densidad (DFT) en la aproximación de la densidad local (LDA) o la versión (LDA) de gradiente corregido, la cual fue desarrollada por Pedrew y Wang (GGA). Es conocido que la descripción DFT de las interacciones del gas de electrones es suficientemente precisa en muchos casos, y es la única forma práctica de analizar sistemas periódicos.

En este paquete la interacción electrón-ión se describe usando pseudopotenciales, tanto locales como no locales. En este trabajo en especial se utilizó el esquema de optimización de pseudopotencial no local de Lin et. al. [35] dentro del esquema de Kleinman-Bylander, el cual usa sólo un estado base para componente del momento angular de la función de onda.

Las funciones de onda electrónica se expanden usando un conjunto base de ondas planas, y los coeficientes de expansión se varían para minimizar la energía total. La energía de corte se selecciona de acuerdo al tipo de compuesto y al tipo de pseudopotencial que se está utilizando en el cálculo, ya que las diferentes aproximaciones de pseudopotenciales-Castep contemplan varias aproximaciones de pseudopotenciales-requieren diferentes energía de corte para producir resultados que converjan con la misma precisión. Por otro lado, entre más grandes sean los átomos, se necesitaría un conjunto base más grande para expandir las funciones de onda electrónicas. La mejor estrategia para seleccionar la energía de corte adecuada es realizar una serie de pruebas de convergencia, para lo cual se ejecuta varias veces CASTEP con diferentes energías de corte. En cada ejecución CASTEP calcula cuanto cambia la energía total del sistema molecular con respecto al $\ln(E_{cut})$, es decir, un análisis de los resultados de la ejecución proporciona el error de convergencia en función de la energía de corte.

Para los cálculos de energía electrónica de estos politipos, se usó un esquema de cálculos Monkhorst-Pack para reducir el conjunto de puntos k utilizados en la zona de Brillouin por medio de la simetrización de las funciones de onda y el cálculo correspondiente de la minimización de la energía total recae en una reducción del costo computacional. La minimización de la energía total se calcula usando la técnica "banda por banda", donde cada función de onda se optimiza independientemente. Después, para los cálculos de estructura de bandas se usó el esquema de cálculos direccional usando diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. La energía de Fermi cae en la mitad de brecha prohibida porque estos semiconductores son intrínsecos y los cálculos fueron realizados a $T=0^{\circ}\text{K}$.

Las dimensiones de las celdas cúbico y hexagonal de SiC, GeC, GaN, AlN y BN antes y después de la optimización se muestran en las tablas 4.1 y 4.2.

4.3.3. Resultados

a). El SiC

A fin de comprender el mecanismo del politipismo en SiC, hemos hecho cálculos de estructura de banda de dos politipos extremos: la zincblenda (apilamiento cúbico puro) y la wurzita (apilamiento hexagonal puro). La fig.4.1(a y b) muestra la celda unitaria primitiva y la zona de Brillouin de la estructura zincblenda en la que los puntos de alta simetría son K, X, L y Γ .

Tabla 4.1

	3C-SiC	2H-SiC	3C-GeC	2H-GeC
Dimensión de la Celda antes de la optimización (Å)	a=b=c=3.082 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.076 c=5.048 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	a=b=c=3.082 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.076 c=5.048 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$
Dimensión de la Celda después de la optimización (Å)	a=b=c=3.047 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.052 c=4.988236 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=60$	a=b=c=3.087 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.091 c=5.05862 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=60$
Grupo Espacial	F-43m	P63mc	F-43m	P63mc
Volumen de la celda(Å ³)	20.12	40.239	20.802	41.854
Energía Mínima Molecular (eV)	-264.85	-264.775	-265.301	-264.903
K.E. Cutt off E _{cutt}	850.0 eV	670.00 eV	850.00 eV	670.00 eV
dE/d(lnE _{cutt})	-0.0026198	-0.3977389	-0.0026198	-0.1397739
Malla de integración	24x24x24	24x24x36	24x24x24	20x20x32
Tipo de la celda	Triclinic	Hexagonal	Triclinic	Hexagonal
Lattice Centring	Primitivo	Primitivo	Primitivo	Primitivo
Número de los Átomos por celda	2	4	2	4
Nivel de la Teoría	GGA	GGA	GGA	GGA

Tabla 4.2

	3C-GaN	2H-GaN	3C-AlN	2H-AlN	3C-BN	2H-BN
Dimensión de la Celda antes de la optimización (Å)	a=b=c=4.1 9 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=2.84 c=4.565 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	a=b=c=4.05 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.071 c=4.93044 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	a=b=c=2.56 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.02 c=5.014 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$
Dimensión de la Celda después de optimización (Å)	a=b=c=3.2 0 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.26 c=5.1774 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	a=b=c=3.05 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.072 c=4.93334 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	a=b=c=2.54 $\alpha=\beta=\gamma=60$	a=b=3.67 c=6.6125 $\alpha=\beta=90$ $\gamma=60$
Grupo Espacial	F-43m	P63mc	F-43m	P63mc	F-43m	P63mc
Volumen de la celda(Å ³)	18.39	47.66	19.154	40.332	11.56	38.447
Energía Total (eV)	-1983.94	-1984.598	-332.627	-333.1015	-352.933	-352.915
K.E. Cutt off E _{cut} (eV)	850.0	850.00	900.00	850.00		850.00
dE/d(lnE _{cut})	-0.581809	-1.173531	-0.022362	-0.045572	-0.100885	-5.134570
Malla de integración	24x24x24	20x20x32	20x20x20	24x24x36	18x18x18	24x24x36
Tipo de la celda	Triclinic	Hexagonal	Triclinic	Hexagonal	Triclinic	Hexagonal
Lattice Centring	Primitivo	Primitivo	Primitivo	Primitivo	Primitivo	Primitivo
Número de los Atomos por celda	2	4	2	4	2	4
Nivel de la Teoría	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA

La fig.4.2 (a y b) son la estructura de banda y la densidad de estado del politipo 3C de SiC. Las brechas de energía importantes han sido calculadas y comparadas con los resultados teóricos previos de Herman y otros [134] (usando la técnica de OPW de primer principio), Hemstreet y otros [135] (usando el método pseudopotencial empírico, EP), Junginer y otros (usando el método EP) [136], Bassani y otros (usando el método de OPW) [133], y los resultados experimentales extrapolados de los datos de absorción y reflectividad [188-190] como se muestra en la tabla (4.3). El mínimo ocurre en el punto X_1^c que es una mezcla de componentes s y p mientras el máximo de la banda de valencia está en el punto Γ_{15}^v que es puramente p en la estructura zincblenda.

La celda unitaria primitiva y la zona de Brillouin asociada a la estructura de wurzita se muestran en fig.4.3 (a y b) respectivamente. La estructura de banda y la densidad de estados del politipo 2H se muestran en fig.4.4 (a y b) respectivamente. Las brechas de energía importantes se han comparado con los resultados teóricos de Hemstreet y otros [135] (usando el método empírico de pseudopotencial), Herman y otros [134] (usando la técnica de OPW de primeros principios) y H.G. Junginger y otros [136] en la tabla (4.4). Los puntos de altas simetría en el caso de la wurzita son A, L, M, H, K y Γ . El mínimo de la banda de conducción está en el estado K_2^c que es puramente p mientras la cima de la banda de valencia está en el estado Γ_6^v que es puramente s en el caso wurzita.

Desde el trabajo sobre la estructura de banda de SiC [191, 192], es claro que debido a la similitud en las zonas de Brillouin de las dos estructuras, la estructura de banda de los dos politipos puede ser comparada a lo largo de diversas direcciones de simetría. Si las dos zonas se alinean con el eje Λ cúbico paralelo al eje Δ hexagonal, cada vector k a lo largo de la dirección Γ -A-L en zincblenda corresponde a un vector k idéntico a lo largo de la dirección Γ -A- Γ en wurzita es decir el eje Λ cúbico es mapeado en el eje Δ hexagonal de Γ a A y atrás de Γ , mientras el punto cúbico L es plegado hacia atrás sobre al punto hexagonal Γ . Este mapeo es desde luego reflejado en las dos estructuras de banda. La brecha directa de 2H-SiC de 5.55 eV, identificada con la transición Γ_6^v - Γ_1^c , se compara muy bien con el valor de 5.77 eV para la correspondiente transición cúbica Γ_{15}^v - L_1^c . El campo cristalino que separa cerca del borde de la banda de valencia (Γ_6^v - Γ_1^v) está sobre 0.2 eV. Las diferencias entre los niveles de energía de la wurzita en Γ y las que corresponden a los estados de zincblenda a lo largo de Γ y L están cerca de este valor para todos los estados, incluyendo el segundo estado Γ_1 en la banda de conducción. También es posible hacer algunas comparaciones entre vectores k y los estados a lo largo de direcciones perpendiculares a la dirección 'polar' discutida arriba. Sin embargo, no hay una correspondencia uno a uno más larga entre zincblenda y wurzita. Por ejemplo el punto cúbico K se mapea sobre dos regiones en la zona de wurzita-una región M, que se extiende a lo largo de la dirección Σ a Γ , y una región entre los puntos M y K de la wurzita y que se extiende hacia arriba a lo largo de Z. Tal mapeo se manifiesta a sí mismo en la constante óptica de los dos sólidos y están indicados generalmente por los mapeos de los puntos de zona cúbicos en la zona hexagonal como se muestra en la fig. 4.5, tomada del trabajo de Bergstresser y otros [193].

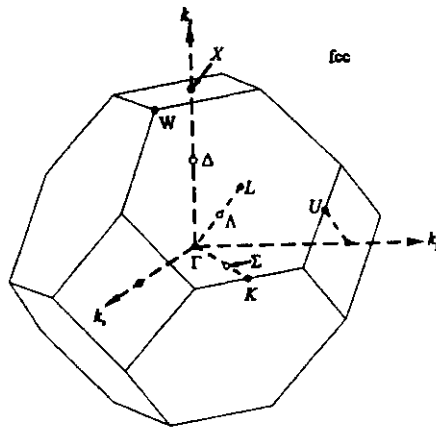
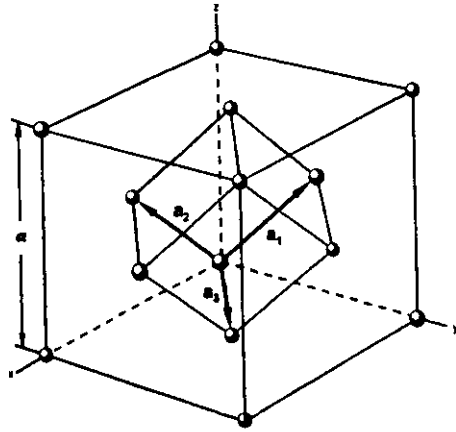


Figura 4.1. La Celda Primitiva y la Zona de Brillouin para 3C-SiC

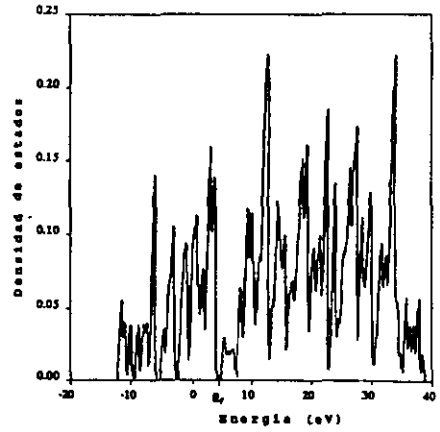
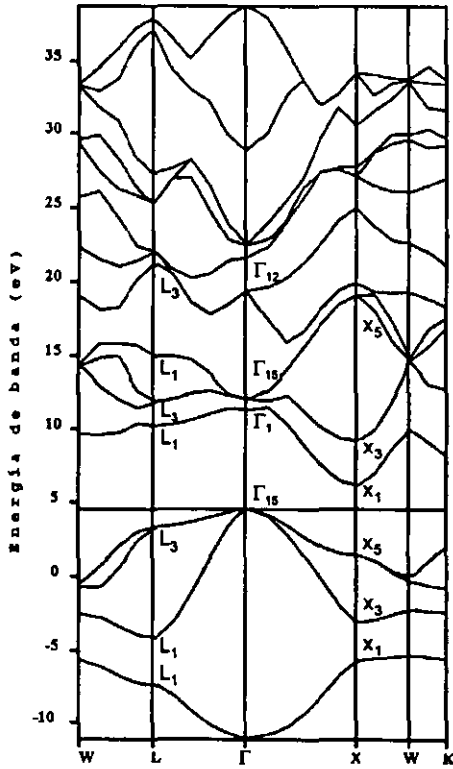


Figura 4.2. La Estructura de Bandas y la Densidad de Estados de 3C-SiC

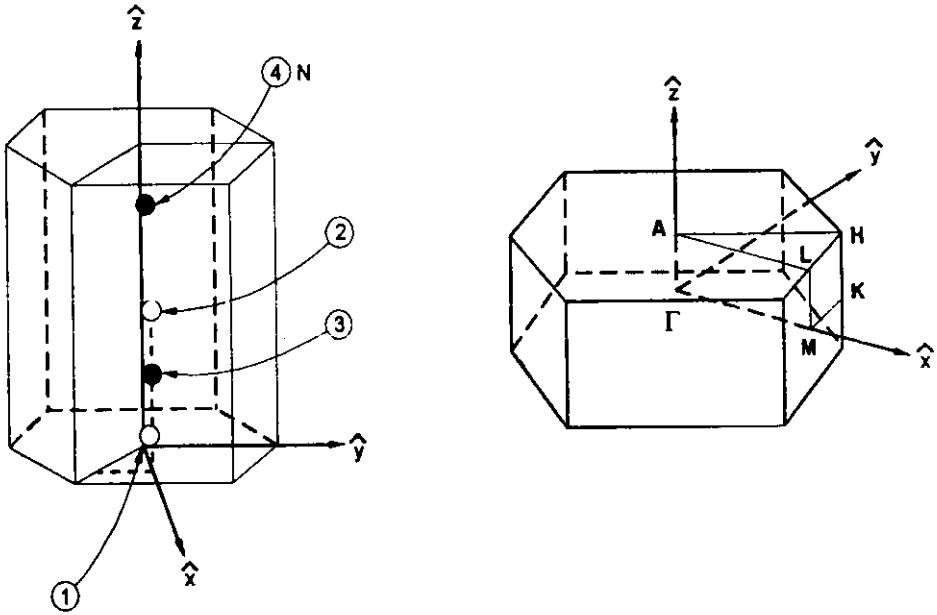


Figura 4.3. La Celda Primitiva y la Zona de Brillouin de 2H-SiC.

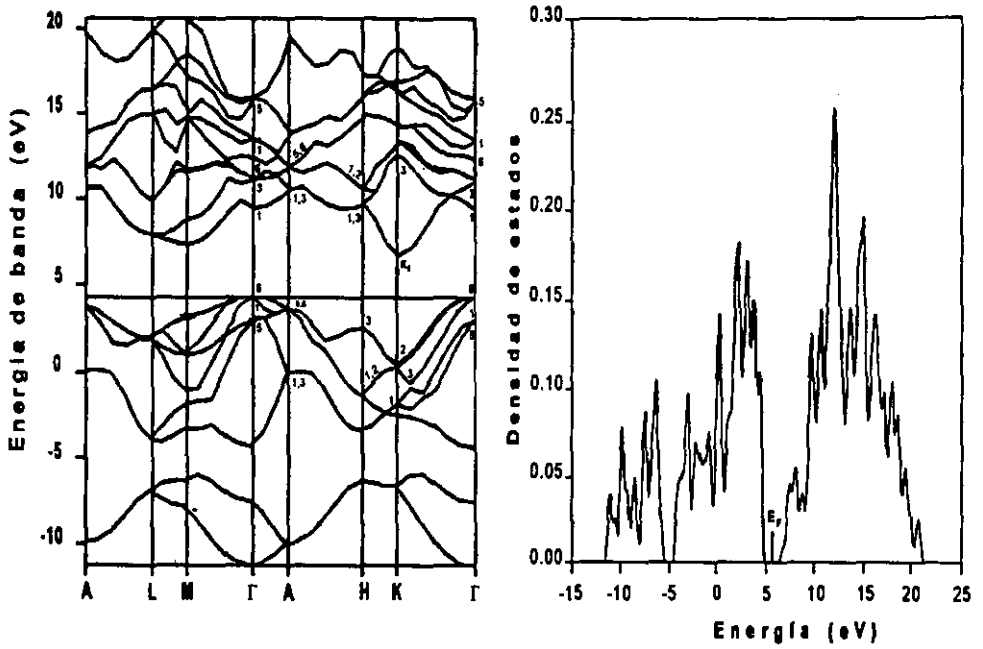


Figura 4.4. La Estructura de Bandas y la Densidad de Estados para 2H-SiC

Tabla 4.3**BRECHAS DE ENERGIA IMPORTANTES PARA 3C-SiC**

Brecha de Energía (ev)	Cálculos Presentes	Herman et. al. [134]	Hemstreet et. al. [135]	Junginger et. al. [136]	Basani et. al. [133]	Exp. [135]
$\Gamma_{15v}-\Gamma_{1c}$	6.92	5.9	5.92	5.14	6.8	6.0
$\Gamma_{15v}-\Gamma_{13c}$	7.7	7.8	6.49	10.83	8.6	
$X_{3v}-X_{1c}$	4.5	5.3	6.36	5.27	5.8	
$X_{1c}-X_{3c}$	3.0	2.6	3.08	3.24	3.2	3.10
$L_{3v}-L_{1c}$	6.92	6.4	6.02	6.75	9.9	
$\Gamma_{15v}-L_{1c}$	5.77	5.5	4.38	5.93	6.8	4.20
$\Gamma_{15v}-X_{1c}$	1.8	2.3	2.35	2.40	2.7	2.39
$L_{3v}-X_{1c}$	2.7	3.1	3.90	3.26	6.0	3.55

Tabla 4.4

BRECHAS DE ENERGIA IMPORTANTES PARA 2H-SiC

Brecha de Energía (eV)	Cálculos Presentes	Hemstreet et. al. [135]	Herman et. al. [134]	Junginger et. al. [136]
$\Gamma_{6V}-K_{2C}$	2.8	3.30	3.3	4.02
$\Gamma_{1V}-K_{2C}$	2.85	3.77	3.35	3.7
$\Gamma_{6V}-M_{1C}$	3.0	3.40	4.42	4.0
$\Gamma_{1V}-M_{1C}$	3.05	3.87	3.75	4.4
$\Gamma_{6V}-L_{1C}$	3.5	3.81	4.49	3.3
$\Gamma_{1V}-L_{1C}$	3.55	4.28	3.82	3.7
$\Gamma_{6V}-\Gamma_{1C}$	5.55	4.39	5.09	6.0
$\Gamma_{1V}-\Gamma_{1C}$	5.60	4.86	4.46	6.4

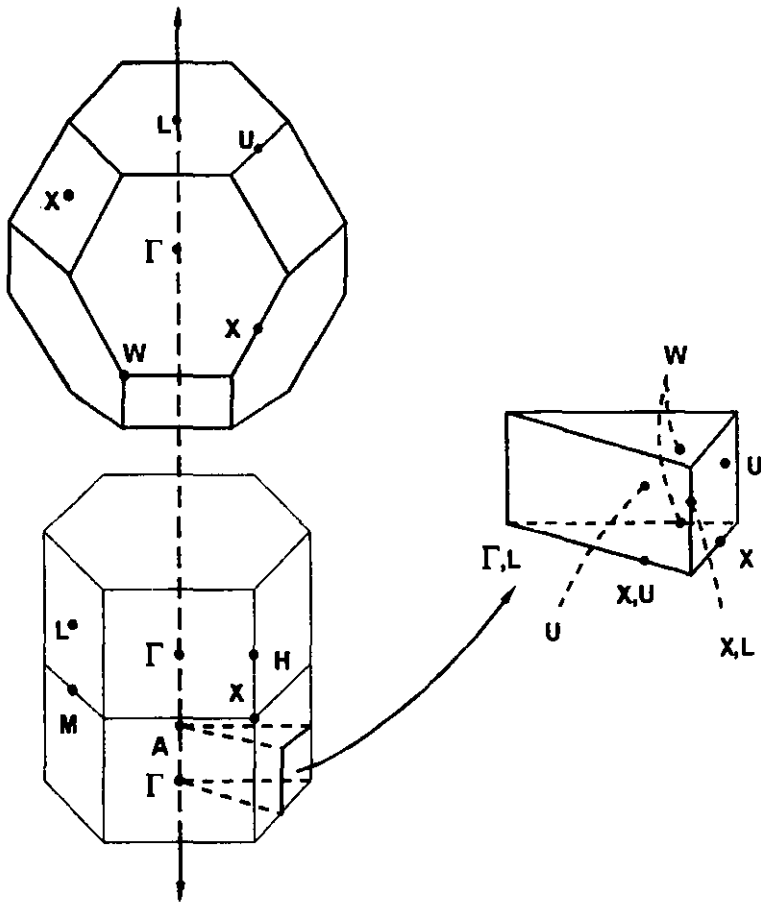


Figura 4.5. La Comparación de las Zonas de Brillouin de los politipos Zincblenda y Wurtzita de SiC.

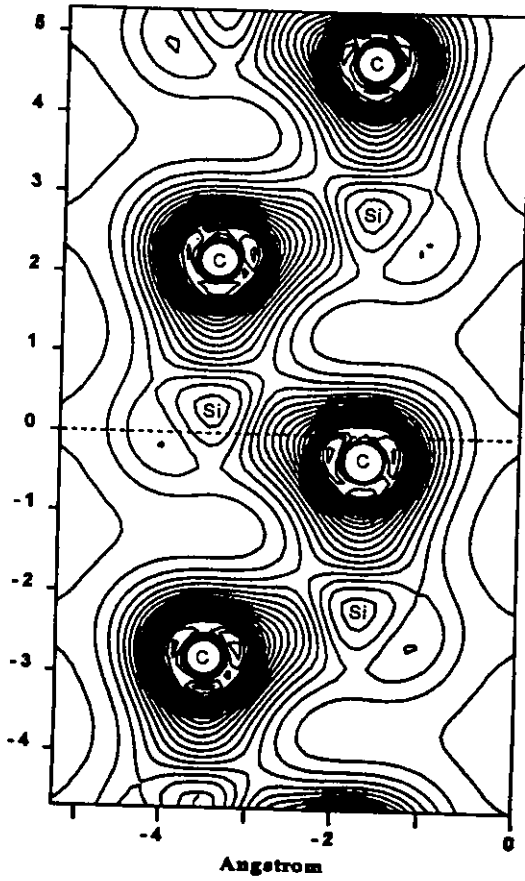


Figura 4.6. La densidad de carga de SiC.

Hemos calculado también la densidad de carga de SiC, un compuesto IV-IV, que muestra que ese enlazamiento tiene una naturaleza iónica importante a causa de la diferencia de energía grande entre los niveles de valencia de Si (3s, 3p) y C (2s, 2p) (ver figura 4.6). Un plano de densidad de carga muestra la asimetría clara entre Si y C (ver figura 4.6). La razón para una naturaleza iónica significativa en SiC es que esta contiene un elemento, es decir, C, de la segunda fila de la tabla periódica. Debido a que C no tiene estados de coraza p abajo de los niveles de valencia 2p con orbitales más bien compactos. De hecho, los orbitales 2s y 2p tienen más o menos igual extensión espacial a diferencia de filas posteriores donde los orbitales de valencia p tienden a ser más difusos que los orbitales s. Esta es la razón por qué el enlazamiento es favorecido por los elementos de la segunda fila.

b). El GeC

Se han simulado las formas cúbica (3C) y hexagonal (2H) de GeC. Las dimensiones de la celda y otros parámetros como grupo espacial, grupo puntual, tipo de celda, volumen de la celda que se usaron para estos modelos se enumeran en la tabla 4.1.

Se efectuaron cálculos sobre la estructura de bandas y la densidad de estados para la estructura *zincblenda* de 3C-GeC como se muestra en la figura 4.7(a, b). Γ , X, K y L son los puntos de simetría alta para este polítipo. Se ha observado que la brecha fundamental es indirecta. La brecha fundamental $\Gamma_{15}^{\vee}-X_1^{\text{c}}=1.5$ eV. Las brechas importantes han sido calculadas y se presentan en la tabla 4.5. El mínimo de la banda de conducción ocurre en el punto X_1^{c} , mientras el máximo de la banda de valencia está en el punto Γ_{15}^{\vee} .

La figura 4.8 (a, b) muestra la estructura de bandas y la densidad de estados de la estructura *Wurzita* (2H) de GeC. Los puntos de alta simetría en este caso son A, L, M, H, K y Γ . El mínimo de la banda de conducción ocurre en el punto K_2^{c} mientras el máximo de la banda de valencia ocurre en el punto Γ_6^{\vee} . Es un semiconductor de brecha indirecta con brecha fundamental $\Gamma_6^{\vee}-K_2^{\text{c}}=2.3$ eV. Las brechas importantes se presentan en la tabla 4.6.

La estructura de bandas de los dos polítipos de GeC, también, se puede comparar a lo largo de diversas direcciones de simetría debido a la similitud en las zonas de Brillouin de las dos estructuras. Si las dos zonas se alinean con el eje Λ cúbico paralelo al eje Δ hexagonal, cada vector k a lo largo de la dirección Γ - Λ -L en *zincblenda* corresponde a un vector k idéntico a lo largo de la dirección Γ - Λ - Γ en *wurzita* es decir el eje Λ cúbico es mapeado en el eje Δ hexagonal de Γ a A y atrás de Γ , mientras el punto cúbico L es plegado hacia atrás sobre el punto hexagonal Γ como se muestra en la figura 4.5. La brecha directa de 2H-GeC de 4.7 eV, identificada con la transición $\Gamma_6^{\vee}-\Gamma_1^{\text{c}}$, se compara muy bien con el valor de 5.0 eV para la correspondiente transición cúbica $\Gamma_{15}^{\vee}-L_1^{\text{c}}$. El campo cristalino que separa cerca del borde de la banda de valencia ($\Gamma_6^{\vee}-\Gamma_1^{\text{c}}$) está sobre 0.3 eV. También es posible hacer algunas comparaciones entre vectores k y los estados a lo largo de direcciones perpendiculares a la dirección polar como se explica para el caso del SiC.

Sin embargo, por ser el primer trabajo teórico en la literatura sobre los cálculos de estructura de bandas de GeC, no podemos comparar nuestros resultados. Este nuevo compuesto se puede comparar con SiC pues son de la misma familia en la tabla periódica, grupo IV-IV. Comparando con SiC, GeC tiene varias propiedades comunes. Los dos son semiconductores de brecha indirecta y el mínimo de la banda de conducción y el máximo

de la banda de valencia ocurren en los mismos puntos de alta simetría, pero la brecha fundamental en ambas estructuras de este material es menor que en SiC. Usando los métodos empíricos, se observa que GeC es un material de alta dureza como SiC. Se observa de la tabla 4.1 que el GeC hexagonal (2H) es más estable que GeC cúbico (3C) porque la energía-total para la fase wurzita de GeC es menor que la fase zincblenda. Se espera que GeC cristalice entre varias estructuras ó politipos como SiC.

La figura 4.9 muestra la densidad de carga total de GeC, donde el enlazamiento tiene una naturaleza iónica importante a causa de la diferencia de energía grande entre los niveles de valencia de Ge (4s, 4p) y C (2s, 2p). Un plano de densidad de carga muestra la asimetría clara entre Ge y C. La razón para una naturaleza iónica significativa en GeC es que ésta contiene un elemento, es decir, C, de la segunda fila de la tabla periódica como ha sido explicado para el caso de SiC. Debido a que C no tiene estados de coraza p abajo de los niveles de valencia 2p con orbitales más bien compactos. De hecho, los orbitales 2s y 2p tienen más o menos extensión espacial igual opuestas a filas posteriores donde los orbitales de valencia p tienden a ser más difusos que los orbitales s. Esta es la razón por qué el enlazamiento es favorecido por los elementos de la segunda fila. La ionicidad también explica porque GeC tiene la banda fundamental indirecta en ambas estructuras.

La razón es que el GeC siendo menos iónico tiene una componente relativamente menor de Ge en el estado Γ_1^c de la banda de conducción. Es de notarse que aún para el Ge, el estado Γ_{15}^c tipo-p yace por debajo del estado Γ_1^c tipo-s. El conocimiento de estas tendencias es importante para la comprensión de aleaciones y heteroestructuras. El GeC es un material nuevo de brecha amplia indirecta que tiene numerosas propiedades atractivas para las aplicaciones electrónicas y optoelectronicas en la tecnología de los semiconductores. También se observa que la naturaleza iónica de GeC cristalino se puede comparar con GeC amorfo calculada por J. Tagueña y otros [145]. Se observa que en ambas estructuras hay la tendencia de ionicidad.

Podemos decir que descubrimos un material nuevo en la industria de semiconductores que tiene propiedades similares al SiC. Esperamos que en un futuro nuestros resultados se pueden verificar con resultados experimentales. Durante el tiempo limitado del doctorado, no pudimos realizar trabajo experimental sobre GeC.

c). El GaN

La constante de red y otros parámetros usados para el desarrollo de la celda primitiva en los politipos zincblenda y wurzita se muestran en la tabla (4.2). Los parámetros computacionales usados para los cálculos de energía total y de estructura de bandas están presentes también en esta tabla. La fig.4.10 (a, b) muestra la estructura de bandas y la densidad de estados de wurzita-GaN. Las brechas de energía importantes se han calculado las cuales se comparan con el trabajo de S. Bloom, D. Jones y otros. La tabla (4.7) resume los resultados para varias transiciones importantes para el politipo hexagonal y la tabla (4.8) para el politipo zincblenda.

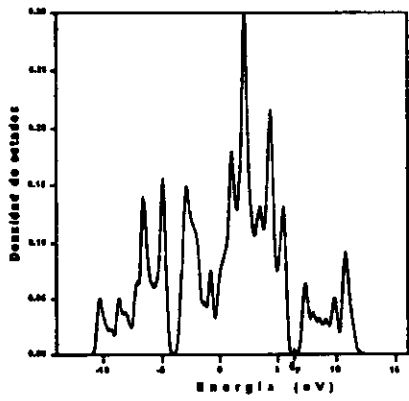
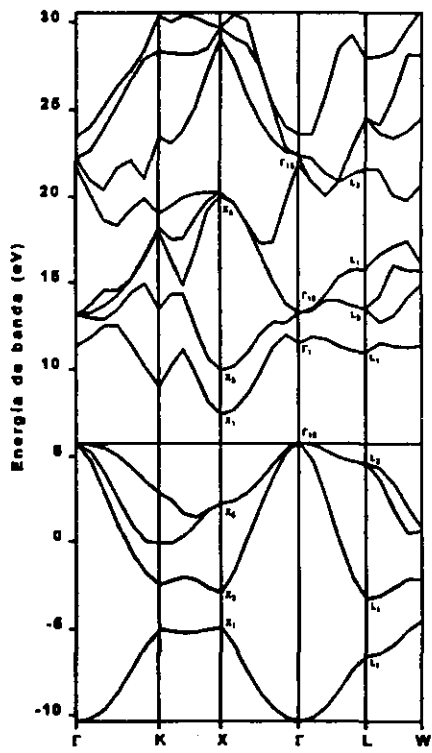


Figura 4.7. La estructura electrónica y la densidad de estados de 3C-GeC.

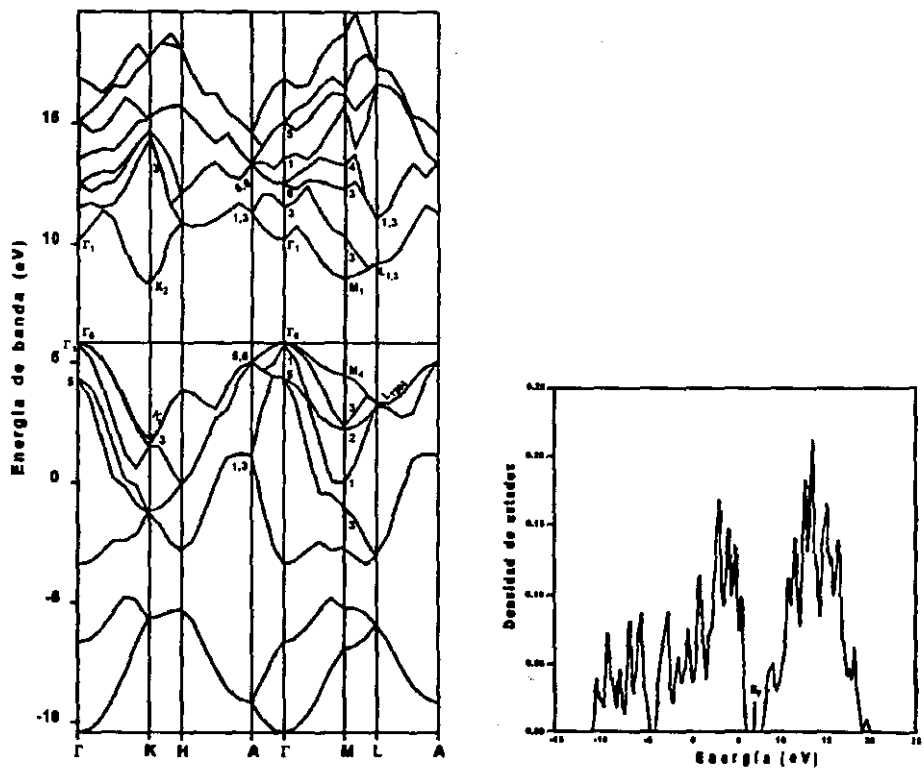


Figura 4.8. La estructura electrónica y la densidad de estados de 2H-GeC.

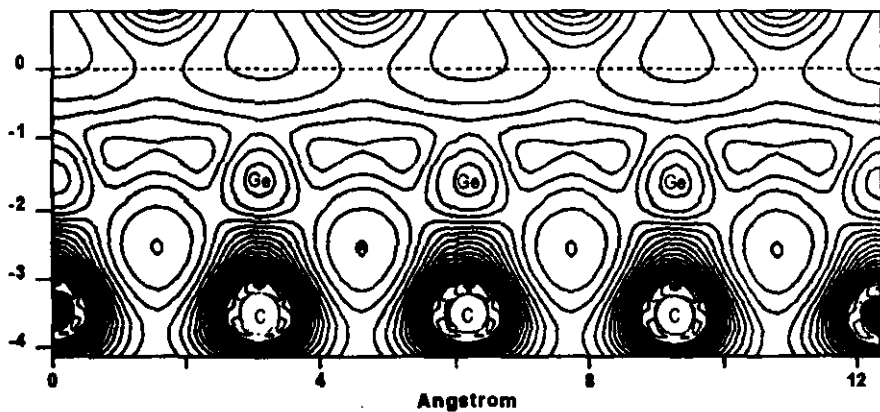


Figura 4.9. La densidad de carga de GeC

Tabla 4.4

Brechas de Energía Importantes para la estructura 3C-GeC

Transición	Los Cálculos de la Brecha de Energía
$\Gamma_{15v}-X_{1c}$	1.5
$\Gamma_{1c}-\Gamma_{15c}$	1.66
$\Gamma_{15v}-\Gamma_{15c}$	8.0
$\Gamma_{15v}-L_{1c}$	5.0
$X_{3v}-X_{1c}$	5.33
$L_{3v}-L_{1c}$	6.66
$X_{1c}-X_{3c}$	2.66

De los cálculos efectuados en este trabajo sobre la estructura de bandas se encuentra que Γ_{6v} es ligeramente más alto que Γ_{1v} lo cual está de acuerdo con el trabajo de S. Bloom y otros y el desdoblamiento por campo cristalino (+0.022) también está de acuerdo con el trabajo de R. Dingle [151]. La brecha más pequeña es directa y ocurre en el centro de la zona de Brillouin, es decir, la banda de valencia máxima y la banda de conducción mínima están en Γ . El valor de esta brecha fundamental $E_0 = \Gamma_{6v} - \Gamma_{1c}(\perp) = 1.95$ eV y $\Gamma_{1v} - \Gamma_{1c}(\parallel) = 1.97$ eV. Esto significa que la brecha fundamental obtenida por nuestros cálculos es mucho más pequeña (~40%) que la brecha experimental y la teórica calculada por S. Bloom, D. Jones, J. Bourne y colaboradores y otros autores reportaron anteriormente. Estos valores son también menores que los valores de reflectancia 3.47 eV (\perp), 3.49 eV (\parallel) a la temperatura ambiente [194] y 3.48 eV (\perp), 3.50 eV (\parallel) a 2K [151]. Donde \perp y \parallel indica que una absorción importante puede ocurrir para la luz polarizada perpendicular y paralela al eje c respectivamente. Las medidas de absorción han dado un conjunto de valores 3.4 [195], 3.5 [196] y 3.8 eV [197] para la brecha óptica. Pero las transiciones más altas como $E_{1A} = \Gamma_5 - \Gamma_3 = 4.24$ eV, $K_{3c} - K_{2c} = 7.9$ eV están en buen acuerdo con el trabajo de S. Bloom y otros [149, 198] como se muestra en la tabla 4.7.

La figura 4.11a muestra la estructura de bandas de la estructura tipo zincblenda según la cual es también un semiconductor de brecha directa. La brecha fundamental nuevamente aparece al centro de la zona Γ que es puramente como tipo p en la estructura zincblenda. La brecha fundamental $\Gamma_{15} - \Gamma_1 = 1.8$ eV es nuevamente mucho más pequeña que el valor reportado de S. Bloom y otros [149, 150]. Pero las otras brechas como $\Gamma_{15} - \Gamma_{15} = 10.29$ eV, $X_{5c} - X_{3c} = 9.3$ eV etc. son más altas que reportados mientras $X_5 - X_1 = 7.5$ eV está en buen acuerdo con los resultados de S. Bloom y otros como se muestra en la tabla 4.8.

La densidad de estados calculada también se muestra en la figura 4.10b según la cual el ancho de la banda de valencia es 7.6 eV, con máximos en -1.0 y -3.0 eV. Los máximos de la banda de conducción aparecen en 5.5, 8.0 y 10.8 eV. Otro pico fuerte en 14.0 eV apareció en nuestros cálculos. Esto se debe a que el paquete CASTEP asume que en el caso del electrón de valencia del Ga, algunos estados de coraza superficiales se trataron como estados de valencia durante la generación del pseudopotencial. La figura 4.11b muestra la DOS para politipo zincblenda según la cual el ancho de la banda de valencia es de 7.8 eV, con máximos en 0.0, y -4.5 eV.

La figura 4.12 muestra la densidad de carga total teórica en el plano (110) de GaN conteniendo todos los átomos de Ga y N en la celda primitiva. Según esto, los átomos de galio tienen más electrones de coraza y una densidad total más alta cerca de la posición nuclear mientras los átomos de nitrógeno están más diseminados con un mayor número de electrones de valencia.

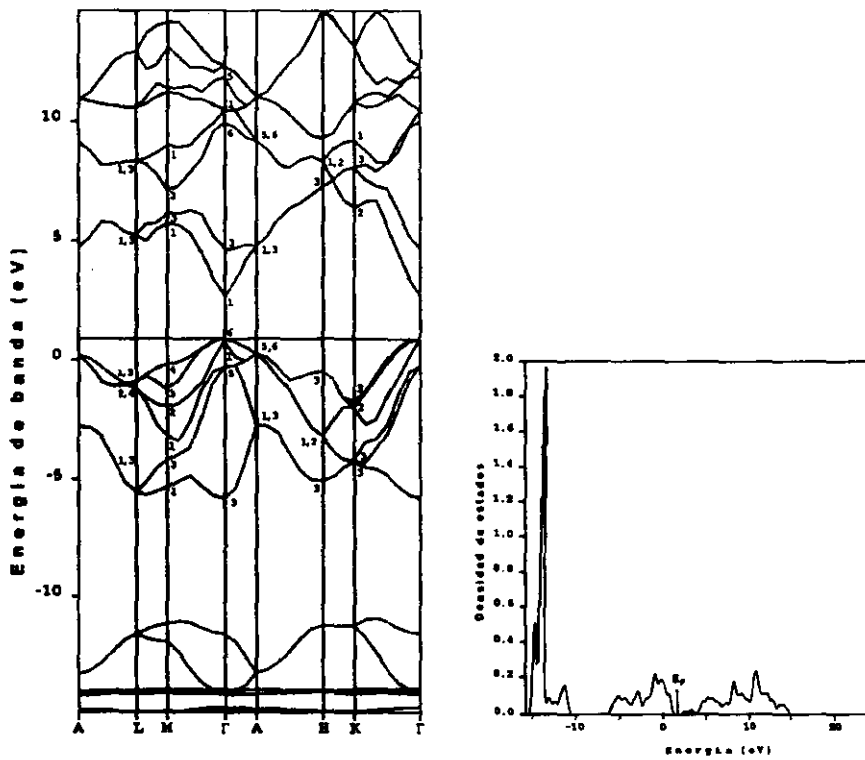


Figura 4.10 (a, b). La estructura de bandas y la densidad de estados de 2H-GaN

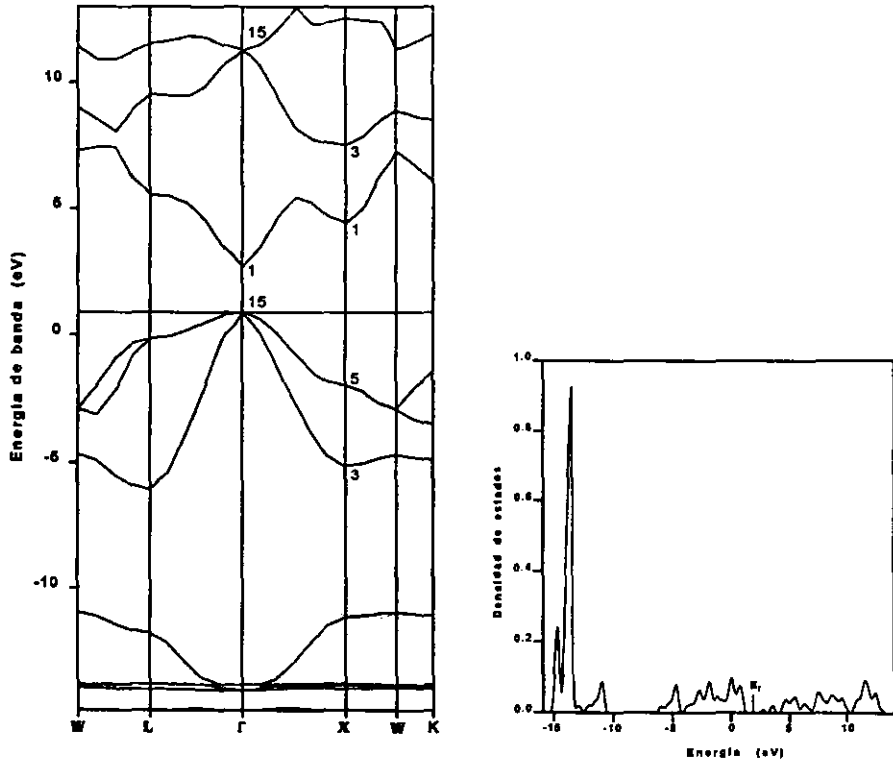


Figura 4.11(a, b). La estructura de bandas y la densidad de estados de 3C-GaN

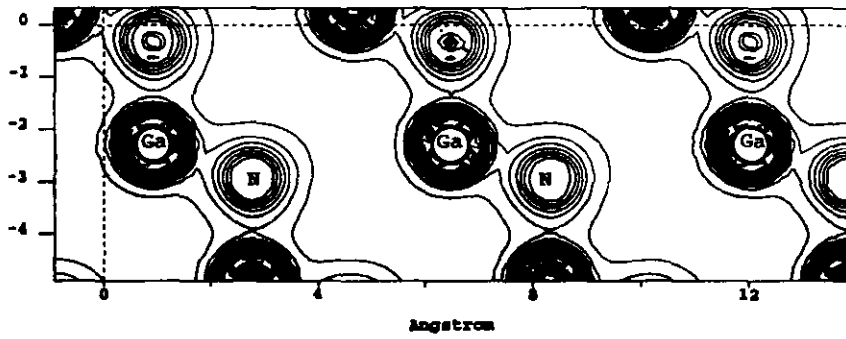


Figura 4.12. La densidad de carga de GaN en plano [110].

Tabla 4.7

Brechas Importantes Para GaN Tipo Wurzita

Transición	Cálculos esentes	S. Bloom et. al. [154]	D. Jones et.al. [157]	Pankove et. al. [160]	Exp. [154]
$\Gamma_{6v}-\Gamma_{1c}(\perp)$	1.95	3.6	3.50	3.5	3.6
$\Gamma_{1v}-\Gamma_{1c}(\parallel)$	1.97	3.62	3.68	3.49	
$\Gamma_5-\Gamma_6$	9.11	9.4		9.4	9.3-9.4
$\Gamma_5-\Gamma_3$	4.24	5.2	7.48	5.2	5.3
$\Gamma_6-\Gamma_1$	9.37	8.2-8.6	8.2-8.6	8.3-8.7
$M_{2c} - M_{1c}$	7.6	7.2	7.49	7.2	7.0-7.1
M_4-M_3	6.3	7.1	8.6	7.1	7.0-7.1
$K_{3c} - K_{2c}$	8.2	8.5	---	8.5	7.6-7.7

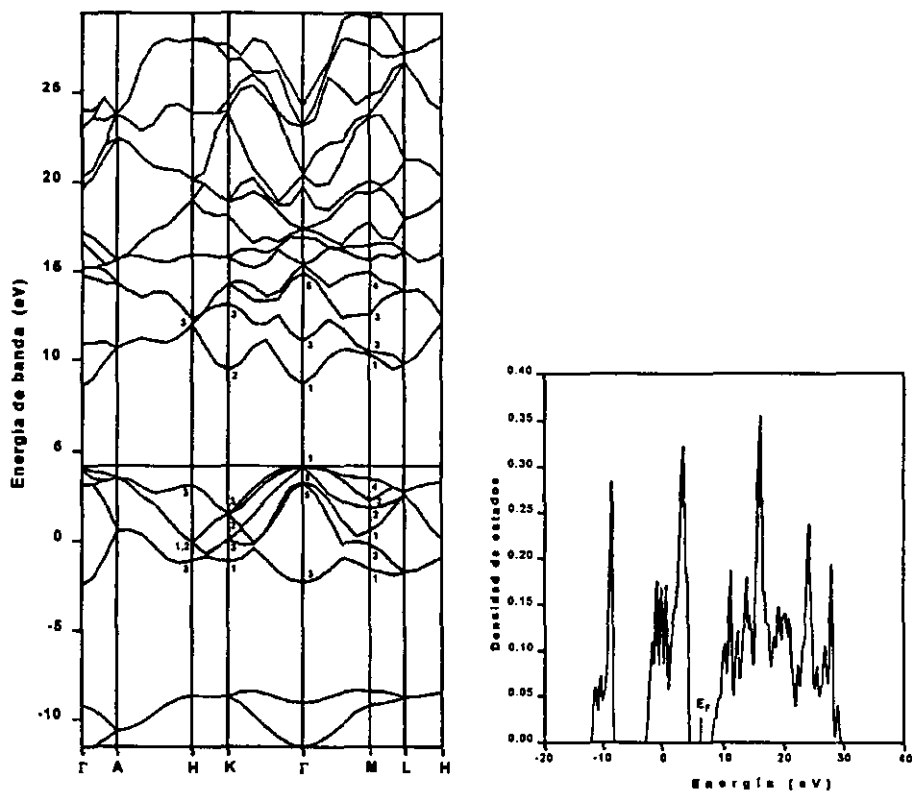


Figura 9.13 (a, b). La estructura electrónica y la densidad de estados de 2H-AlN

d). El AlN

La constante de red y otros parámetros usados para el desarrollo de la celda primitiva en las estructuras de zincblenda y wurzita se muestran en la tabla (4.2). Los parámetros computacionales usados para los cálculos de energía total y de estructura de bandas están presentes también en esta tabla.

La figura 4.13 muestra la estructura de bandas de AlN tipo wurzita y los cálculos de las brechas de energía importantes están en buen acuerdo con los resultados publicados por S. Bloom [154], D. Jones y otros [157], Kobayashi y otros [172] y Ching y Harmon [173]. La tabla (4.9) resume los resultados para varias transiciones importantes.

A partir de los cálculos realizados sobre la estructura de bandas se encuentra que la cima de la banda de valencia es nuevamente Γ_{6v} ligeramente superior que Γ_{1v} . La brecha más pequeña de banda para AlN es también directa y ocurre al centro de la zona de Brillouin es decir en Γ . El valor de esta brecha fundamental $E_0 = \Gamma_{6v} - \Gamma_{1c} (\perp) = 4.55$ eV y $\Gamma_{1v} - \Gamma_{1c} (\parallel) = 4.4$ eV. El campo cristalino que parte de 0.15 y se ordena de acuerdo con el experimento y el trabajo teórico de Hejda [165] y S. Bloom [149]. Como se explicó antes, Hejda [165], S. Bloom [149], D. Jones y otros [153] y W. Y. Ching y otros [169] han reportado valores diferentes de la brecha fundamental desde 2.4-6.06 eV. Nuestro resultado está de acuerdo con el trabajo de W. El y Ching y otros. Los valores obtenidos de la brecha fundamental tampoco están en buena coincidencia con datos de absorción a temperatura ambiente [Pasternak J.6] de 5.74 (\parallel) y 5.88 eV (\perp). Otras brechas de energía importantes como $E_{1A} = \Gamma_5 - \Gamma_3 = 5.2$ eV, $E_0 = \Gamma_{1v} - \Gamma_{6c}$ el etc. están de acuerdo con otros resultados como se muestra en la tabla 4.9.

La figura 4.14(a) presenta la estructura electrónica de bandas de 3C-AlN. Las transiciones importantes se han calculados y comparados con el único trabajo previo de Lambrecht y Segall [14]. Hemos predicho una brecha indirecta de 4.0 eV. La banda de valencia mínima se encontró en el centro de la zona de Brillouin, es decir, el mínimo de la banda de conducción está en el valle X que es una mezcla de componentes s y p, mientras que la cima de la banda valencia está en Γ_{15v} estado que es tipo p puramente en la estructura tipo zincblenda. La brecha fundamental de 3.54 eV ha sido observada en este semiconductor. La tabla 4.10 muestra algunas brechas de energía importantes. 3C-AlN tiene brecha directa mientras es la única brecha indirecta de la forma zincblenda en la familia del grupo-III (GaN, InN, AlN) pueden estar presentes fenómenos interesantes.

Para el caso del tipo wurzita, la densidad de estados calculada se muestra también en la figura 4.13b según la cual el ancho de la banda de valencia es 7.4, con máximos en 3.2 y -1.0 eV. La banda de conducción máxima aparece en 17.0 y 24.0 eV. La densidad de estados calculada para el caso de la zincblenda se muestra en la figura 4.14b según la cual el ancho de la banda de valencia es 7.3 eV con máximos en 3.3 y 9.0 eV. La banda de conducción máxima aparece en 16.7 y 25 eV.

La figura 4.15 muestra la densidad de carga total teórica de AlN conteniendo todos los átomos de Al y N en la celda primitiva para AlN en el plano (110). Este figura muestra que los átomos de nitrógeno tienen más electrones de coraza y una densidad más alta cerca de la posición nuclear mientras los átomos de Al tienen muy poca carga.

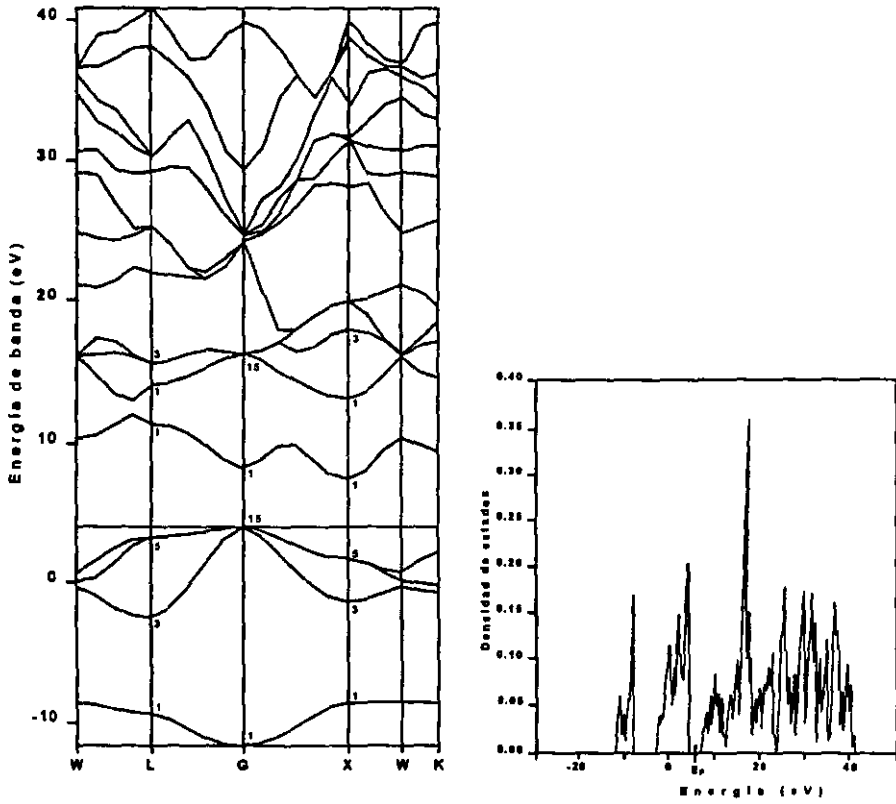


Figura 4.14 (a, b). La estructura electrónica y la densidad de estados de 3C-AIN

Tabla 4.9

Brechas de Energía Importantes Para AlN Tipo Wurzita

La Transición	Cálculos Presentes	S. Bloom et. al.	D. Jones et. al.	Ching et. al.	Exp.
$\Gamma_{6V} - \Gamma_{1V}(\perp)$	4.55	5.4	6.06	5.88	6.10
$\Gamma_{1c} - \Gamma_{1V}(\parallel)$	4.37	5.25	5.31	4.4	5.74
$\Gamma_5 - \Gamma_6$	11.2	14.2	14.8	9.2	---
$\Gamma_5 - \Gamma_3$	7.5	9.5	9.3	---	---
$M_4 - M_3$	6.5	9.3	9.8	---	---
$K_{3C} - K_{2C}$	7.6	9.8	10.5	---	---
$H_3 - H_2$	8.5	10.1	10.1	---	---

Tabla 4.10

Brechas de Energía Importantes Para AlN Tipo Zincblenda

La Transición	Cálculos Presentes	S. Bloom et al. [154]
$\Gamma_{15v} - X_{1c}$	3.54	3.5
$\Gamma_{15v} - \Gamma_{15c}$	12.1	8.7
$X_{5v} - X_{1c}$	5.7	7.8
$X_{3c} - X_{1c}$	5.2	10.1
$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$	4.3	—

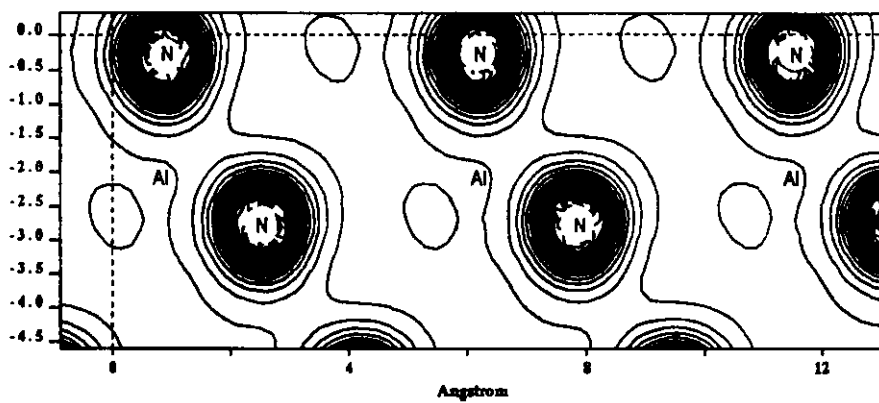


Figura 4.15. La densidad de carga del AlN

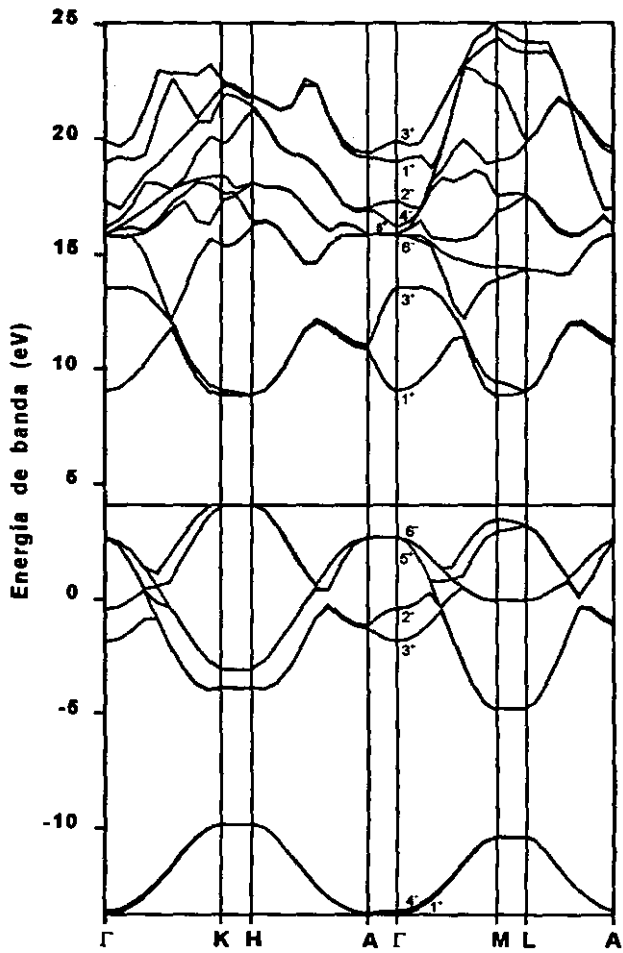


Figura 4.16. La estructura electrónica y la densidad de estados de 2H-BN.

e). El BN

El BN hexagonal tiene una simetría de red D_{6h} con $a = 2.504\text{\AA}$ y $c = 7.45\text{\AA}$, como se muestra en tabla 4.6. Cada átomo de boro está rodeado por tres átomos de N en 1.45\AA y también tienen seis boros como segundos vecinos a 2.504\AA dentro de una capa. El espaciamiento intracapa de 3.33\AA es sumamente grande comparado a la longitud de enlace dentro de las capas.

Ambos BN hexagonal y grafito comparten el mismo grupo puntual D_{6h} y consiste de unos arreglos bidimensionales con estructura de panal en la cual los átomos se arreglan hexagonalmente en capas que tienen enlaces intercapa fuertes e interacciones intercapa débiles. Los estados electrónicos son también similares y se presentan en una combinación lineal simple de orbitales atómicos (LCAO).

La estructura de bandas y los cálculos de la densidad de estados de los politipos 2H se muestran en la fig.4.16(a y b), respectivamente. Los puntos de simetría alta en el caso wurzita son A, L, M, H, K y se encuentra que h-BN es un semiconductor de brecha indirecta con la brecha fundamental de 4.6 eV .

La clasificación de los estados electrónicos en Γ sigue la anotación usada por Robertson [171]. Los resultados obtenidos están en acuerdo cercano con el trabajo de Robertson [170] y A. Catellani y otros [172]. Además de la sucesión usual de π - y σ -antienlace de estados arriba de la energía de Fermi, sin embargo, se encuentra una nueva banda que es la banda de conducción inferior en Γ . Tiene un comportamiento parabólico fuerte alrededor de su mínimo en Γ y se ubica a 5.7 eV arriba de la cima de la banda de valencia en H. Esta banda tiene simetría Γ_1^+ . Este comportamiento está en acuerdo con el trabajo de A. Catellani y otros [172]. Nuestros resultados indican que es un semiconductor con brecha indirecta. Estos resultados están en coincidencia con los obtenidos por A. Catellani y otros [31] y no están de acuerdo con varios pronósticos teóricos previos. La brecha de energía fundamental es 4.6 eV entre la banda de valencia máxima en H y la banda de conducción mínima en M. Todas las bandas son doblemente degeneradas a lo largo de las líneas de simetría AH y AL. Las bandas π y π^* pueden ser trazadas desde la el extremo de la banda en el punto K al $2'$, $3'$ estados en el punto Γ . Las bandas σ y σ^* como p forman estados doblemente degenerados $5'$ y $6'$ en el punto Γ que pueden separarse en la figura (4.16a). Ellos forman estados degenerados cuádruplemente en A. Los estados como s tienen simetría 1^+ , $4'$ en Γ . Total, hay acuerdo razonable con el DOS obtenido a partir de las medidas de rayos-X y fotoemisión [172-174]. Nuestras bandas son más cercanas a los resultados de OPW [175] particularmente para las bandas σ . En contraste resultados de TB muestran mucho más estrechas las bandas π , frecuentemente con una brecha entre los estados σ y π .

Los estados σ^* son bastantes planos en la figura 4.16. Ambas bandas σ^* y s^* se sumergen abajo de las bandas π^* en Γ . La s^* es más alta que σ^* en h-BN, como en el grafito y el diamante.

La sucesión de sus bandas de energía con energía creciente es σ y π enlace, π y σ antienlace, con energía de Fermi ubicada en medio de las bandas π . La mayor diferencia entre los dos materiales es que las bandas π enlace y π antienlace se sobreponen débilmente en el límite de la zona de Brillouin en el grafito, que es así un semimetal, considerando que en BN estas bandas están separadas por una brecha de energía de varios eV es por lo tanto un aislante.

Los estados electrónicos de h-BN están simplificados enormemente por la alta simetría de la red. El plano espejo dentro de cada capa separa su enlace de capa simple en estados de paridad (σ) impar y (π) par. Los estados σ son responsables de los enlaces covalentes fuertes dentro de cada capa. También, la simetría D_{3h} de cada capa fuerza la cancelación de factores de fase para todas las interacciones B-N en la frontera de zona, en el punto P, produciendo una brecha directa mínima completamente iónica en este punto, con N $p\pi$ estados de valencia y B $p\pi$ estados de conducción.

El nitruro de boro cúbico es un material tecnológicamente importante con propiedades eléctricas, térmicas, y mecánicas extraordinarias. Es el segundo material más duro conocido, después del diamante; es muy estable a temperaturas altas y no reacciona con metales ferrosos, lo que lo hace un material de herramienta de corte ideal. Como el diamante es un buen aislante, y puede también ser impurificado para aplicaciones electrónicas. A diferencia del diamante se le puede envenenar para obtener materiales tipo p y tipo n. El politipo zincblenda de BN tiene una simetría de red de F-43M con longitud de celda $a=3.6162\text{\AA}$ y longitud de enlace de 1.565\AA como se muestra en la tabla 4.6.

Fig.4.17(a y b) muestra los cálculos de la estructura de banda y densidad de estado del politipo 3C de SiC. Las brechas importantes de energía se han calculado. El máximo corresponde al estado Γ_{15v} que es puramente como p en la estructura zincblenda y el mínimo de la banda de conducción está en el valle X. La brecha fundamental para 3C-BN, $\Gamma_{15v}-X_{1c}=5.18\text{ eV}$.

La figura 4.18 se muestra la densidad de carga de BN en el plano (110) conteniendo todos los átomos de B y N en la celda primitiva. Los átomos de boro tienen menos carga comparativamente al nitrógeno el cual tiene una densidad más alta cerca de la posición nuclear. Se observa también que BN, un compuesto III-V, tiene una naturaleza iónica importante. La razón para una naturaleza iónica significativamente en BN es que N no tiene estados de coraza p debajo de los niveles de valencia 2p con orbitales más bien compactos.

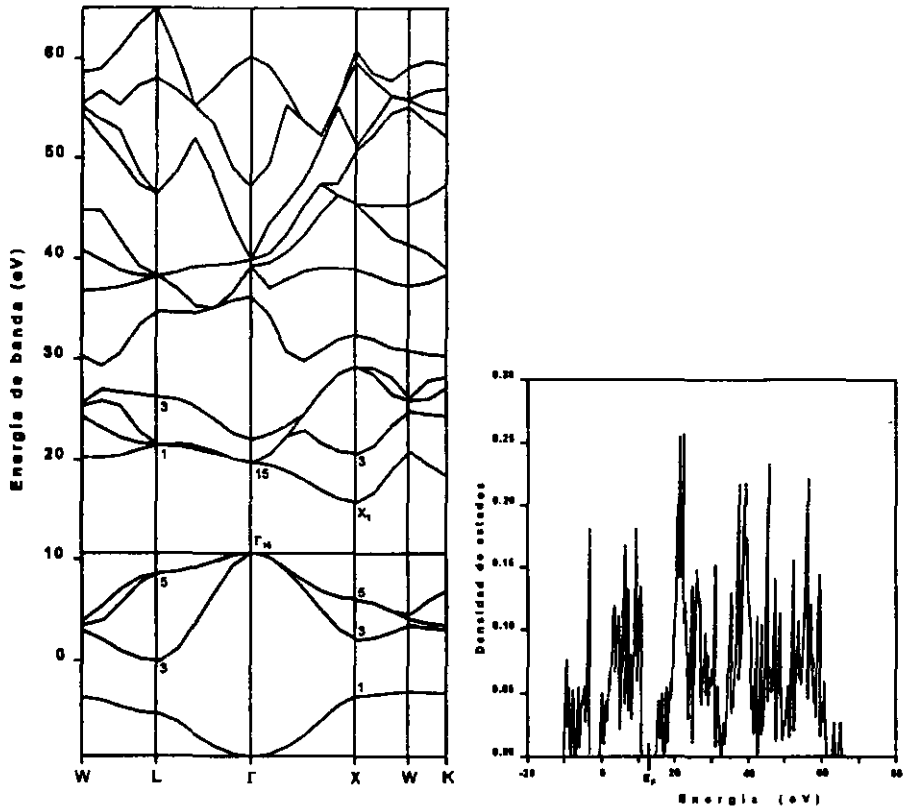


Figura 4.17 (a, b). La estructura electrónica y la densidad de estados de 3C-BN.

Tabla 4.11

Brechas de Energía Importantes Para BN Tipo Wurzita.

Transición	Cálculos Presentes
$\Gamma_{6v}-\Gamma_{1c}$	6.31
$H_{1v}-\Gamma_{1c}$	4.92
$\Gamma_{6v}-M_{1c}$	6.0
H_v-M_{1c}	4.6
$H_{1v}-K_{2c}$	4.8

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

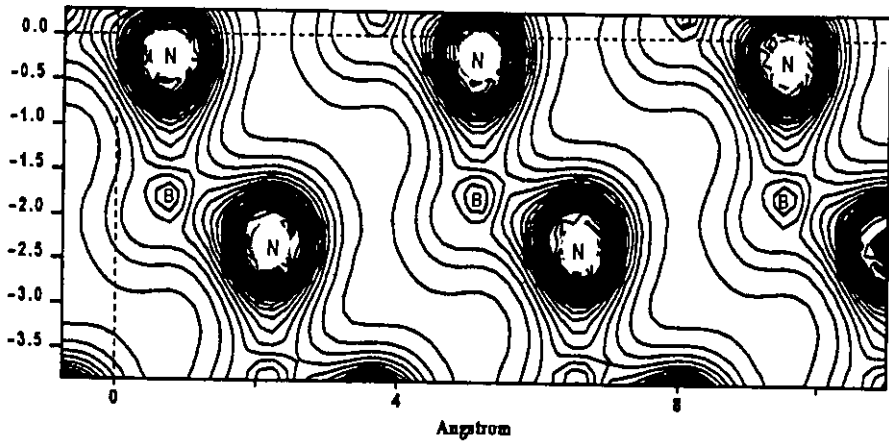


Figura 4.18. La densidad de carga de BN.

4.8 Discusión

La característica importante compartida por los compuestos del grupo-IV-IV y nitruros del grupo-III es que C y N no tienen estados de núcleo (core-states) tipo-p por debajo de los niveles de valencia 2p, tienen más bien niveles de valencia profundos con orbitales más compactos. Se observa que estos elementos tengan constantes de red pequeñas, altas energías de cohesión, constantes elásticas grandes y como producto de lo anterior resultan ser sumamente duras. Lo que también contribuye a brechas grandes en estos materiales, no es solamente la existencia de altos porcentajes de amarres covalentes, sino también a causa de un cierto porcentaje de amarre iónico. SiC, un compuesto IV-IV, muestra que sus amarres tienen una naturaleza iónica importante debido a la gran diferencia de energía entre los niveles de valencia del Si (3s, 3p) y el C (2s, 2p). Esta componente iónica es aún más fuerte en los nitruros a causa del efecto adicional de la diferencia de valencias.

Los cálculos de estructura de bandas de los politipos zincblenda y wurzita de los semiconductores del grupo-IV y nitruros del grupo-III muestran resultados importantes e interesantes. El SiC es un material semiconductor de brecha amplia que tiene características muy importantes en la ciencia y tecnología de los semiconductores. Entre los muchos politipos de SiC, estudiamos los politipos cúbico (3C) y hexagonal (2H). Comparando la simetría de los dos tipos de SiC en la zona de Brillouin, también se comparan las estructuras de bandas. Se reporta que la aproximación GGA también subestima las brechas fundamentales como LDA y que la subestimación es significativo cuando el catión es un elemento más pesado.

Se observa que GeC es un material nuevo en la industria de semiconductores que tiene propiedades similares que SiC. Esperamos que en un futuro nuestros resultados se pueden verificar con resultados experimentales. Por el tiempo, no pudimos trabajar experimentalmente en este semiconductor importante.

GeC se puede comparar con SiC las cuales de misma familia en la tabla periódica, grupo IV-IV. Comparando con SiC, GeC tiene varias propiedades comunes. Los dos son semiconductores de brecha indirecta y el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se ocurren en mismos puntos de alta simetría pero la brecha fundamental en ambas estructuras de este material es menor que en SiC. GeC cristalino también se puede compara con GeC amorfo [145]. La naturaleza iónica en ambas estructuras es semejante.

Nuestros resultados de cálculos de estructura de bandas de BN hexagonal (2H) indican que es un semiconductor con brecha indirecta. La brecha de energía fundamental es 4.6 eV entre la banda de valencia máxima en H y la banda de conducción mínima en M. Estos resultados están en coincidencia con los obtenidos por A. Catellani y otros [177] y no están de acuerdo con varios pronósticos teóricos previos.

Se observa que la aproximación GGA subestima las brechas fundamentales de estos semiconductores y que la tendencia de subestimación es mayor cuando el catión es un elemento pesado. En el caso de GaN esta aproximación está subestimando mayor de 40%. Pero en el caso de BN, la subestimación no es significativo.

Hemos calculado también la densidad de carga de SiC, un compuesto IV-IV, que muestra que ese enlazamiento tiene una naturaleza iónica importante a causa de la diferencia de energía grande entre los niveles de valencia de Si (3s, 3p) y C (2s, 2p). Un plano de densidad de carga muestra la asimetría clara entre Si y C. La razón para una naturaleza iónica significativa en SiC es que esta contiene un elemento, es decir, C, de la segunda fila de la tabla periódica. Debido a que C no tiene estados de coraza p abajo de los niveles de valencia 2p con orbitales más bien compactos. De hecho, los orbitales 2s y 2p tienen más o menos extensión espacial igual opuestas a filas posteriores donde los orbitales de valencia p tienden a ser más difusos que los orbitales s. Esta es la razón por qué el enlazamiento es favorecido por los elementos de la segunda fila. Esto significa que la promoción s-p tiene menos ventaja para formar enlaces directos por que el enlazamiento entre orbitales p es una manera efectiva alternativa para reforzar los enlaces lo cual significa que estos elementos tienen una elección entre hibridación sp^3 o sp^{3-n} complementada por n enlaces. Esta es la razón básica de por qué la componente covalente de enlazamiento es más fuerte que para otros semiconductores del grupo IV o III-V. Esto conduce a que estos elementos tengan constante de red pequeña, energía de cohesión alta, y constantes elásticas grandes y como resultado, son estremadamente duros. Esto también conduce a brechas grandes en estos materiales. La densidad de carga del SiC cristalino también es comparable con el SiC amorfo [145].

Enseguida consideramos las tendencias de los eigen-valores en la serie de nitruros como mostramos en la figura 4.19 (a, b) la cual muestra los eigen-valores importantes cercanos a la brecha, es decir, el máximo de la banda de valencia Γ_{1s}^v para zincblenda o Γ_1^v y Γ_6^v para la wurzite, la banda de conducción Γ_1^c y K_2^c para wurzita y X_{1c}^c para zincblenda los cuales están "compitiendo" por el valor mínimo. Los estados de la banda de conducción Γ_1^c en wurzita y zincblenda son mayoritariamente tipo-s (realmente puramente tipo-s en zincblenda), y siendo estados anti-ligados. Puede verse que estos estados muestran la mayor variación con el número atómico, y en particular, disminuyen monotónicamente a medida que el número atómico crece. La razón para la tendencia decreciente en función del número atómico es bien conocida y es simplemente debida a que los orbitales s tienen un valor distinto de cero en el núcleo y como tal sienten el potencial Z/r . Así, los elementos más pesados tienen niveles s menores que los correspondientes niveles p. Ya que el estado Γ es tipo-s y el nivel X_{1c} en la zincblenda es una mezcla de componentes tipo s y p y el estado K_2^c en wurzita es puramente tipo-p, y este explica porqué el diamante, el SiC y el BN son materiales de brecha indirecta ya sea en las estructuras zincblenda o wurzita, mientras que GaN es de brecha directa. AlN resulta ser de banda indirecta en la estructura de la zincblenda y directa en el caso de la wurzita. En wurzita, sin embargo, la brecha indirecta y directa en AlN están cerca una de la otra.

Las polaridades de algunos de los compuestos de interés aquí de la referencia [199], se dan en apéndice 1. Ésta muestra que BN tiene una ionicidad cercana a la del SiC y claramente menor que aquélla de los otros nitruros. Esta es una consecuencia de la posición baja de los niveles 2p. Esto está probablemente relacionado al hecho de que para BN la estructura zincblenda es más estable que la wurzita, mientras todos los otros nitruros prefieren la estructura wurzita. Es bien conocido que la ionicidad favorece la estructura wurzita [200, 201]. De las tablas 4.1 y 4.6 es claro que los estructuras wurzitas son más estables que zincblendas para AlN y GaN porque la energía-total es menor en estructuras wurzitas que

en zincblendas. Mientras, para compuestos del grupo-IV y BN, las estructuras zincblendas son más estables que estructuras wurzitas. La ionicidad también explica porqué SiC tiene la banda indirecta en ambas estructuras mientras que AlN directa en wurzita y indirecta en zincblenda. La razón es que el SiC siendo menos iónico tiene una componente relativamente menor de Si (es decir, elemento "más pesado") en el estado Γ_1^c de la banda de conducción. Es de notarse que aún para el Si, el estado Γ_{15}^c tipo-p yace por debajo del estado Γ_1 tipo-s. Obviamente, el conocimiento de estas tendencias es importante para la comprensión de aleaciones y heteroestructuras.

Las propiedades fundamentales de estos materiales deberían ser comparadas para considerar algunas de las propiedades claves de interés para dispositivos electrónicos. c-BN tiene propiedades intrínsecamente superiores que los otros semiconductores de brecha amplia pero son mucho más difíciles de crecer.

También se ha observado que los nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN) tienen una ventaja importante para opto-electrónica a causa de sus brechas directas. La calidad de los materiales, sin embargo, es en la actualidad mayor para SiC. Este es el único material para el cual se pueden fabricar, actualmente, películas monocristalinas grandes de alta pureza. Además, el SiC tiene una ventaja importante sobre los nitruros del grupo III a causa de sus propiedades notables para aplicaciones en transistores de alta frecuencia y potencia, así como el alto campo de rompimiento dieléctrico, la velocidad de deriva de saturación, el módulo volumétrico, etc. El campo ideal de rompimiento dieléctrico Zener, sin embargo, es directamente proporcional a la magnitud de la brecha y desde este punto de vista, sería deseable una brecha tan grande como sea posible. Los nitruros tienen brechas tan altas como 6.3 eV para AlN, 6.4 eV para c-BN. Además, AlN, GaN tipo wurzita tienen brechas directas mientras SiC, GeC, c-AlN y c-BN tienen brechas indirectas. Esta es una ventaja importante en la opto-electrónica, en dispositivos emisores de luz. Se observa, también, que GeC es un compuesto nuevo en la tecnología de los semiconductores y se cristaliza en las fases cúbica y hexagonal y tiene las brechas menores que SiC.

4.9 Conclusión

Hemos enfocado la atención en las estructuras Zincblenda 3C y la Wurzita 2H de los carburos del grupo-IV y nitruros del grupo-III. Las brechas de energía importantes han sido determinadas y comparadas con los resultados teóricos y experimentales previos.

Se observa que la aproximación GGA subestima la brecha fundamental de estos materiales y que la subestimación es significativo cuando el catión es un elemento más pesado.

Se realizaron cálculos de la estructura de bandas de Carburo de Germanio, GeC, el cual es un nuevo material semiconductor de brecha amplia indirecta. Se observa que GeC es un semiconductor que cristaliza en las fases cúbica y hexagonal. La fase hexagonal es más estable. La brecha fundamental de GeC es menor que SiC en ambas fases. Comparando la simetría en las zonas de Brillouin de los dos politipos de SiC y GeC, también ha sido comparada la estructura de banda.

Es importante a mencionar que nuestro trabajo experimental está basado en la preparación y caracterización de las películas delgadas del SiC y AlN por la técnica de espurreo reactivo con magnetron.

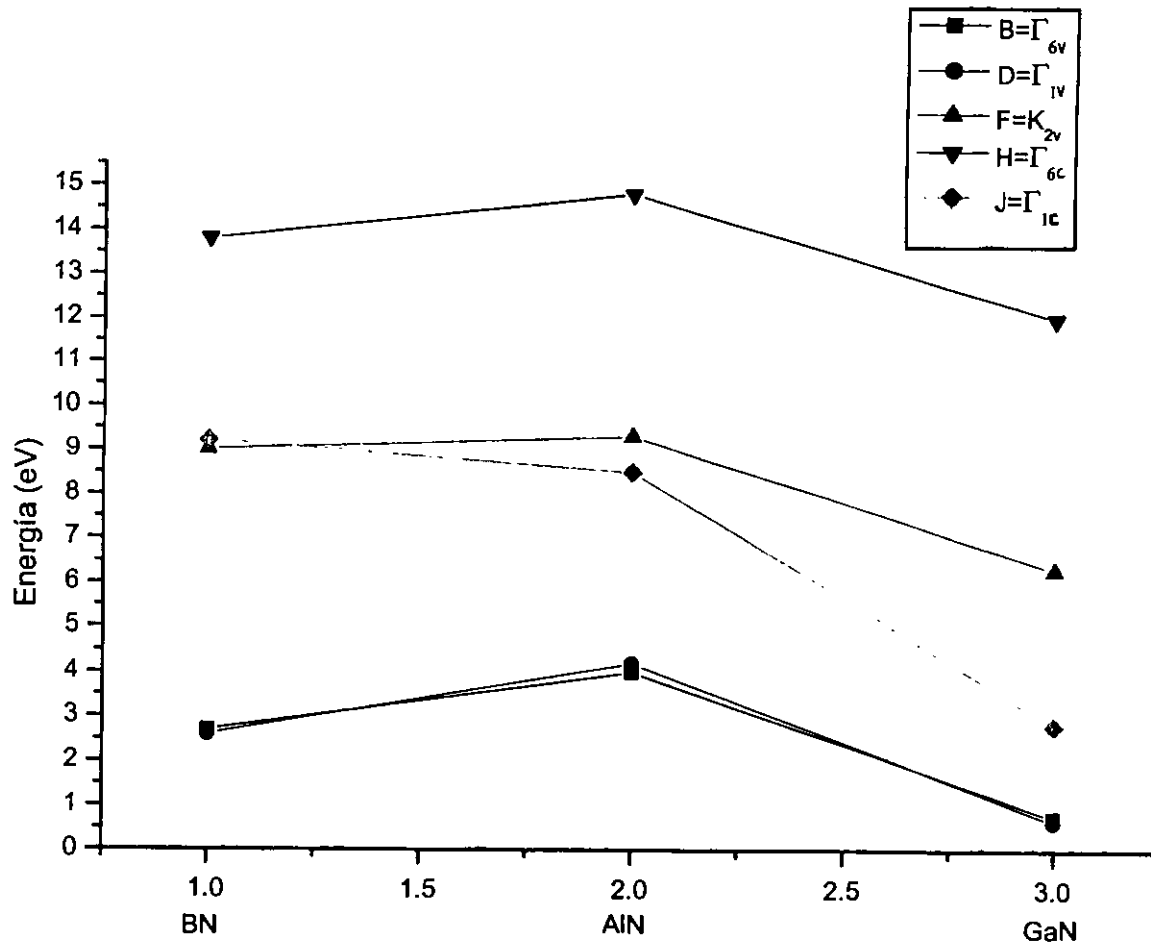


Figura 4.19(a). Las tendencias de los eigen-valores con cation en la serie de nitruros para estructura wurzita.

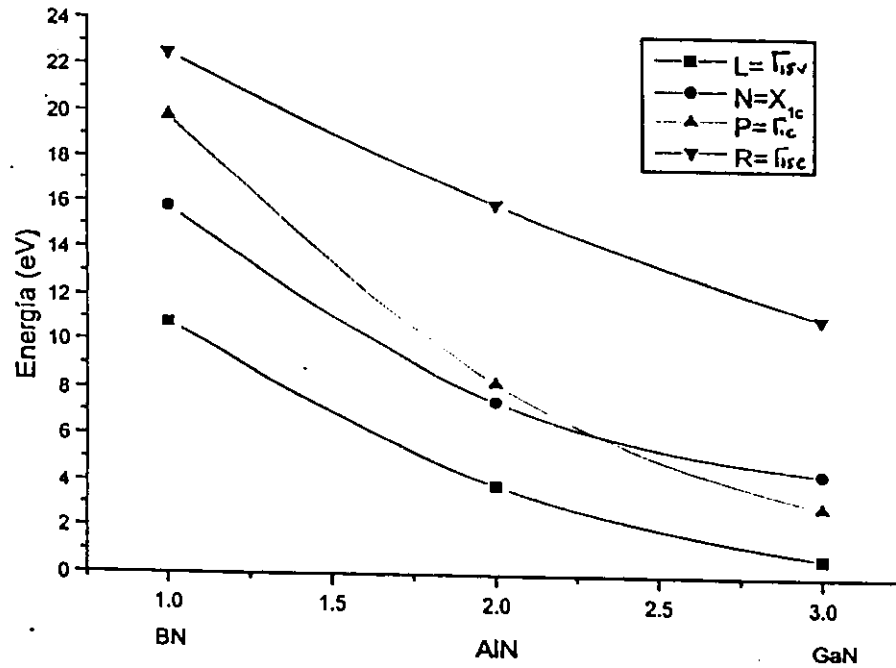


Figura 4.19(b). Las tendencias de los eigen-valores con catión en la serie de nitruros para estructura zincblenda.

CAPITULO 5

MODULOS DE VOLUMEN DE CARBUROS DEL GRUPO-IV Y NITRUROS DEL GRUPO-III

5.1 introducción

La búsqueda de materiales duros ha sido un esfuerzo continuo a lo largo de la historia de la ciencia y la tecnología. El diamante se ha conocido por ser el material más duro durante más de un siglo y tiene el mayor módulo de volumen de alrededor de 443 GPa mientras que BN cúbico ha sido el segundo material más duro con valor de dureza alrededor de 403 GPa. Actualmente, los sólidos formados a partir de elementos de los primeros renglones del grupo III en la tabla periódica y el nitrógeno, y carburos del grupo-IV (SiC y GeC) son de importancia particular porque estos materiales tienen módulo de volumen alto, conductividad térmica alta, densidad baja y brecha grande.

Se calcula el módulo de volumen de los polítipos cúbico y hexagonal de los compuestos SiC, GeC, AlN, GaN y BN bajo deformación elástica lo cual mide la dureza.

La dureza extrema de estos materiales está relacionada a su enlace químico básico y estructura cristalina. La teoría de la dureza ha permanecido esencialmente como una ciencia semiempírica. Son relativamente pocos los estudios que relacionan la dureza con la estructura cristalina básica y el enlace químico de sólidos homogéneos [203-205]. Hay algunas correlaciones empíricas útiles de resistencia al desgaste vs. energía de red por unidad de volumen [206], módulo de volumen vs. alguna función de espaciado interatómico [207-209] y dureza vs. densidad de número atómico [210]. La dureza se determina por el módulo volumétrico el cual mide su resistencia al cambio de volumen sobre compresión hidrostática reversible.

La dureza es "la resistencia ofrecida por un material dado a la acción mecánica externa la cual tiende a romper el material, desgastar, mellar o que de alguna otra manera afecta su superficie".

La historia de una interpretación teórica de dureza con base en un análisis matemático de la estructura atómica cristalina fue comenzada por Bootone en 1873 quien analizó los pesos atómicos interrelacionados, gravedades específicas y dureza de elementos metálicos por la fórmula:

$$H = K \frac{d}{A}, \quad (5.1)$$

donde H es la dureza, K es la constante de proporcionalidad, d es la densidad y A es el peso atómico.

Posteriormente Reis y Zimmerman en 1923 y por Friedrich en 1926 y Goldschmidt lograron una fórmula mejorada para la dureza de compuestos binarios en 1933, en la cual la electrovalencia y los parámetros (espaciado) de red se consideraron en

$$H_w = \alpha \frac{e_a e_c}{r^m}, \quad (5.2)$$

donde α es el factor estructural específico para el tipo determinado de estructura, e_a y e_c son cargas iónicas y catiónicas respectivamente, r es el espaciado atómico y m es el exponente que depende de la estructura. Sin embargo, los valores de dureza calculados de esta fórmula dan origen a reservas.

Un paso adicional sobre la manera de lograr una ecuación precisa para la dureza cristalina fue un estudio por Fersman en 1937. El derivó dos ecuaciones que expresan dureza. Entonces Povarennykh, usando las consideraciones de sus predecesores, presentó una fórmula (1963, 1966) por medio de la cual la dureza teórica de cualquier compuesto puede calcularse con mayor exactitud

$$H_w = \alpha K \frac{W_c W_a}{r^2} \beta \gamma, \quad (5.3)$$

donde α es un factor de proporcionalidad, en el cual las fuerzas relativas entre átomos de tipos de compuestos que difieren en la valencia se consideran simultáneamente, K es el coeficiente de la fuerza de enlace dependiendo del grado de covalencia de la red, W_c y W_a son valencias catiónicas y aniónicas, r es el espaciado atómico, β es el coeficiente de atenuación de enlace que depende del número y estado de los electrones de valencia libres y γ es el coeficiente de densidad de empaque de átomos en la estructura mineral que describe el número de coordinación de influencia sobre el volumen.

Para calcular la dureza de los metales, la fórmula anterior toma una forma más simple

$$H_w = \alpha K \frac{W^2}{r^2} \beta \gamma. \quad (5.4)$$

La dureza puede ser evaluada con ayuda de esta ecuación al calcular la fuerza de enlace. Friedrich (1926) y Povarennykh (1963) encontraron que ambos tipos de enlaces (iónicos y covalentes) ejercen exactamente la misma influencia sobre la dureza, y consiguientemente un método puede aplicarse a ambos para determinar el módulo de resistencia de enlace. Para una estimación precisa del estado de enlaces covalentes-iónicos en compuestos binarios, Povarennykh usó el concepto de electronegatividad de Pauling de diferencias de electronegatividad entre átomos a punto de ser vinculados.

La electronegatividad es una medida de la fuerza por medio de la cual los electrones son atraídos por la "coraza atómica" positiva (el núcleo junto con todos electrones de coraza). Por lo tanto, la medida de electronegatividad es $\log(\Phi.p)$, donde Φ denota potencial iónico de Cartledge, igual al cociente de la carga iónica y su radio, y p es el coeficiente que especifica la ineficacia del apantallamiento de carga.

El principio de Pauling aplicable a las moléculas fue extendido por Povarennykh a los cristales, y según él un cambio en la coordinación atómica sólo afecta la resistencia de enlace pero no perturba el estado de los enlaces. La electronegatividad, después de Povarennykh, se calcula de la fórmula:

$$E_n = \frac{I_w}{W} + F, \quad (5.5)$$

donde I_w es el potencial de ionización del átomo para un estado de valencia apropiado ($x^{w-1} \rightarrow x^w$), KJ/mol, valencia atómica W en un compuesto y afinidad química F con respecto al electron, KJ/mol.

El componente básico de la electronegatividad para todos los elementos de valencia arbitrarios resulta ser su potencial de ionización para un estado específico de valencia, referido a la valencia unitaria (I_w/W). En el apéndice II se especifican los valores de electronegatividad para los elementos con estados de valencia más bajos calculados por Povarennykh, algunos han sido determinados por extrapolación.

La base para estimar el estado de enlace químico de compuestos es la diferencia de electronegatividad de los elementos. Cuando ésta es mayor, más iónica es la naturaleza del enlace. La dependencia del grado de covalencia de enlace sobre la diferencia de electronegatividad de los elementos se da en el apéndice III. Para determinar el estado de enlace intermedio como el grado de covalencia del enlace de un compuesto determinado, se deberían usar las electronegatividades de los elementos que constituyen el compuesto. Habiendo determinado el grado de covalencia de enlace, es posible determinar su resistencia. Pauling demostró que enlaces totalmente covalentes, enlaces híbridos de tipo sp^3 y d^2sp^3 , y similares, difieren en la resistencia. El enlace covalente está definido por las fuerzas de mecánica cuántica. El estado intermedio entre el enlace covalente e iónico se sabe que es el resultado de la oscilación de dos estados distintos del electrón vinculado: uno en la cáscara atómica electronegativa (enlace iónico) y el otro en las cáscaras de dos átomos adyacentes (enlace covalente). Dependiendo de la relación de electronegatividad de los elementos que constituyen la estructura, uno de estos estados es dominante. En otras palabras, hay una vida más larga o más corta del electrón en el estado particular. Entre más altos los valores de E_n , mayor la probabilidad de encontrar al electrón de enlace en una celda (capa) del átomo más electronegativo, y el carácter del enlace se hace más iónico.

Este modo de transición de un tipo de enlace a otro permite la resistencia de un enlace puramente iónico el cual se toma como 1.0 (enlace por orbitales s), y la resistencia de un enlace covalente tetraédrico como 2.0. Ahora, agregando a la unidad el grado de covalencia expresados en decenas y centenas, se obtienen las magnitudes de resistencia de enlace específico para un estado estacionario arbitrario que permanece en la región 1.0-2.0.

Para sistemas homogéneos libres de defectos importantes, la dureza depende del módulo de volumen, que a la vez está determinado por la naturaleza del enlace químico. En la predicción de materiales con módulo de volumen alto, los sólidos covalentes con constante de red pequeña son deseables. Esto está basado en la predicción de un modelo semiempírico [207, 211] que relaciona el módulo de volumen B_0 de un sólido con la ionicidad y la longitud de enlace d por

$$B_0(GPa) = \frac{\langle Nc \rangle (1971 - 220\lambda)}{4 d^{3.5}}, \quad (5.6)$$

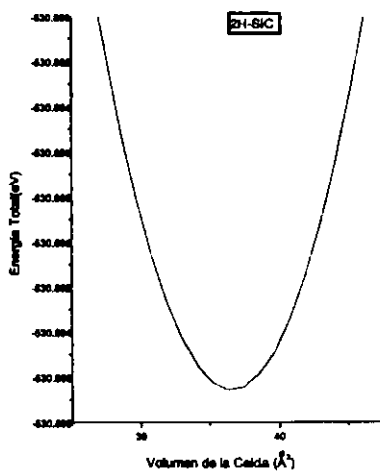
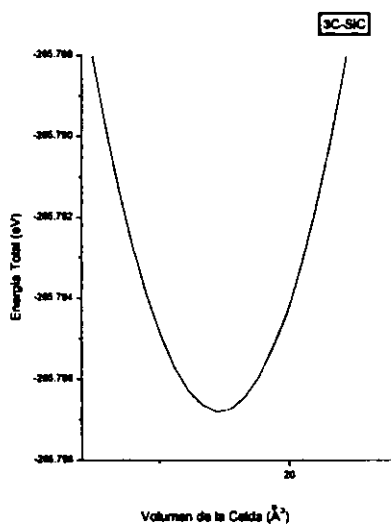


Figura 5.1(a, b). Energía contra Volumen para a). 3C-SiC b). 2H-SiC

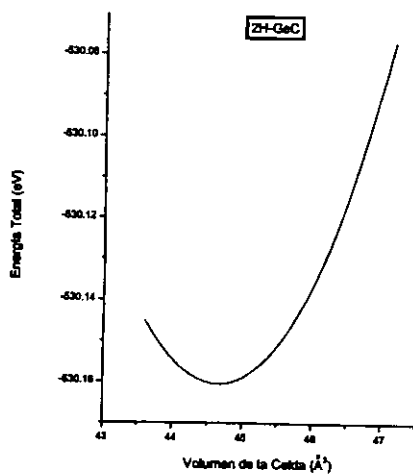
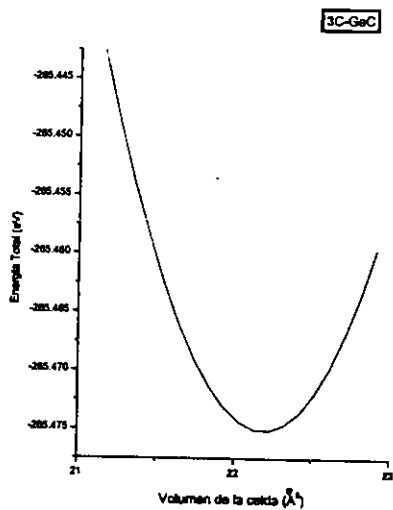


Figura 5.2(a, b). Energía contra Volumen para a). 3C- y b). 2H-GeC

Aquí, $d(\text{Å})$ es la longitud de enlace, λ es un el parámetro de ionicidad empírica que es 0 para el grupo-IV, 0.5 para carburos del grupo-IV, 1 para el grupo III-V y 2 para semiconductores del grupo II-IV, mientras $\langle N_C \rangle$ es el número de coordinación del compuesto. El Módulo de Volumen puede calcularse mediante una forma más simple [207, 212]:

$$B = \frac{19.71 - 2.20\lambda}{d^{3.5}} \quad (5.7)$$

Aparte de los estudios empíricos, los cálculos de energía total pueden hacerse a presiones hidrostáticas diferentes para adaptar la ecuación de Murnaghan [213] a la energía en función del volumen. Después de la simplificación, la ecuación de Murnaghan se puede escribirse como:

$$\frac{1}{\left[1 - \frac{V - V_0}{V_0}\right]^2} = Y = 1 + kP, \quad (5.8)$$

donde V_0 es volumen inicial y el modulo de volumen se puede definirse como

$$B = 2/k. \quad (5.9)$$

Se ha calculado el modulo de volumen de los politipos zincblenda y wurzita de SiC, GeC, AlN, GaN y BN usando las ecuaciones (5.8) y (5.9) y se compararon los resultados obtenidos por estos métodos. El módulo volumétrico de estos materiales se ha calculado bajo deformación elástica lo cual mide la dureza.

5.2 Energía Total

Se han hecho los cálculos de energía total bajo presión hidrostática a diferentes valores 5, 2, 0 y -5.0 GPa para obtener curvas de energía contra volumen para ambos politipos de todos los compuestos.

5.2.1. Módulo de Volumen de Compuestos del Grupo-IV (SiC, GeC) y Nitruros del Grupo-III (AlN, GaN, BN)

Para el cálculo de módulo de volumen de politipos de la zincblenda y wurzita de SiC, GeC, AlN, GaN y BN se hicieron los cálculos de energía total a presiones diferentes para cada politipo separadamente. Los valores de parámetros de red, el volumen de celda, la energía total y la entalpía se han calculado después de la optimización, para cada presión 5.0, 2.0, 0 y -5.0 GPa. Se observa que la presión aumenta y el volumen de la celda también se disminuye y obtengamos un valor mínimo de la energía a una presión la cual es cerca de $P=0$. La figura 5.1(a, b) muestra las curvas de energía contra volumen para politipos zincblenda y wurzita de SiC, respectivamente. Un ajuste lineal se realizó a los valores

generados de $Y = \frac{1}{\left[1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right]^2}$ vs presión, usando la ecuación de estado de Murnaghan

para politipos zincblenda y wurzita de SiC respectivamente.

De este ajuste se obtienen los valores de los parámetros de red de la estructura en equilibrio, la energía mínima y el módulo de volumen. Estos resultados se presentan en la tabla 5.1. El módulo de volumen de zincblenda de SiC es 222.47 GPa mientras que el de la wurzita de SiC es 237.53 GPa que está en buen acuerdo con el valor reportado (experimental) [214] de SiC el cual es 226 ± 9 GPa. Por otro lado, la figura 5.2 muestra las curvas de energía contra volumen para politipos zincblenda y wurzita de GeC. Después de ajuste lineal, el módulo de volumen para β -GeC es 170.94 GPa mientras que para α -GeC es 179.22 GPa.

De la misma manera las curvas de energía contra volumen se obtuvieron y después se realizó un ajuste lineal a los valores generados de Y versus presión, usando la ecuación de estado de Murnaghan, para los politipos zincblenda y wurzita de GaN, AlN y BN.

De este ajuste, los valores obtenidos de los parámetros de red de la estructura en equilibrio, la energía mínima, y módulo de volumen para AlN, GaN y BN se presentan en la tabla 5.1 las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 muestran las curvas de energía contra volumen para politipos zincblenda y wurzita de AlN, GaN y BN respectivamente. Después de ajuste lineal, el módulo de volumen de 3C-AlN es 198.0 GPa mientras que 2H-AlN es 202.84 GPa lo cual está en coincidencia con el valor reportado para AlN el cual es 203 ± 5 GPa [12]. Para 3C-GaN, $B=182.48$ GPa y para 2H-GaN, $B=175.6$ GPa el cual es menor del valor reportado del GaN el cual es 210.0 GPa [214]. Para el caso BN cúbico, $B=389.1$ GPa y para BN hexagonal, $B=500.0$ GPa.

El valor de distancia promedio entre vecinos más cercanos también se ha calculado para las fases zincblenda y wurzita de SiC, GeC, AlN, GaN y BN el cual se muestra en la tabla 5.2. El módulo de volumen puede también calcularse directamente usando la ecuación 5.7 de Cohen [207]. El factor de ionicidad empírico para grupo-IV (SiC, GeC) es 1.0. El módulo de volumen calculado por este método es 222.1 GPa para α -SiC y 216.33 GPa para el caso β -SiC los cuales son comparables con los resultados calculados por los métodos previos. De la misma manera, el modulo de volumen es 211.57 GPa para α -GeC y $B=182.94$ GPa para β -GeC como se muestra en la tabla 5.2.

El factor de ionicidad empírico para los nitruros del grupo-III es 0.5. El módulo de volumen calculado por este método es 204.65 GPa para el caso α -AlN y 208.00 GPa para β -AlN los cuales son comparables con los resultados calculados por los métodos previos. Para α -GaN, $B=172.5$ y para β -GaN, $B=176.5$ GPa mientras para el caso α -BN, $B=325.27$ GPa y para el caso β -BN, $B=398.0$ GPa.

La dureza también puede ser evaluada con ayuda de la ecuación 5.3 al calcular la fuerza de enlace. La resistencia específica de enlace así calculada entre Si y el C para SiC es $1+0.91=1.91$ mientras entre Ge y el C para GeC es $1+0.90=1.90$.

La fuerza de enlace es 1.62 para AlN, 1.66 para GaN y 1.80 para BN como se muestra en la tabla 5.2. Conociendo el coeficiente de resistencia de enlace, podemos calcular la dureza del compuesto binario simple con la ayuda de la ecuación 5.4.

5.3. Discusión

Se ha calculado el módulo de volumen de los politipos zincblenda y wurzita de los nitruros del grupo-III (AlN, GaN y BN) y los carburos del grupo-IV (SiC y GeC) usando las ecuaciones de Murnaghan y de Cohen bajo deformación elástica la cual mide la dureza.

La dureza de un material también se puede definir a nivel atómico. Un cristal rígido es más resistente a la deformación que un material dócil. Para relacionar la estructura atómica a la dureza, la fuerza de los enlaces químicos y la rigidez de los enlaces deben considerarse.

La definición atómica de la dureza considera las valencias atómicas y las distancias de enlace. Tales propiedades físicas como la "energía de la red volumétrica, la ionicidad de enlace, el punto de ebullición y la brecha pueden también ayudar a predecir la dureza. Un enfoque alternativo considera las propiedades elásticas de un material las cuales son influenciadas por la fuerza del enlace y la topología de la estructura cristalina, definen una capacidad del cristal para resistir la compresión hidrostática reversible y el corte. Ellos pueden también proporcionar alguna idea de la capacidad para resistir el flujo plástico.

También se propone que el módulo de corte mide la dureza más correctamente en la naturaleza y el proceso de deformación actual, pero hay cientos de reportes en los que se aproximan al módulo volumétrico sobre las predicciones de la dureza.

Actualmente, los sólidos formados a partir de elementos de los primeros renglones del grupo-III en la tabla periódica y el nitrógeno, y carburos del grupo-IV (SiC y GeC) son de importancia particular porque estos materiales tienen módulo de volumen alto, conductividad térmica alta, densidad baja y brecha grande. La dureza sólo depende de las propiedades elásticas (módulo de volumen) del material las cuales están relacionados con otras propiedades importantes de estos materiales.

Por ejemplo, la dureza extrema de estos materiales está relacionada a su enlace químico básico y estructura cristalina. La dureza también se puede relacionar empíricamente con espaciado interatómico y densidad de número atómico. Entonces estos compuestos como los nitruros del grupo-III y los carburos del grupo-IV, presenten las propiedades extremas.

Los cálculos del módulo de volumen usando diferentes métodos están en buen acuerdo con los resultados experimentales reportados. Los porcentajes de covalencia de enlace también están en coincidencia con los resultados de densidad de carga de estos materiales como se ha explicado en los capítulos anteriores. Por ejemplo, los resultados de densidad de carga muestran que SiC y GeC son muy covalentes mientras que BN es comparativamente más iónico que covalente. Estos resultados coinciden bastante bien con los cálculos de porcentaje de covalencia de enlace calculados mediante el concepto de electronegatividad. Valores altos del módulo volumétrico y de la energía de cohesión también proporcionan a esos materiales resistencia contra ambientes agresivos y al daño por radiaciones. Los resultados obtenidos por estos dos métodos se han comparado uno con otro y con los resultados experimentales previos.

Se observa que el módulo volumétrico de c-BN es mayor que el de SiC por un factor de 2 y también su energía de enlace (energía de cohesión por enlace con respecto a átomos neutros) es significativamente más alta que para otros materiales. Después de diamante, c-

BN es el material más duro y como tal encuentra aplicaciones numerosas en virtud de sus excelentes propiedades mecánicas. Esto está estrechamente relacionado a la longitud corta de sus enlaces y por tanto a su alta densidad. SiC tiene un módulo volumétrico también alto y de aquí su mayor dureza que aquella de los nitruros del grupo III (AlN, GaN). GeC, un semiconductor de brecha amplia, está también en la lista de materiales duros. El módulo volumétrico de GeC es menor que SiC pero es cerca de GaN. Según los métodos semi-empíricos, el porcentaje de covalencia para GeC es 80-90%.

La teoría de funcionales de la densidad en la aproximación GGA, también subestima el módulo volumétrico para compuestos que tienen elementos pesados porque esta teoría tiene aproximación de un electrón.

5.4. Conclusión

Se ha calculado el módulo de volumen de los politipos zincblenda y wurzita de los nitruros del grupo-III (AlN, GaN y BN) y los carburos del grupo-IV (SiC y GeC) usando las ecuaciones de Murnaghan y de Cohen. El módulo volumétrico de estos materiales se ha calculado bajo deformación elástica el cual mide la dureza. Los cálculos del módulo de volumen usando diferentes métodos están en buen acuerdo con los resultados experimentales. Los porcentajes de covalencia de enlace también están en coincidencia con los resultados de densidad de carga de estos materiales.

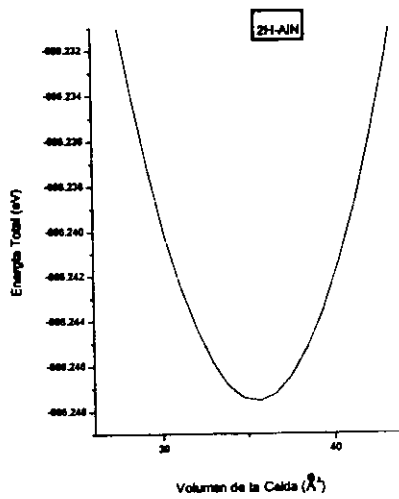
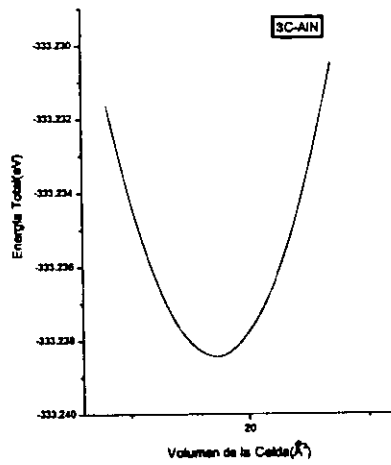


Figura 5.3(a, b). Energía contra Volumen para 3C- y 2H-AIN

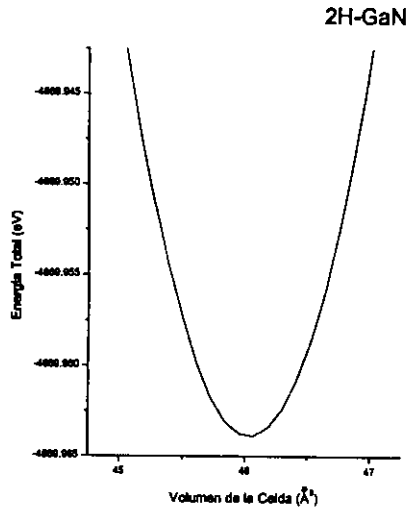
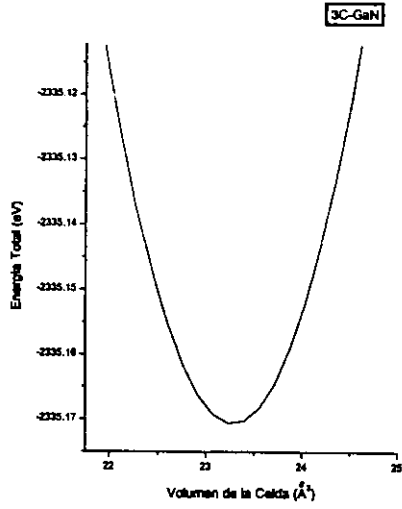


Figura 5.4(a, b). Energía contra Volumen para 3C- y 2H-GaN

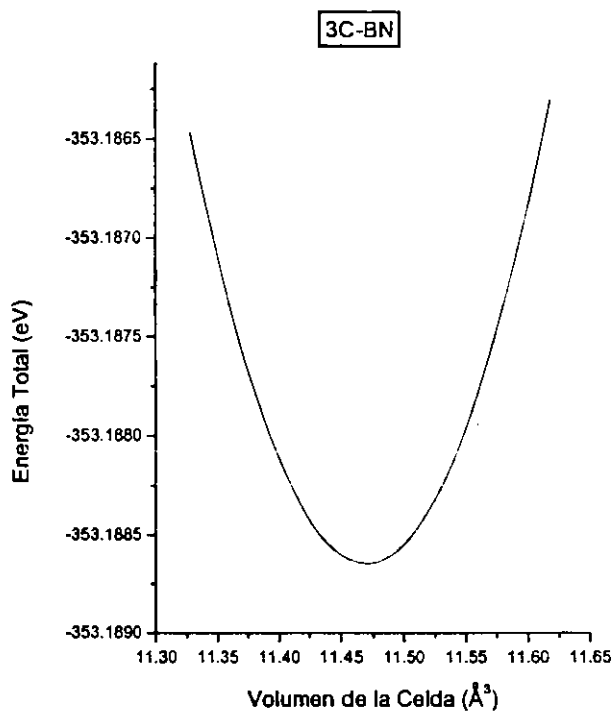


Figura 5.5(a, b). Energía contra Volumen para 3C-BN

Tabla 5.1

Politipo	Parámetros de red (Å)	Volumen de la celda V(Å ³)	La energía mínima E ₀ (eV)	Modulo de volumen B(GPa) [usando ecuación de Murnaghan]
β-SiC	a=3.033	19.727	-265.797	222.47
α-SiC	a=3.037 c=4.963	39.636	-530.897	237.53
β-GeC	a=3.153	22.176	-265.475	170.94
α-GeC	a=3.157 c=5.167	44.584	-530.160	179.21
β-AlN	a=3.039	19.852	-333.238	197.43
α-AlN	a=3.059 c=4.899	39.709	-666.247	202.84
β-GaN	a=3.195	23.062	-2335.166	182.49
α-GaN	a=3.204 c=5.207	46.304	-4669.963	175.59
β-BN	a=2.531	11.464	-353.1886	389.11

Tabla 5.2

Polítipo	% de Convalencia de Enlace	Distancia interatómico d(Å)	Modulo de Volumen B(GPa) [usando ecuación de Cohen]	Modulo de Volumen Reportado [experimental] (GPa)
β -SiC	91.0	1.866	222.07	226 \pm 9 [214]
α -SiC		1.88	216.54	
β -GeC	90.0	1.89	182.94	No Reporte
α -GeC		1.892	211.57	
β -AlN	62.0	1.87	208.0	203 \pm 5 [214]
α -AlN		1.879	204.65	
β -GaN	66.05	1.96	176.5	210.0 [214]
α -GaN		1.973	172.50	
β -BN	80.0	1.554	398.0	400 \pm 3 [214]
α -BN		1.646	325.27	

CAPITULO 6

PROCESO DEL DEPOSITO ASISTIDO POR PLASMA Y EL PROCESO DE ESPURREO

6.1 Introducción

Se emplea el término "película delgada" para denotar una capa de material con un espesor menor de unas micras. Históricamente la formación de estas estructuras fue reportada por primera vez por Bunsen y Grove en 1852 quienes obtuvieron películas delgadas metálicas en un sistema de vacío sobre sus paredes de vidrio.

La tecnología de películas delgadas ha evolucionado durante las dos últimas décadas debido a que sus aplicaciones aumentan día con día, principalmente en las áreas de la producción industrial. Las películas delgadas son una parte fundamental de la industria electrónica donde se emplean en la fabricación de circuitos integrados, sistemas de almacenamiento de datos, recubrimientos fotosensibles para pantallas de computadoras, etc. Además, en general, las películas delgadas tienen aplicaciones en lugares donde se requiere un recubrimiento protector, ya sea éste térmico, mecánico, óptico o eléctrico entre otros. En respuesta a la importancia que han tenido las películas delgadas en el desarrollo de la tecnología de frontera, se ha realizado un gran esfuerzo por estudiar los mecanismos que intervienen en su formación, así como en mejorar las propiedades obtenidas. También, se han desarrollado diferentes técnicas de preparación según las necesidades específicas de las aplicaciones. En la siguiente sección, se presenta una breve discusión sobre el proceso de crecimiento de películas delgadas [214, 215].

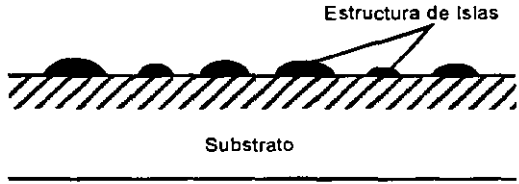
6.2 Proceso de Crecimiento de Películas Delgadas

El proceso de depósito se puede dividir en tres pasos:

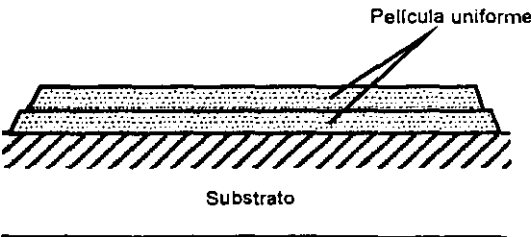
- I. Producción de las especies atómicas, moleculares y/o iónicas.
- II. Transporte por algún medio de dichas especies hasta el sustrato.
- III. Condensación sobre el sustrato, directamente ó vía una reacción química y/o electroquímica para formar el depósito sólido.

La formación de la película ocurre vía la nucleación de las especies y los procesos de crecimiento subsecuentes. Una visión general sobre el crecimiento de películas delgadas en vacío se puede presentar de la siguiente manera:

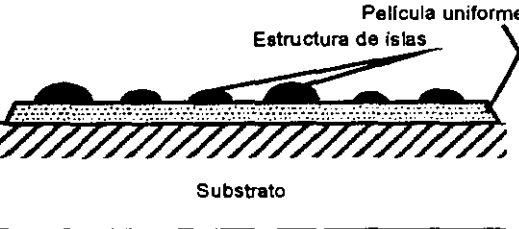
1. Cuando las especies unitarias se impactan en el sustrato, pierden su componente normal de velocidad en el sustrato y físicamente se absorben sobre su superficie.
2. Las especies absorbidas inicialmente no están en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven en la superficie del sustrato e interactúan entre ellas para formar conglomerados de tamaño considerable.
3. Los conglomerados o núcleos también son inestables termodinámicamente y pueden desorberse con el tiempo dependiendo de los parámetros de depósito. Después de alcanzar un tamaño crítico, los conglomerados obtienen un estado termodinámicamente



(a) Tipo Volmer-Weber



(b) Tipo Frank-van der Merwe



(c) Tipo Stranski-Krastanov

Figura 6.1. Los modos de proceso de crecimiento de películas delgadas.

estable. Al paso que involucra la formación de un núcleo estable y su crecimiento hasta alcanzar un tamaño crítico se le llama etapa de nucleación

4. La densidad de los sitios de nucleación y el tamaño promedio del núcleo depende de varios parámetros de preparación, tales como: la energía de impacto de las especies, cantidad de especies incidentes, energía de activación de la absorción, difusión térmica superficial, temperatura de sustrato, etc.
5. El siguiente paso en la formación del material es la coalescencia, en la cual pequeñas islas se empiezan a unir así reduciendo su área superficial. Esta tendencia a formar grandes islas se llama aglomeración y aumenta a medida que se incrementa la movilidad superficial de las especies absorbidas.
6. Grandes islas crecen simultáneamente y poco a poco van constituyendo un depósito continuo sobre el sustrato.

Hay tres tipos de nucleación inicial y crecimiento de películas las cuales dependen de los parámetros de depósito y de la superficie del sustrato: 1. Tipo isla (tipo Volmer Weber) 2. Tipo capa (Tipo Frank-van der Merve) 3. Tipo mezcla (tipo Stranski-Krastanov). Estos se muestran en la figura 6.1. El caso (1) es el más frecuente i.e. en todos los casos prácticos, el crecimiento de películas es tipo isla.

La siguiente sección presenta una breve introducción sobre las técnicas de depósito.

6.3. Técnicas de Depósito

Existen diferentes técnicas de depósito de películas delgadas. Cada una presenta ventajas y desventajas que deben tomarse en cuenta para una aplicación dada, no sólo en función de su costo, sino considerando las propiedades requeridas de la película que se desea producir. Hay varias técnicas que se utilizan para preparar materiales en forma de películas delgadas tales como: CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), evaporación térmica, ALE (Atomic Layer Epitaxy), etc., etc. La técnica CVD tiene diferentes modificaciones como PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), RPECVD (Remote PECVD). PVD también tiene varias modificaciones como el espurreo reactivo con magnetrón (RMS), evaporación asistida por un haz de iones, etc.

La diferencia entre CVD y PVD radica en si las reacciones químicas juegan un papel principal en la formación de la película delgada. Los procesos PVD puros utilizan medios físicos para obtener directamente las especies desde un material determinado, y depositarlas sobre el sustrato. Esto significa que no hacen falta reacciones químicas para generar dichas especies. Por eso PVD es un proceso que utiliza temperaturas mucho menores (200 a 600°C) respecto de los procesos de CVD (800 a 1100°C). Las técnicas PVD asistidas por plasma han significado un avance importante en la eficiencia de las técnicas tradicionales a relativamente bajas temperaturas. Una de las variantes de PVD que tiene mayores atractivos es la de espurreo reactivo con magnetrón que en realidad es una combinación de PVD y CVD. A grandes rasgos, la técnica antes citada consiste en la erosión de un blanco mediante un plasma, generalmente de un gas inerte. Las especies provenientes de la erosión se conducen hacia un sustrato, el cual está a una determinada temperatura, donde se realiza el crecimiento del material en forma de película. Los parámetros de depósito relevantes en esta técnica son: potencia del plasma, presiones parciales de los gases que

constituyen el plasma, presión total en la cámara de depósito, potencia de generación del plasma, temperatura del sustrato, etc. Debido a los grandes cambios producidos por el uso de un plasma es importante presentar una descripción básica de las propiedades de plasmas.

6.4. Plasmas

En la actualidad, el plasma es considerado el cuarto estado de la materia y se puede definir como un gas ionizado pero sin carga neta. Esto quiere decir que es un conjunto de partículas constituido por electrones, iones, moléculas excitadas y especies neutras.

Plasma también se define como "un gas cuasineutro de partículas cargadas y neutras que presenta un comportamiento colectivo y en el cual la energía potencial de una partícula típica debida a la interacción con su vecino próximo es mucho menor que su energía cinética." En esta definición el término comportamiento colectivo significa que las interacciones electromagnéticas determinan las propiedades estadísticas del sistema. Esto representa una diferencia importante respecto de los gases ideales donde las partículas interactúan sólo a través de choques elásticos.

Los plasmas de interés para el proceso de preparación de película delgada son formados y mantenidos por campos eléctricos alternos o continuos. En el caso de campos alternos las frecuencias típicas van desde 100 kHz, en la zona de baja frecuencia, a 13.56 MHz en la región de RF, hasta 2.45 GHz en la escala de las microondas. Cuando la frecuencia de la señal aplicada aumenta por arriba de 50 kHz, algunos de los electrones que están oscilando en la descarga obtienen suficiente energía por medio de una combinación del campo eléctrico y de colisiones con átomos neutros para producir ionización y así hacer que el plasma sea autosostenido. La transferencia de energía de electrones a partículas pesadas (ion, átomo, molécula) vía colisiones elásticas es muy lenta debido a la gran diferencia de masas. En consecuencia, a baja presión (baja frecuencia de colisión) los electrones pueden acumular alta energía mientras los iones y especies neutras tengan baja energía. De esta forma es posible generar especies reactivas (radicales, átomos libres) que intervienen en reacciones químicas e interactúan con superficies. Esto explica el creciente uso de los plasmas en gran cantidad de procesos.

Hay varios parámetros característicos de los plasmas (en condiciones homogéneas y libre de campos magnéticos), tales como las que se describen a continuación.

6.4.1. Longitud de Debye λ_D

Una propiedad importante de los plasmas es su habilidad para apantallar potenciales eléctricos. Para estudiar este fenómeno se calculará el potencial alrededor de una de las cargas del plasma. Supongamos que se tiene una partícula de carga q_0 , en reposo, en $r=0$. El potencial que producirá esta carga en el vacío es:

$$\phi_0 = q_0/r. \quad (6.1)$$

El potencial total puede calcularse resolviendo la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho, \quad (6.2)$$

donde ρ es la densidad de carga eléctrica que puede expresarse como la suma de la carga correspondiente a la carga q_0 más la contribución del resto del plasma. La contribución de cada especie a la densidad de carga es

$$\rho_\alpha = q_\alpha n_{\alpha 0} \exp\{-q_\alpha \phi / T_\alpha\}, \quad (6.3)$$

donde α indica la especie (ion o electrón), $n_{\alpha 0}$ es la densidad en el infinito y T es la temperatura expresada en unidades de energía ($1 \text{ eV} = 11600^\circ\text{C}$).

Utilizando la ecuación (6.3) se puede escribir la ecuación de Poisson en la forma:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi \{q_0 \delta \sum n_{\alpha 0} q_\alpha \exp(-q_\alpha \phi / T_\alpha)\}. \quad (6.4)$$

Si se supone que la energía potencial es mucho menor que la térmica ($q_\alpha \phi \ll T_\alpha$), el potencial se puede desarrollar a primer orden y se obtiene en esta forma

$$\phi = (q_0 / r) \exp\{-r / \lambda_D\}, \quad (6.5)$$

donde

$$\lambda_D = [4\pi \sum n_{\alpha 0} q_\alpha^2 / T_\alpha]^{-1/2}, \quad (6.6)$$

que es la longitud de Debye. Se ve entonces que el potencial producido por la carga resulta apantallado en una distancia del orden de λ_D . Es decir, además de la dependencia usual del potencial Coulombiano ($1/r$) aparece un factor exponencial que produce un decaimiento mucho más rápido. Como la carga q_0 puede ser cualquiera de las partículas que componen el plasma incluyendo electrodos, substratos y paredes del sistema este es un resultado general, y en consecuencia podemos decir que cada partícula del plasma interactúa con aquellas partículas situadas dentro de una esfera cuyo radio es del orden de λ_D .

6.4.2. Parámetro g del plasma.

El parámetro g del plasma es inversamente proporcional al número de partículas contenidas, n , en una esfera de radio igual a λ_D , es decir

$$g = 1 / n \lambda_D^3. \quad (6.7)$$

Para que tenga sentido hablar de apantallamiento, que sea válida una descripción estadística del fenómeno y para justificar el uso de una densidad de carga continua es necesario que el número de partículas dentro de una esfera de Debye sea grande. La suposición de que el parámetro del plasma es pequeño se conoce como aproximación de plasma débil y es una de las condiciones necesarias para que un gas ionizado pueda ser considerado un plasma. La condición $n \lambda_D^3 \gg 1$ ($g \ll 1$) puede escribirse en la forma:

$$n [T / 4\pi e^2 n]^{3/2} = [T / 4\pi e^2 n^{1/3}]^{3/2} \gg 1. \quad (6.8)$$

Dado que $n^{1/3}e^2$ es la energía potencial media de interacción entre partículas la condición $g \ll 1$ significa que la energía térmica de las partículas debe ser mucho mayor que su energía potencial. El parámetro del plasma es uno de los parámetros más importantes asociados con un plasma y da una idea de la preponderancia de los fenómenos colectivos sobre los individuales.

6.4.3. Frecuencia ω del Plasma.

Se ha visto que los iones y electrones se mueven de tal modo que neutralizan cualquier exceso de carga que aparezca en el plasma; asimismo se define la longitud de Debye analizando una situación de equilibrio estático. Se verá ahora como responde dinámicamente el plasma. Si en una región del plasma se produce una perturbación en la densidad de carga, los electrones se moverán bajo la acción del campo eléctrico resultante y tratarán de neutralizarla. Debido a su masa finita los electrones no pueden detenerse en la posición exacta de equilibrio sino que se pasan generando un campo eléctrico en sentido opuesto al original. El proceso se repetirá entonces en sentido inverso y por lo tanto los electrones efectúan un movimiento oscilatorio alrededor de la posición de equilibrio. Este movimiento se conoce como oscilación del plasma.

Sea un plasma en equilibrio y supóngase que se desplazan los electrones una distancia x , el campo eléctrico resultante será: $E = 4\pi enx$. La fuerza ejercida por este campo sobre los electrones es $F = -eE = -4\pi e^2 nx$ y por lo tanto la ecuación de movimiento de los electrones resulta:

$$x + 4\pi e^2 nx/m_e = 0. \tag{6.9}$$

Esta ecuación representa un movimiento oscilatorio de frecuencia

$$\omega_{pe} = [4\pi e^2 n/m_e]^{1/2} = 5.6 \times 10^4 n^{1/2}. \tag{6.10}$$

Esta frecuencia se conoce como frecuencia del plasma de los electrones. Si se toma en cuenta el movimiento de los iones, la frecuencia de oscilación resulta:

$$\omega^2 = \omega_{pe}^2 [1 + m_e Z^2/m_i] = \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2, \tag{6.11}$$

donde

ω_{pe} = frecuencia de plasma de los electrones

ω_{pi} = frecuencia de plasma de los iones = $[4\pi q_i^2 n/m_i]^{1/2}$

m_i = masa del ión

Z = número atómico.

6.4.4. Otros Parámetros

El movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme se compone de una rotación en el plano perpendicular a la dirección del campo más un movimiento de translación del centro de giro en la dirección paralela al campo. La frecuencia y el radio

medio del giro del movimiento de rotación se conocen como frecuencia y radio de Larmer, respectivamente y quedan definidos de la siguiente forma:

$$\Omega_{\alpha} = q_{\alpha}B/m_{\alpha} \quad , \quad \rho_{\alpha} = V_{\perp}/|\Omega_{\alpha}| \quad , \quad (6.12)$$

donde V_{\perp} es la velocidad en dirección perpendicular al campo magnético, Ω_{α} es la frecuencia de Larmer, ρ_{α} es el radio de Larmer, q_{α} es la carga y m_{α} es la masa de la partícula en campo magnético B.

El voltaje flotante V_f se define como el potencial al cual igual corriente de electrones y iones llegan a la superficie del sustrato, cuando el sustrato no se conecta con bias o tierra. El potencial flotante se puede relacionar con la temperatura del electrón, T_e , por una relación aproximada [219]:

$$V_f = -\frac{1}{2e} kT_e \ln \frac{\pi m_e}{2m_i} \quad , \quad (6.13)$$

donde e es la carga del electrón y k es el constante de Boltzmann.

Bajo condiciones ideales, el voltaje del plasma se define como:

$$V_p = kT_i \ln \frac{2}{q_i} \quad , \quad (6.14)$$

donde T_i y q_i son, respectivamente, la temperatura y la carga de los iones involucrados.

El grado de ionización se puede escribir como [216]:

$$\xi_c \sim n_{\alpha}/n_0 \quad , \quad (6.15)$$

donde $n_{\alpha} = n_e = n_i$ y $n_0 =$ partículas neutras

Para plasmas que usamos en este trabajo, $\xi_c \sim 10^{-4}$.

6.5. Erosión Catódica (Espurreo)

El proceso de espurreo se puede definir como un proceso en el cual las especies pueden ser creadas arrancando mecánicamente átomos o moléculas de la superficie de un material mediante un bombardeo con iones energéticos y en general no reactivos. En otras palabras es un proceso donde los átomos de un material sólido son removidos debido a la transferencia del momento de las partículas energéticas cargadas que constituyen al plasma. Presentamos diferentes aspectos importantes del mecanismo de espurreo:

1. El mecanismo de espurreo tiene una ventaja sobre otras técnicas de depósito, por ejemplo, en el tratamiento de aleaciones, provee un flujo de átomos espurreados con una composición idéntica al blanco de aleación, con tal de que sólo el mecanismo de

espurreo opere. Es decir, el blanco no este suficientemente caliente para que la evaporación o la difusión de la aleación ocurra. Debido a que los diferentes átomos en la aleación tienen rendimientos de espurreo diferentes (estos rendimientos difieren de los valores para los blancos elementales debido a los enlaces atómicos diferentes), los átomos con alto rendimiento son preferentemente espurreados y se reducen así en la superficie de blanco, de manera que la tasa de espurreo para este elemento disminuye y continúa disminuyendo hasta que se alcanza el equilibrio cuando los átomos están siendo sujetos a espurreo en la misma razón con la que ellos ocurren en la aleación.

2. Los átomos se espurrean desde el blanco en una gama de direcciones cerca de la normal al blanco. El número expulsado en una dirección determinada es proporcional al coseno del ángulo desde la normal. Un átomo expulsado con una energía determinada tiene una oportunidad mayor de escapar de la energía de enlace superficial si se expulsa a lo largo de la normal. Un átomo expulsado a un ángulo oblicuo tiene poca oportunidad de escapar. En casos especiales, los átomos espurreados pueden tener una distribución espacial diferente. Si el blanco es un monocristal o un policristal ordenado, los átomos pueden expulsarse a lo largo de los planos del cristal. En un haz de iones espurreados en un blanco liso en un determinado ángulo, la distribución coseno puede alejarse de la normal al blanco debido al momento del ion, pero volverá a la normal conforme el blanco es usado.
3. La distancia que un átomo viaja desde el blanco antes de la termalización puede estimarse ya que la trayectoria libre media disminuye con la presión, y la distancia de termalización también disminuye. Para $P=3\text{Pa}$ en Ar, es aproximadamente de 3-5cm. Las distancias de termalización para presiones diferentes pueden compararse con las presiones de operación y geometrías de los sistemas de espurreo diferentes. Los sistemas de diodo operan bajo $P>3\text{Pa}$ para mantener la descarga; los átomos espurreados se difunden al sustrato con la energía térmica únicamente (es decir aproximadamente 40 meV). En el magnetrón, los átomos espurreados pueden tener energía baja (es decir térmica) o alta (es decir 10-30 eV) dependiendo de la presión de operación y la distancia del sustrato al blanco. Un cambio en la presión en un sistema determinado podría ocasionar un cambio considerable de la energía de los átomos que llegan al sustrato.
4. En general, la preparación de películas delgadas que usa la técnica de espurreo encuentra aplicación en situaciones donde se requieren películas con alguna de las siguientes características:
 - a. Crecimientos epitaxiales a temperaturas bajas.
 - b. Buena adherencia al sustrato.
 - c. Dispositivos de multicapas usando diferentes blancos en forma secuencial. (se pueden usar diferentes blancos del mismo material o de diferentes materiales al mismo tiempo).
 - d. Se puede polarizar el sustrato antes del depósito para eliminar impurezas presentes en el sustrato. Este se llama limpieza por bombardeo.
 - e. Se puede polarizar al sustrato con un electrodo para bombardear con iones su superficie durante el depósito con el fin de modificar la micro-estructura de la película en crecimiento. Este se llama espurreo polarizado.
 - f. En esta técnica se puede introducir un gas reactivo en la cámara de depósito para depositar compuestos (una discusión detallada se hará más adelante).

El espurreo no es una técnica adecuada para preparar depósitos en los que: el material fuente no se puede obtener en forma de una placa (blanco), se requieren películas muy gruesas (cientos de micras) o el sustrato es muy sensible a la presencia del plasma.

Una de las propiedades más relevantes del espurreo es su versatilidad. Se han usado sistemas con diferentes geometrías como son cónica, plana y cilíndrica, con las cuales es posible depositar películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos. Además, con un sólo material fuente (blanco), es posible depositar una variedad de películas simplemente usando distintos gases, por ejemplo a partir de un blanco de aluminio se pueden depositar películas de Al, AlN y Al₂O₃ simplemente cambiando la naturaleza de los gases que intervienen en el proceso.

Esta técnica no sólo representa la base de muchas técnicas de depósito sino que es usada ampliamente en la limpieza de sustratos previa al depósito de películas delgadas. Por esta razón se pondrá énfasis en algunas de sus características las cuales se pueden enumerar de la siguiente manera:

- a. Las especies arrancadas son en la mayoría (>90%) neutras.
- b. La energía de los iones arrancados del blanco tiene una distribución maxwelliana con una larga cola hacia las energías altas.
- c. El proceso de espurreo se puede cuantificar en términos de la eficiencia de erosión S que se define como la razón entre el número de iones incidentes a la superficie del blanco y el número de átomos expulsados del mismo

A continuación se discute lo que se ha obtenido experimentalmente sobre el comportamiento de la eficiencia de espurreo S.

6.5.1. Rendimiento de Espurreo

- a. La eficiencia S aumenta con la energía de los iones y disminuye con la energía de enlace de los átomos del blanco (aproximadamente la energía de sublimación). El valor de S también depende de los detalles de la transferencia de energía entre átomos del blanco e incidentes. S aumenta de modo lineal con esta energía, para Ar, S incrementa hasta aproximadamente 500 eV, y después se satura cuando el Ar penetra más profundo.
- b. El rendimiento de espurreo puede también ser calculado analíticamente (ver ecuación 6.17). Los valores para metales comúnmente concuerdan con los experimentos dentro de un factor de 2. Generalmente S aumenta con el número atómico (Z) de los átomos del blanco pero hay variaciones grandes. S es más alto para metales nobles (p. ej. Au) y bajo para metales refractarios (p. ej. W). A causa de la diferencia en la energía de enlace se observa que los valores para todos los metales varían por sólo un factor aproximadamente de 10.
- c. El rendimiento de espurreo (S) vs. la energía del ión tiene la misma forma para todos los materiales pero los valores difieren a causa de la mecánica de colisión y energía de enlace de superficie.
- d. El rendimiento de espurreo varía con el ángulo de incidencia de los iones porque los iones viajan la misma distancia en el blanco antes de perder toda su energía, pero los iones permanecen más cerca del superficie de la blanco para ángulos mayores. Así los

átomos cerca de la superficie consiguen más energía y tienen una oportunidad mayor de ser esparcidos. Pero, cuando el ángulo de incidencia del ion llega a ser muy oblicuo, los iones tienen una probabilidad mayor de ser reflejados.

- e. A medida que el ángulo de incidencia de los iones aumenta, los iones depositan una fracción menor de su energía en el blanco, que resulta en menor esparcimiento. Así, S tiene un valor máximo a un ángulo determinado. El ángulo para S máxima depende del blanco y del ion debido a las colisiones atómicas, pero comúnmente es $45-75^\circ$ [216].

6.6. Espurreo con Magnetron

Espurreo con magnetron, MS, significa esparcimiento asistido por un campo magnético el cual se usa para aumentar la eficiencia de producción de los iones, es un proceso de esparcimiento a bajas presiones, aumentando así el camino medio de las especies.

En presencia de un campo eléctrico y magnético uniformes, un electrón sufre movimiento helicoidal a través de campo magnético. Este es conocido como desplazamiento $E \times B$ el cual es perpendicular tanto al campo eléctrico como magnético. Los electrones emitidos por el cátodo son sometidos a este movimiento y atrapados en orbitales abajo del cátodo. Estos electrones avanzan por colisiones ó por oscilación del plasma. Pero las colisiones con los átomos del gas son las más importantes. Debido al movimiento libre axial de los electrones a lo largo de las líneas del campo, la zona oscura tiende a ser uniforme a lo largo de la longitud del cátodo. Grandes cantidades de iones se producen aquí. Estos iones provocan una erosión uniforme y una tasa alta a lo largo del cátodo. Debido a la eficiencia de los mecanismos de ionización se producen altas tasas de producción de iones en la descarga y por tanto altas tasas de erosión en la cavidad del magnetron, usando voltajes de valores moderados y casi constantes aún a presiones bajas. Las tasas de depósito dependen también de la posición radial de los substratos.

Con esta técnica el plasma se confina magnéticamente en una región especial. La ventaja principal del MS es que permite utilizar eficientemente la potencia de la descarga para generar altas densidades de corriente a voltajes relativamente bajos. En los sistemas de esparcimiento con magnetron, la velocidad de depósito es aproximadamente un orden de magnitud mayor que en los sistemas sin magnetron. Las ventajas principales de MS son:

1. Relativamente alta tasa de depósito
2. Grandes áreas de depósito
3. Menor temperatura del substrato
4. Espesor uniforme sobre áreas grandes
5. Aumenta la densidad del plasma sobre el substrato

6.7. Técnica de Espurreo Reactivo con Magnetron

El esparcimiento reactivo involucra la erosión de un metal o compuesto en presencia de un gas reactivo y así permite depositar compuestos aislantes usando un blanco de metal. El esparcimiento reactivo por magnetron es una técnica muy poderosa y usando esta técnica se han fabricado una gran cantidad de compuestos.

En el mecanismo de formación de películas por esparcimiento reactivo con magnetron, cambian: la física y química del plasma, la cinética de crecimiento de la película y el bombardeo atómico sobre la película formada. En un sistema de esparcimiento con un blanco metálico en

una atmósfera inerte se depositará una película metálica. Al agregar al gas espurreante una especie reactiva se combinará con los átomos espurreados del blanco y la película depositada será un compuesto. En caso de la preparación de las películas de SiC, se usa como el gas reactivo CH₄.

Para bajas concentraciones de las especies reactantes, las películas presentan una alta concentración de metal, al aumentar la proporción del gas reactivo la reacción es cada vez más completa y eventualmente se alcanza la composición buscada. Para concentraciones aún más altas del gas reactivo, habrá formación del compuesto en la superficie del blanco y la presencia de esta capa, muchas veces aislante, impide el espurreo cuando se usa DC, y cambia las especies espurreadas cuando se usa R.F.

6.8. Mecanismo de Espurreo

El evento del espurreo se inicia con una primera colisión entre los iones incidentes y los átomos de la superficie del blanco y sigue con una segunda y tercera colisión entre los átomos en la superficie del blanco. El desplazamiento de los átomos de la superficie del blanco es más isotrópico por colisiones sucesivas y finalmente algunos de los átomos escapan de la superficie.

Para estudiar el proceso de intercambio de momento durante el espurreo, considérese una partícula de masa M_i y velocidad V_i que choca con una partícula del blanco de masa M_t , que está inicialmente en reposo ($V_t=0$), como se presenta en la figura (6.2).

El momento transmitido a la partícula del blanco la impulsa hacia el interior de éste. Entonces, la expulsión por espurreo de una partícula de la superficie del blanco requiere de una serie de colisiones para que el componente del vector del momento inicial pueda cambiar más de 90 grados, como se indica en la figura 6.2. Cuando una colisión se realiza en una línea dirigida al centro del átomo, la fracción de energía cinética de la partícula incidente que transfiere a la partícula del blanco e está dada por,

$$e = 4M_i M_t / (M_i + M_t)^2 \quad (6.16)$$

Si se supone la incidencia perpendicular de un arreglo al azar de átomos que chocan con una superficie plana la eficiencia de espurreo S está dada por,

$$S = (\text{constante}) e (E/U) a(M_t/M_i) \quad (6.17)$$

donde el término $a(M_t/M_i)$ es una función casi lineal de M_t/M_i , E es la energía cinética de la partícula incidente, U es el calor de sublimación del material del blanco.

La tasa de espurreo W o sea la erosión generada en el blanco por unidad de área está dada aproximadamente por

$$W = 6.23 J S M_A / \rho (\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (6.18)$$

donde J = densidad de corriente iónica, en mA.cm⁻², S = eficiencia de espurreo en átomos por ion, M_A = peso atómico del material del blanco, en gramos y ρ = densidad del material del blanco en gm.cm⁻³. Generalmente, la tasa de depósito en el sustrato es igual a W , especialmente para cátodos planos.

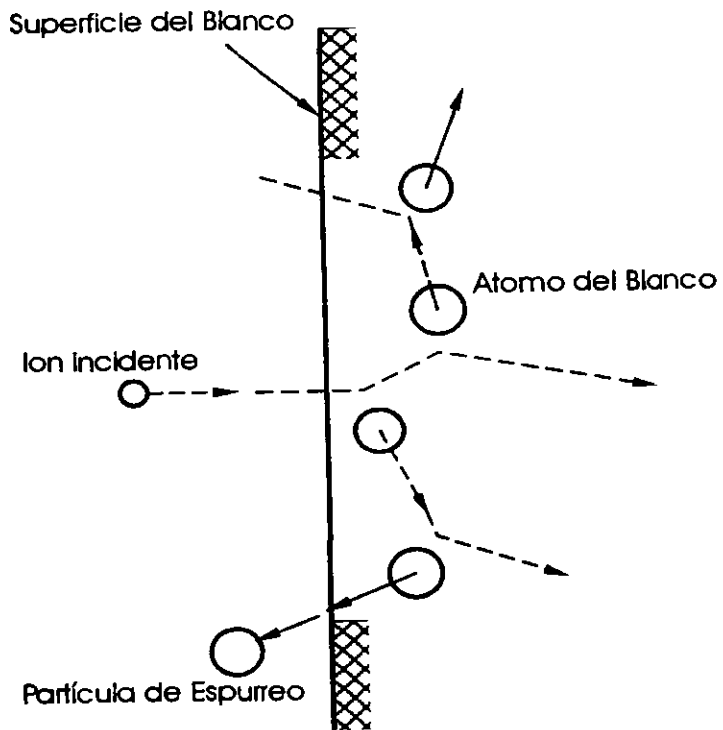


Figura 6.2. El proceso de espurreo.

6.9. Parámetros de Depósito

En un sistema de espurreo, las cantidades básicas que caracterizan el crecimiento de la película no pueden ser determinadas fácilmente. Tales cantidades son, por ejemplo, la energía de las partículas que inciden sobre el sustrato, y la proporción de los átomos espurreados respecto a las especies neutras energéticas del gas. De hecho, dado que el espurreo es un proceso estadístico, estas cantidades representan distribuciones (o valores promedio) que son difíciles de determinar. Existen sistemas de preparación de películas delgadas que permiten controlar estas cantidades básicas. Un ejemplo es el depósito por doble haz de iones, que es descrito junto con sus aplicaciones para la preparación de películas de nitruro de aluminio y carburo de silicio [217-219]. Tales estudios han sido empleados para dar una interpretación, en términos de las cantidades básicas, a los resultados obtenidos por otros sistemas de depósito, entre ellos el de espurreo.

En un sistema de espurreo reactivo es posible (y relativamente fácil) monitorear algunos parámetros macroscópicos que intervienen en el proceso. Entre ellos se encuentran la presión total, la proporción y el flujo de cada gas que entra en la cámara, la temperatura de los sustratos, la geometría de la cámara de reacción, y la corriente y voltaje de descarga. Sin embargo, debido a las interrelaciones que existen entre estos parámetros no resulta fácil estudiar el efecto que cada uno tiene en la calidad de la película producida. Por ejemplo para una corriente dada el voltaje está determinado por la impedancia de la descarga, la que a su vez depende de la composición de los gases y del blanco. Aún así, se ha podido establecer el comportamiento principal de algunas características de las películas obtenidas en función de los parámetros de depósito.

6.9.1. Presión

En un sistema de espurreo, la densidad de iones, y por lo tanto, la densidad de corriente y la tasa de depósito se incrementa con aumentos en la presión. Sin embargo, a presiones demasiado altas una cantidad considerable de los átomos espurreados son dispersados por el gas y pueden regresar a la superficie del blanco. Para presiones menores a 20 mtorr (empleadas en sistemas con magnetrón) la cantidad de átomos espurreados que regresa al blanco es despreciable mientras que para presiones del orden de 130 mtorr aproximadamente la mitad del material espurreado regresa al cátodo por difusión. Para presiones aún mayores, la tasa de depósito decae bruscamente.

La presión del gas afecta los procesos de crecimiento de películas de diferentes maneras, específicamente en los depósitos por plasma. El proceso de crecimiento, en el caso de la técnica de espurreo, se ve fuertemente afectado por la presión ya que las direcciones del flujo incidente sobre el sustrato cambia con la presión [220].

Nieuwenhuizen y Haanstra (1966) [221] estudiaron películas de Al evaporadas en la geometría oblicua y paralela y encontraron secciones transversales columnares en el material preparado en el cual el ángulo de inclinación del sustrato/columna (β) fue relacionado con el ángulo de flujo (α) por la expresión

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta. \quad (6.19)$$

Por lo tanto, el ángulo columnar se orienta más en las proximidades del sustrato que el

ángulo de flujo. Esta relación es útil también para otros procesos como el proceso de espurreo reactivo por magnetrón, RMS.

6.9.2. Corriente y Voltaje de la Descarga y Flujo de Gas

En un sistema de espurreo, el número de iones es proporcional a la densidad de corriente, y la energía de ellos está relacionada con el voltaje de la descarga. Como la eficiencia de espurreo se incrementa con el número de iones, se concluye que la corriente es el parámetro más significativo entre estos dos para establecer una tasa de depósito determinada.

El flujo de gas que entra al sistema está relacionado con la presión a través de la velocidad de bombeo. Es conveniente considerarlo por separado ya que está relacionado con las impurezas presentes en la película. Las principales fuentes de impurezas son los gases desorbidos de la cámara, y los gases residuales como el vapor de agua. Los últimos están ligados a la presión final alcanzada en la cámara antes de iniciar el espurreo.

6.10. Efectos del Bombardeo sobre la Morfología del Material Preparado.

En los procesos de plasma, las partículas neutras energéticas pueden afectar significativamente la estructura de las películas obtenidas. En el espurreo con magnetrón, de diodo normal y haz de iones, el bombardeo es una consecuencia indirecta del proceso de depósito y es un tanto difícil cuantificarlo. Sin embargo, los estudios de espurreo polarizado, el espurreo por haz de iones doble y otras técnicas en las cuales el bombardeo se puede controlar directamente, se ha establecido que sí existe una correlación entre la morfología y el incremento del bombardeo.

CAPITULO 7

DESARROLLO EXPERIMENTAL

7.1 Introducción

En este capítulo, se presenta el desarrollo experimental sobre la técnica de espurreo reactivo con magnetrón, parámetros de depósito y técnicas de caracterización que han sido usados para películas delgadas.

El espurreo reactivo con magnetrón (RMS) es una técnica muy importante para elaborar dispositivos para aplicaciones de los semiconductores. Esta técnica se ha usado para la preparación de películas de SiC amorfo y muchos esfuerzos se han dedicado al crecimiento de películas epitaxiales de SiC pero hay un único reporte de Wahab y otros [3] sobre el crecimiento epitaxial de las películas de SiC.

Esta técnica, también, es favorable para la preparación de películas de AlN de buena calidad. Hay indicaciones que la orientación preferencial en AlN se puede controlar con los parámetros de depósito usando esta técnica. Hay muchas otras aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y metalúrgicas en la tecnología de los semiconductores en la cual la técnica RMS tiene un papel muy importante.

Para este trabajo se usó un sistema RMS el cual fue puesto en operación en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales. Tiene una cámara principal de depósito de acero y una cámara comparativamente pequeña para cambiar las muestras sin romper el vacío, ver la figura (7.1) para detalles.

Para el depósito de las películas delgadas de SiC, se usó un blanco de Si (99.999% puro), de 4 pulgadas de diámetro y se introdujo en la cámara una mezcla de CH₄ (metano) y Ar (argón) y para películas de AlN se usó un blanco de Al (99.999% puro) y se introdujo en la cámara una mezcla de Ar y N₂. Todas las muestras de SiC fueron preparadas usando frecuencia de radio (RF) y las películas de AlN usando una fuente de corriente directa (DC). Los substratos se montaron sobre un calentador que puede elevar su temperatura hasta 1000°C. El calentador con los substratos se colocaron debajo del blanco que se quiere espurrear a una distancia de 3 cm. Se usó una bomba turbomolecular y se obtuvo el vacío hasta 3×10^{-7} Torr. Los substratos de silicio (100), (111) y cuarzo fueron usados para películas de AlN y SiC.

7.2 Parámetros de Depósito

Se presentan a continuación los parámetros de depósito los cuales son muy importantes para cambiar las propiedades de las películas obtenidas. Diversos parámetros fueron variados para preparar películas de SiC y AlN como son: temperatura de substrato, corriente del plasma (para DC), potencia del plasma (para RF), presión de depósito, tiempo de depósito, composición de los gases reactivos usados en la cámara de depósito, flujo total de gas participante. La tabla 7.1 muestra el intervalo de los parámetros de depósitos para preparación de películas de SiC y la tabla 7.2 muestra los parámetros de depósitos para la preparación de películas de AlN.

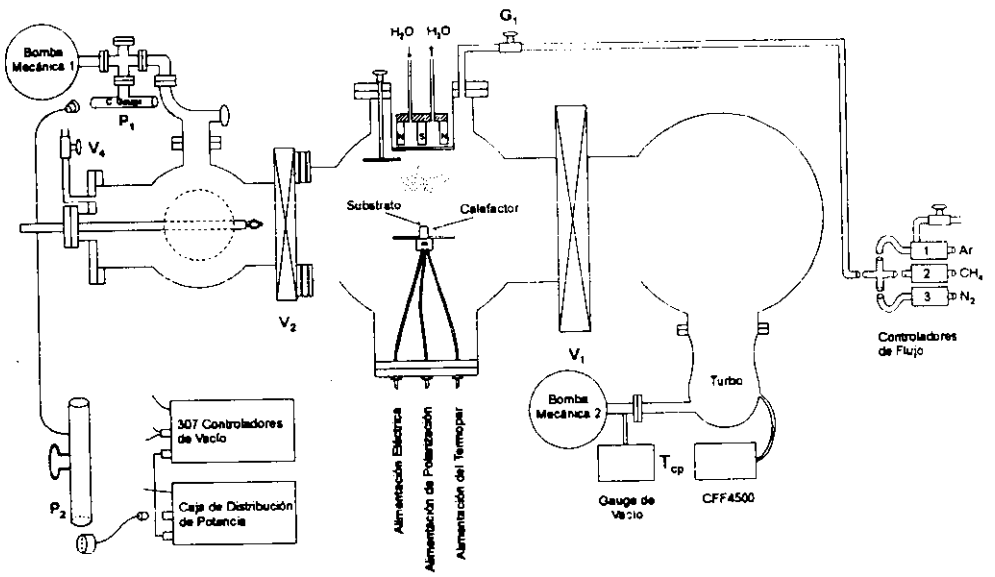


Figura 8.1. El Sistema de Espurreo Reactivo con Magnetron

Tabla 7.1

Parámetros de depósito de SiC

1. Tiempo de depósito = 30, 60 minutos.
2. Presión de la cámara = 3.0-6.0 mTorr.
3. Potencia RF del plasma = 100 y 200 watts.
4. Temperatura de sustrato = 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 y 1000°C.
5. Composición de gases reactivos: Ar/CH₄ = 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50
6. Distancia del blanco al sustrato, fija en aproximadamente 3 cm.

Tabla 7.2

Parámetros de depósito de AlN.

1. Tiempo de depósito = 30, 40 minutos.
2. Presión de la cámara = 5.0, 6.0 mTorr.
3. Potencia del plasma = 0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, .45, 0.5 Amps.
4. Temperatura de sustrato = 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700°C.
5. Composición de gases reactivos: Ar/N₂ = 0.8/0.2, 0.7/0.3, 0.6/0.4, 0.5/0.5, 0.4/0.6, 0.3/0.7 y 0.2/0.8.
6. Distancia del blanco al sustrato, fija en aproximadamente 3 cm.

7.3 Caracterización de las Películas

En la actualidad existen numerosas técnicas de caracterización de películas delgadas. La elección de una u otra técnica de estudio depende de factores que van desde las propiedades que se espera posea el material a estudiar hasta las limitaciones del equipo. En esta sección se presenta una descripción de las técnicas de análisis empleadas, éstas se eligieron tomando en cuenta el equipo disponible así como la necesidad de realizar una caracterización básica de las películas producidas que incluyera tasa de depósito, composición elemental, estructura cristalina e índice de refracción.

Se realizaron las caracterizaciones correspondientes de las películas obtenidas mediante:

1. Elipsometría
2. Perfilometría
3. RBS (Rutherford Back-Scattering)
4. Difracción de Rayos X
5. FTIR (Espectroscopía de Fourier en el Infrarrojo)
6. XPS (Espectroscopía de fotoelectrones producidas por Rayos X)

Las técnicas de perfilometría y de elipsometría han sido usadas para medir el espesor. La elipsometría también se usó para medir el índice de refracción.

7.3.1 Elipsometría

La elipsometría es una técnica rápida y precisa para medir el índice de refracción y el espesor de un material. Se basa en el hecho de que un haz de luz reflejado por una superficie presenta cambios en su estado de polarización lo que permite a partir de la medida de estos cambios, calcular el índice de refracción del material. Si la superficie de la muestra está cubierta por una película delgada transparente o semitransparente, se puede calcular el índice de refracción y el espesor de la película a partir de estas medidas.

Se empleó un elipsómetro manual marca Gaertner modelo L117 que utiliza como fuente luminosa un láser de Helio-Neón. La longitud de onda del láser es de 6328 Å, el haz tiene aproximadamente 1mm de diámetro. Los tambores que permiten rotar el polarizador y el analizador están graduados para medir ángulos de 0° a 360° con intervalos de 1° y cuentan con una escala Vernier que permite medir hasta décimas de grado (0.1°). El ángulo de incidencia usado es de 70°. Los valores del índice de refracción y del espesor de la película se calculan usando un programa de computo.

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito considerando las componentes del campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de incidencia. Para una onda plana monocromática, estas componentes se expresan para la onda incidente como:

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \quad (7.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)] \quad (7.2)$$

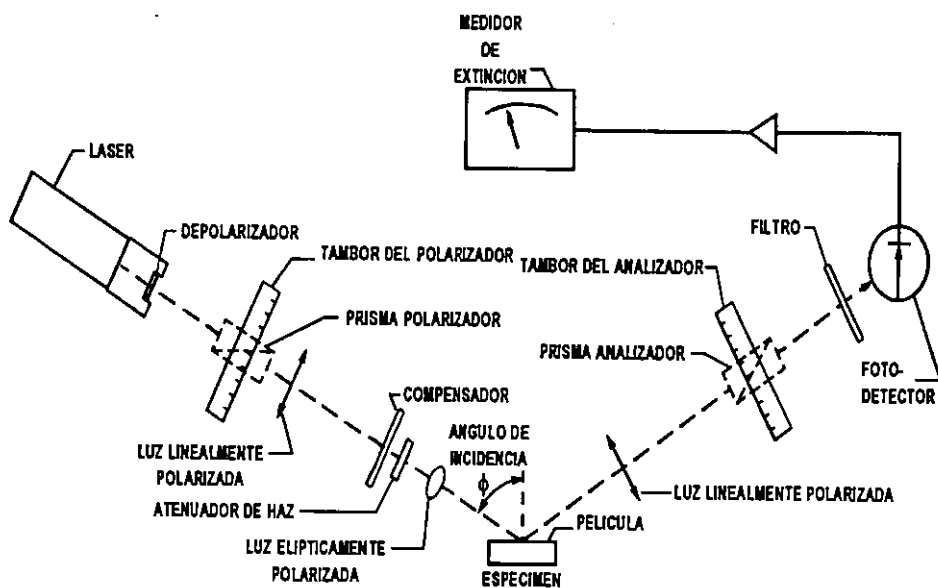


Figura 7.2. Esquema de los Componentes y Funcionamiento de un Elipsómetro

donde E_p, E_s son las amplitudes paralela y perpendicular respectivamente y α_p y α_s las fases correspondientes. El campo eléctrico resultante es el vector suma de $E_p(t)$ y $E_s(t)$. Si la diferencia de fase entre estas componentes ($\alpha = \alpha_p - \alpha_s$) es 0 ó 180°, el haz es linealmente polarizado. Todas las otras diferencias de fase resultan en polarización elíptica.

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana. Así las componentes correspondientes de la onda reflejada denotadas por $R_p(t)$ y $R_s(t)$ satisfacen las ecuaciones 7.1 y 7.2, pero con amplitudes R_p, R_s y fases β_p, β_s . Los coeficientes de reflexión ρ_p y ρ_s se definen como:

$$\rho_m = \frac{R_m(t)}{E_m(t)}, \quad m = p \text{ ó } s \quad (7.3)$$

o explícitamente en términos de las amplitudes y las fases,

$$\rho_m = \frac{R_m}{E_m} \exp(\beta - \alpha), \quad m = p \text{ ó } s \quad (7.4)$$

las diferencias de fase, $\beta_p - \beta_s$, no son directamente medibles pero formando el coeficiente ρ_p/ρ_s y arreglando términos se producen cantidades medibles, como:

$$\frac{\rho_p}{\rho_s} = \frac{R_p/R_s}{E_p/E_s} \exp[i(\beta - \alpha)], \quad (7.5)$$

donde $\beta = \beta_p - \beta_s$ y $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$, son las diferencias de fase entre las componentes p y s después y antes de la reflexión respectivamente. Definiendo ahora

$$\Delta = \beta - \alpha$$

$$\tan \psi = \frac{R_p/R_s}{E_p/E_s}. \quad (7.6)$$

$$\rho = \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

la ecuación 7.5 se vuelve

$$\rho = \tan(\psi e^{i\Delta}). \quad (7.7)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie ó el índice de refracción y el espesor de una película delgada mediante la técnica de elipsometría.

Esta técnica consiste básicamente en medir $\tan \psi$, el cambio en la amplitud relativa, Δ , el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico producidos por la reflexión. Las cantidades ψ y Δ son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz incidente y del ángulo de incidencia.

Un láser provisto de un polarizador proporciona un haz de luz monocromático circularmente polarizado, el haz atraviesa un polarizador (prisma de calcita) que lo polariza linealmente (ver figura 7.2). Este haz es polarizado elípticamente mediante un compensador de cuarto de onda. El compensador es una mica con dos ejes naturales que transmiten las componentes de haz incidente con distinta velocidad, esto defasa las componentes y el haz sale elípticamente polarizado.

La luz polarizada incide sobre la muestra y se refleja hacia un analizador que es un segundo prisma de calcita. Un filtro bloquea las longitudes de onda distintas producidas por la iluminación del medio ambiente, finalmente un fotodetector produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del haz reflejado.

En el elipsómetro, el polarizador y el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden ser rotados independientemente. Ciertos ángulos en el polarizador ocasionan que la luz reflejada por la muestra esté linealmente polarizada, cuando esto sucede, el analizador puede ser rotado a una posición en la cual la intensidad de la luz al ser reflejada por la muestra, lo cual permite calcular el índice de refracción y el espesor de la película. Cabe señalar que si bien el principio de operación del elipsómetro es sencillo, los cálculos referidos anteriormente no lo son y requieren solución numérica, para lo cual se cuenta con programas de computación ó gráficas especiales.

7.3.2 Perfilometría

Esta técnica proporciona, además del grosor de la película, información sobre la rugosidad de la superficie de la muestra. Si la superficie a analizar es una película delgada, la perfilometría resulta una técnica simple para obtener la medida de su espesor, para esto se necesita una pequeña área de sustrato a la película. Hay diferentes maneras para obtener un escalón entre el borde del depósito y el sustrato (ver más adelante).

El perfilómetro empleado en este trabajo fue un Dektak IIA fabricado por Veeco Instruments Inc. Tiene una resolución vertical de 5Å. El equipo cuenta con una cámara de vídeo con amplificación 70x que permite obtener una imagen de la zona que se está analizado.

Como puntos de referencia para nivelar los datos, se pueden escoger dos puntos en la película o dos puntos en el sustrato, aunque en principio la elección de uno u otro marco de referencia es indiferente, en la práctica esto conduce a medidas distintas. Esto ocurre porque las tensiones presentes en la película pueden doblar los sustratos afectando la

medida del espesor. Para minimizar este efecto se debe ser consistente en la elección de los puntos de referencia. En este trabajo se usan puntos correspondientes al sustrato sin depósito, pero próximos a la película.

Por esta técnica, las medidas se toman electromecánicamente. Una plataforma de alta precisión desplaza la muestra en sentido horizontal, sobre la muestra se apoya una aguja con punta de diamante la cual se desplaza verticalmente siguiendo el contorno superficial de la muestra. Un transductor acoplado a la aguja genera señales eléctricas proporcionales al cambio en su posición. Estas señales son amplificadas, digitalizadas y finalmente almacenadas en la memoria del perfilómetro para posterior manipulación y análisis.

Los datos obtenidos por el perfilómetro son desplegados en la pantalla en forma gráfica. Debido a su funcionamiento el perfilómetro solo detecta cambios de altura, en la superficie de la muestra. Si la plataforma en la que se desplaza no está horizontal, dos puntos que están al mismo nivel en la muestra no lo estarán en la gráfica. Este problema se resuelve fácilmente empleando los programas de cómputo incluidos en el software del perfilómetro, el procedimiento consiste en indicarle al programa dos puntos que se sabe se encuentran al mismo nivel. El programa crea una nueva gráfica tomando como base los datos experimentales y la nivelación propuesta. Generalmente para la nivelación manual se emplean muestras especiales de espesor conocido las cuales son proporcionadas por el fabricante.

7.3.3 Técnicas Analíticas de Origen Nuclear (TAON)

Las TAON consiste en bombardear una muestra en un área pequeña ($\approx 1\text{mm}^2$) con un haz monoenergético de iones ($^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^4\text{He}^+$, etc.) con energías de MeV/uam. La interacción del haz con los átomos y núcleos de la muestra puede dar origen a emisión de radiación ionizante debido a la producción de reacciones nucleares, choques elásticos, producción de Rayos X, rayos gama, etc.

El nombre específico de la TAON está asociada a la particularidad del detector específico que se use para detectar la radiación producida por el bombardeo de la muestra. Algunos nombres de estas técnicas son:

1. Retrodispersión elástica de iones y las siglas son "RBS" que proviene de "Rutherford Backscattering".
2. Fluorescencia de Rayos-X inducidos por partículas cargadas y las siglas en inglés es "PIXE" que proviene de "Particle Induced X-Ray Energy"
3. Reacciones nucleares
4. Reacciones nucleares resonantes.
5. Espectrometría de masas con aceleradores, etc.

Algunas de las características de las TAON son las siguientes:

1. Las técnicas multielementales, es decir de un solo bombardeo se pueden determinar varios elementos.
2. Las técnicas no destructivas en el sentido de que las muestras bombardeadas se pueden usar en otro tipo de análisis.

3. Estas técnicas se consideran absolutas en el sentido que para la identificación y determinación de la concentración de los elementos de la muestra no se requiere de uso de materiales estándares.
4. Se pueden determinar los espesores de películas delgadas.
5. El tipo de energía de un espectro de energías son relativamente cortos, los cuales típicamente son de 10 minutos o menos. También el tiempo de análisis de los espectros de energía de las muestras también son del mismo orden del tiempo empleado en capturarlos. Esto permite el análisis masivo de muestras.
6. Se puede obtener el perfil de la concentración de los elementos en la muestra, etc.

La figura (7.3) muestra en forma esquemática un arreglo experimental típico del bombardeo de una muestra que representa "una película delgada" y nos sirve para definir los parámetros involucrados representados en la ecuación (7.8) que es básica en el empleo de las TAON.

$$H = \frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi) \Delta\Omega Q N t, \quad (7.8)$$

donde H es el número de partículas que son producidas por la interacción del haz con el blanco y que inciden en el detector de ángulo de sólido $\Delta\Omega$ que se encuentra en la dirección definida por los ángulos θ y ϕ respecto a dirección del haz, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en la sección transversal de producción en que ocurre el evento y sus unidades son de cm^2/sr . La sección depende de la energía E de bombardeo y de los ángulos θ y ϕ . Debido a que las secciones están relacionadas con las áreas de los núcleos que son muy pequeñas se usan unidades especiales denominadas como "barn". Un barn es 10^{-24} cm^2 , Q es el número de iones que inciden en la muestra, N corresponde a la densidad atómica de la muestra, en unidades de átomos/ cm^3 y t es el espesor de la muestra en cm.

En este trabajo se empleó el acelerador Van de Graff de 5.5 MeV para los espectros de RBS que está en el Instituto de Física, UNAM [222]. Los proyectiles empleados en el presente trabajo fueron partículas alfa. El haz se hizo incidir perpendicularmente a la superficie de la muestra y se detectaron las partículas retrodispersadas a un ángulo de 165° .

Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el programa RUMP [223] para obtener la proporción de Carbono y Silicio (para las muestras de SiC), y de nitrógeno y aluminio (para las muestras de AlN), así como para detectar la presencia de contaminantes en las películas.

La Retrodispersión de Rutherford, RBS es una técnica que permite conocer la composición química elemental de una muestra como función de su profundidad. Para ello se usa un haz colimado de partículas monoenergéticas las cuales son dispersadas por colisiones elásticas con los núcleos del material que se quiere estudiar. El análisis de la energía de las partículas dispersadas bajo un ángulo fijo permite identificar el tipo de átomo con que colisionaron, y la profundidad a la que lo hicieron.

En RBS, se usa un haz de ${}^4\text{He}^+$ (partículas alfa) con energía cinética de algunos MeV y las energías de los iones dispersados por los núcleos de las muestras son medidas a ángulos

grandes ($130^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$). La sección transversal de producción fue deducida originalmente por Rutherford y cuya ecuación en coordenadas de laboratorio es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right] \frac{\left\{ \cos \theta + \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (7.9)$$

La hipótesis que usó Rutherford para deducir su ecuación supone que en una colisión elástica entre un proyectil y un núcleo (blanco) en reposo, tanto el proyectil como el núcleo del blanco son dos esferas rígidas con carga eléctrica positiva distribuida uniformemente, con valor $Z_1 e$, radio R_1 , masa M_1 , y $Z_2 e$, radio R_2 , masa M_2 , respectivamente. La energía E_0 del proyectil está por debajo de la barrera Coulombiana. Por tanto, la fuerza que describe la dispersión del proyectil al golpear el núcleo se describe por la fuerza repulsiva Coulombiana:

$$F_{12} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \hat{r}, \quad (7.10)$$

siendo r la distancia entre las dos partículas y \hat{r} vector unitario.

Obviamente en la colisión el proyectil disminuye su energía principalmente debido a que le transmite parte de su momento al núcleo del blanco. Un resumen de los parámetros que se utilizan para el análisis de materiales por la técnica "RBS" son:

1. La sección de Rutherford está descrita por la ecuación (7.9).
2. El factor cinemático $K = K(M_1, M_2, \theta)$. Este factor se deduce usando la ley de conservación de energía y momento para una colisión elástica entre proyectil de masa M_1 , con velocidad constante v_0 y energía E_0 y un blanco atómico de masa M_2 , que inicialmente se encuentra en reposo. Dicho factor se describe analíticamente por la ecuación,

$$K_{M_1} = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (7.11)$$

3. El frenamiento de los iones incidentes ocurre por la pérdida de energía por la interacción con los electrones de la muestra. Esta interacción en la literatura se le conoce como "potencia de frenamiento" y fue Bohr el primero que dio una explicación física de este fenómeno. La potencia de frenamiento hace posible que usando RBS se puede obtener información del perfil de concentraciones de los elementos dentro de la muestra.

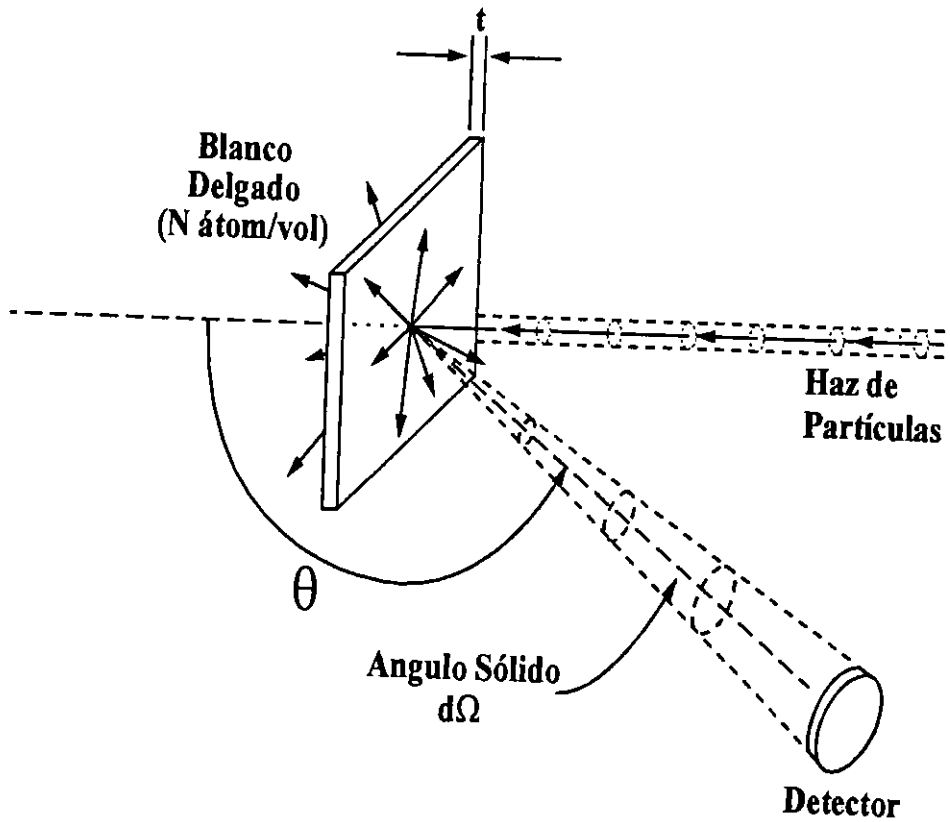


Figura 7.3. Diagrama de un experimento típico con un acelerador, cuando el blanco es delgado, este diagrama se usa también para definir el concepto de sección transversal.

7.3.4 Difracción por Rayos X

Todas las películas depositadas se estudiaron por difracción de rayos X. Se usó un difractómetro marca Siemens modelo D500 del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. La radiación empleada por este equipo es la emisión $K\alpha$ del cobre ($CuK\alpha_{1,2}$), con longitud de onda $\lambda_{K\alpha} = 1.54178\text{\AA}$. Las condiciones de operación empleadas fueron: paso angular $.01^\circ$, tiempo de paso 0.3 segundos, las medidas se tomaron en modo continuo y el intervalo fue de 2 a 70° .

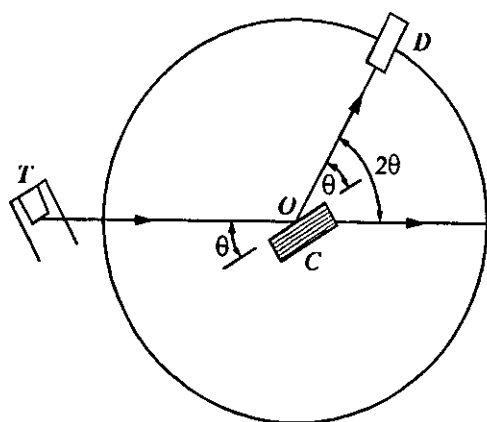
Uno de los métodos más empleados en difracción de rayos X es de los polvos. Básicamente involucra la difracción de un haz monocromático de rayos X (generalmente provenientes de la radiación $K\alpha$ del cobre) por una muestra que puede ser un cristal finamente molido o un material policristalino. La ventaja de este método es que dada la gran cantidad de cristales en la muestra, todas las orientaciones posibles de los planos de difracción se hallan presentes con igual probabilidad por lo que es posible detectar fácilmente los planos de interferencia constructiva predichos por la ley de Bragg.

Existen distintos equipos para tomar las medidas de rayos-X, se distinguen entre sí por las geometrías usadas y por la manera de coleccionar los datos (película fotográfica o fotodetector). En este trabajo se empleó un difractómetro, en este tipo de aparatos los rayos difractados son analizados con un fotodetector de estado sólido. La geometría de la cámara de difracción se muestra en la figura (7.4). La muestra (policristalina o en polvo) se monta sobre una plataforma que puede girar en el eje de un cilindro, el detector y el generador de los rayos X se monta sobre las paredes de este cilindro en forma tal que los tres resultan coplanares. El detector está montado sobre un soporte que gira en sincronía con la muestra, de manera que una rotación por un ángulo 2θ del detector está acompañada automáticamente por una rotación θ de la muestra. Dada esta geometría normalmente se grafica intensidad contra ángulo 2θ .

El conjunto de combinaciones (ángulos y longitud de onda) para los que se cumple la ley de Bragg proporciona información respecto a la distancia entre planos paralelos. Esta información puede ser analizada para demostrar su consistencia con una estructura cristalina dada. En la práctica, el procedimiento de análisis consiste en comparar el difractograma obtenido con los patrones de referencia agrupados en el archivo de datos de difracción de polvos de la ASTM (American Society for Testing Materials).

7.3.5 Espectroscopía Infrarroja por el Método Transformada de Fourier (FTIR)

Las medidas de transmitancia IR fueron hechas con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet. Modelo 5-MX. Que opera en el intervalo de 400 a 4600 cm^{-1} con un límite de detección mejor que $\pm 0.1\%$ T del nivel de ruido en la región espectral de interés. La resolución en número de onda es de 4 cm^{-1} . La velocidad de barrido del interferómetro de Michelson fue de 0.032 cm/seg y el sistema toma 60 barridos por minuto. Todos los espectros de transmisión de las películas, se obtuvieron tomando como referencia una oblea del tipo mencionado anteriormente (de alta resistividad) sin película de SiC es decir, al espectro de transmisión de una oblea con película de SiC se restó el espectro de transmisión de una oblea sin película, de este modo se corrige el espectro por la absorción del sustrato antes de tomar los espectros de transmisión en infrarrojo de las



T = generador de rayos X
D = detector de rayos X
C = Portamuestras
O = Centro del círculo del difractómetro
 θ = ángulo de incidencia de los rayos X

Figura 7.4. Diagrama de una Cámara de Difracción de Rayos-X

películas. Se calibró el equipo tomando el espectro de transmisión de una película patrón que incluye el fabricante para este fin.

El principio de operación del espectrofotómetro (FTIR) es el siguiente. El corazón de este tipo de aparato es el interferómetro de Michelson mostrado en la figura (7.5), que es un dispositivo que preserva información tanto de frecuencia como de intensidad. La radiación colimada de una fuente IR extendida A (con una mezcla de frecuencia en IR) se dirige hacia el interferómetro e incide sobre el divisor de haz B. Aproximadamente el 50% de la radiación de la luz es transmitida hacia el espejo fijo C. El resto de la radiación es reflejada y dirigida hacia el espejo móvil D. Cuando los dos haces son reflejados desde la superficie de ambos espejos, se recombinan en el divisor de haz donde ocurre interferencia constructiva o destructiva, respecto al espejo fijo. Considerando una sola frecuencia de la radiación, sucede que al mover el espejo D a una posición tal que la longitud de camino óptico B-C sea la misma que la B-D, los dos haces tendrán la misma fase e interferirán constructivamente. En este caso en el detector se observará una señal de intensidad máxima. La posición del espejo (D-1) es llamada el punto de diferencia de camino cero o dos. Si el espejo se mueve a una posición tal que B-D es $\frac{1}{4}$ de longitud de onda mayor que la longitud B-C, la diferencia de camino óptico total entre los dos haces será de $\frac{1}{2}$ longitud de onda y por lo tanto diferirán en fase 90° . En este caso habrá interferencia destructiva y la intensidad de la señal observada por el detector será mínima. Con cada desplazamiento subsecuente de $\frac{1}{4}$ de longitud de onda se repetirá este mismo patrón de interferencia constructiva y destructiva formando una onda senoidal o cosenoidal como se muestra en la misma figura (7.5).

Así, la radiación de una sola frecuencia resulta en un patrón de interferencia que es una onda senoidal modulada cuya frecuencia es determinada por la velocidad del espejo en movimiento. Para cualquier diferencia de camino óptico o retardo x , la señal en el detector está dada por:

$$I(x) = 0.5 I(k) \cos(2\pi kx). \quad (7.12)$$

Este mismo proceso ocurre para cada longitud de onda λ_0 número de onda k de la fuente IR extendida. La señal en el detector resultante es la suma de todas las señales moduladas. Esta suma es llamada un interferograma y es la señal que observa el detector. Analíticamente se expresa como:

$$I(x) = 0.5 \int_{-\sigma}^{\sigma} I(k) \cos(2\pi kx) dk. \quad (7.13)$$

Debe notarse que todas las frecuencias tienen un máximo en la posición de DCC y es la única posición de donde todas las señales están en fase al mismo tiempo. Esto resulta en una señal muy grande en este punto con una muy rápida cancelación fuera de él.

En la mayoría de interferómetros de Michelson usados para espectrometría (FTIR), el espejo se mueve a una velocidad constante V (cm/seg). El retardo X después de que el espejo se ha movido por un tiempo t segundos después de pasar por el punto DCC es:

$$X = 2Vt. \quad (7.14)$$

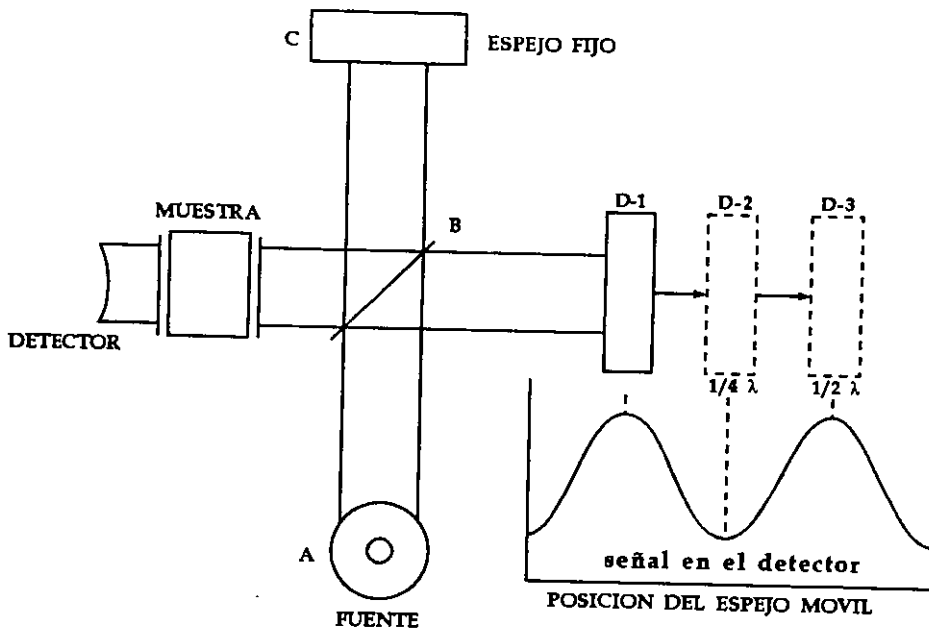


Figura 7.5. Operación de Interferómetro de Michelson

Sustituyendo este valor en la ecuación (7.12), se obtiene que el interferograma después de un tiempo t está dado por:

$$I(t) = 0.5 I(k) \cos[2\pi(2V_k)t]. \quad (7.15)$$

Comparando esta ecuación con la expresión estándar para cualquier señal cosenoidal como función del tiempo se ve que la frecuencia de la señal que llega al detector correspondiente a número de onda k está dada por:

$$f = 2V_k \text{ (Hz)}. \quad (7.16)$$

De estas dos últimas ecuaciones, se ve que el interferómetro modula cada longitud de onda en una frecuencia que es directamente proporcional al número de onda.

El espectro $I(k)$ se calcula explícitamente reescribiendo la ecuación (7.13) en su forma completa y calculando la transformada de Fourier compleja de $I(x)$:

$$I(k) = \int_{-a}^a I(x) \exp(-2\pi kx) dx. \quad (7.17)$$

La característica importante del interferograma es que cada punto individual de esta señal contiene información sobre la región entera de infrarrojo. En esencia, el detector está observando todas las frecuencias al mismo tiempo. Esta junto con otras características del interferómetro, conduce a muy distintas ventajas,

7.3.6. Espectroscopía de Fotoelectrones Producidos por Rayos X (XPS)

La amplia utilidad de la espectroscopía de fotoelectrones producida por Rayos X, XPS, como una técnica de análisis de superficie se deriva de su capacidad para proveer información sobre el estado químico y la distribución espacial de especies en sistemas heterogéneos. Para análisis XPS de SiC, se empleó un sistema ESCA Perkin-Elmer PHI 5500. Se usó la línea K_{α} de Mg (1253.6 eV).

La espectroscopía fotoelectrónica es con base en el efecto fotoeléctrico por medio del cual toda la energía del fotón incidente se gasta en la expulsión del fotoelectrón, E_e . Para interpretar este fenómeno es únicamente necesario extender el análisis de Einstein del efecto fotoeléctrico sobre metales. Para cualquier especie química, por ejemplo, es en principio posible que un fotón incidente de energía suficiente ionice un electrón desde cualquiera de sus niveles de energía. Para una molécula el fotoelectrón expulsado debe tener una energía cinética E igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente, la cual absorbe completamente, y la energía de enlace o energía de ionización E_{Bi} , de un nivel electrónico molecular particular i puede determinarse mediante la relación simple:

$$E = h\nu - E_{Bi} \quad (7.18)$$

La energía del fotón, $h\nu$, es bien conocida porque es desde una fuente de radiación característica o porque ha pasado mediante un monocromador, y la energía cinética de los

fotodectrones se midió con un espectrómetro de electrones. Ya que el momento así como también la energía se conservan, el electrón llevará fuera casi toda la energía mientras el ion molecular relativamente masivo formado adquirirá muy poca. Si un número razonablemente grande de moléculas de una especie determinada está presente, es probable que los fotodectrones que aparecen caracterizarán todos los niveles de energía en el estado base.

Para moléculas también es posible que el ion producido esté en un estado vibracional o rotacional excitado. Consiguientemente, la ley fotoeléctrica de Einstein puede escribirse para moléculas aisladas que interactúan con fotones como

$$E_i = h\nu - E_{B_i} - E_{vib} - E_{rot}. \quad (7.19)$$

El campo de la espectroscopía de fotodectrones se divide en dos partes: XPS y UPS. En UPS, las fuentes de radiación uv de vacío son empleadas, en particular lámparas HeI y HeII con energías de 21.22 eV y 40.8 eV, el uso principal de UPS ha sido en el estudio de las órbitas de valencia moleculares, ya que la energía de los fotones es suficiente para fotoionizar la mayoría de los orbitales moleculares de la cáscara exterior, mientras que a la vez poseen espesor de línea muy estrecho (menor que 10 milivolts). Para el estudio de electrones interiores o órbitas cerca del núcleo se requieren fotones de electrones de energía alta. Las fuentes de fotones más frecuentemente usadas en XPS son radiación $K\alpha$ desde blancos de Al y Mg. Sus energías son 1487 y 1254 eV, respectivamente, con línea natural que ensancha de 0.9 y 0.8 eV. las dos áreas de espectroscopía, UPS y XPS, así se dividen fenomenológicamente en el estudio de las órbitas interiores y exteriores. En la situación anterior la espectroscopía molecular es el objetivo central, mientras en la posterior, la estructura atómica y el análisis químico son los intereses principales. Estas distinciones no son aclaradas siempre. La espectroscopía de fotodectrones de rayos X puede a veces usarse con grandes ventajas para el estudio directo de las órbitas de valencia.

Los electrones en las órbitas cercanas al núcleo de moléculas y sólidos tienen básicamente un comportamiento tipo atómico. La información química primaria para estudiar energías de enlace de coraza está en la identificación de los elementos de los compuestos químicos. Sin embargo, la paleta de la espectroscopía de fotodectrones de rayos X con respecto a los cambios químicos es mucho más rica. Los cambios en las energías de enlace de la coraza pueden medirse y relacionarse al ambiente químico. Los estudios en la estructura de los espectros, medidas de las intensidades relativas así como también energías de los picos de fotodectrones y la determinación de la distribución angular de los fotodectrones expulsados todo se ha agregado a la caracterización de las especies químicas.

La versatilidad es una propiedad importante de XPS. Casi cada elemento en la tabla periódica ha sido estudiado por XPS, aunque el hidrógeno y el helio carezcan de una cáscara atómica interior. Las investigaciones se han desempeñado sobre las moléculas diatómicas más simples hasta las bioquímicas más complejas y polímeros. Además de obtener energías de enlace atómicas y cambios químicos, la sección transversal y la estructura de satélite se agregan al arsenal de información de ESCA. La resolución de la espectroscopía, que se puede definir como la anchura del pico frente a una gama de medidas, depende de sí la estructura atómica es de importancia, o únicamente el cambio

químico. Si las energías de enlace atómico son de importancia primaria, entonces las medidas corren sobre la gama completa de energía del fotón inicial, o en el exceso de 1 KeV si los rayos X de Al o Mg se usan, lo cual es comparado con la anchura natural de línea de alrededor de 1 eV. Sin embargo, si únicamente el cambio es de interés primario, la resolución espectroscópica es pobre, ya que la gama del cambio químico para un elemento dado es a lo más de sólo 10 voltios.

Los tubos de rayos X convencional de una potencia de por lo menos 15-kV que proveen Mg $K\alpha_{1,2}$ o Al $K\alpha_{1,2}$ son fuentes apropiadas para este tipo de espectrómetro. También es posible incorporar ambos ánodos en un tubo único. Donde todavía se requieren fotones de rayos X de energía más alta, un tubo con un ánodo de Cu que provea el doblete Cu $K\alpha$ a 8048 eV se usa frecuentemente. Claramente, una muestra debería irradiar con sólo el doblete $K\alpha_{1,2}$ esencialmente de un elemento para hacer posible cálculos más precisos de energías de enlace que usan la ecuación 7.18.

La secuencia fuente-espécimen-detector debería comprimirse para asegurar un flujo alto de fotones de rayos X en la superficie de la muestra y la recolección en un ángulo sólido de electrones emitidos tan grande como sea posible. Además, es frecuentemente deseable ubicar el tubo de rayos X para que su ánodo haga un ángulo alrededor de 10° con respecto a la superficie del espécimen y así aproxima una fuente de tajo para que un área menor del espécimen se irradie.

Una fuente de iones se provee comúnmente también. Está servirá para limpiar la superficie del espécimen y para proveer profundidad substancial considerable en la determinación de la composición de un espécimen.

Las perturbaciones de las órbitas electrónicas de un átomo se introducen cuando el átomo es un constituyente de un agregado más grande tal como un compuesto químico o una aleación. Estas perturbaciones son relativamente grandes para electrones que se involucran directamente en los enlaces químicos. Por ejemplo, en cristales iónicos los electrones de valencia del constituyente electropositivo tiende a cambiar su órbita de tal manera con respecto a la ocupación de la órbita "vacía" del constituyente electronegativo. Como resultado de estas perturbaciones las energías de los niveles atómicos cambian y pueden llegar a ser diferentes para uno y para el mismo elemento en estados químicos diferentes. En una escala relativa uno esperaría que estos cambiaran para ser niveles de energía exteriores más grandes y disminuirían conforme uno va al electrón enlazado más estrechamente al núcleo. En una escala absoluta, sin embargo, los cambios de energía de los niveles interiores pueden ser tan grandes como, o igual de grandes que, los cambios de energía de los niveles exteriores. Si los desplazamientos de los niveles atómicos debidos a la carga en el ambiente químico pueden observarse y medirse, uno tendría un medio de estudiar las relaciones de energía de los electrones más externos que constituyen el ambiente químico del átomo.

En años recientes, los métodos de espectroscopía de electrones para el estudio de la estructura electrónica del átomo se han desarrollado a un grado alto de precisión. Aunque principalmente se han usado para la determinación de energías de enlace de electrones en órbitas internas.

CAPITULO 8

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRÓN

8.1. Introducción

En este trabajo películas delgadas de SiC y AlN han sido preparadas usando la técnica de espurreo reactivo con magnetrón (RMS) en función de las condiciones de depósito, la temperatura de sustrato, la concentración de argón en la mezcla de los gases reactivos, la potencia del plasma y la presión de los gases en la cámara de reacción. Durante la preparación de las películas delgadas de SiC, los parámetros de depósito se variaron sobre una amplia gama de valores con el fin de perfeccionar la calidad de las mismas. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de Rayos-X, Retrodispersión de Rutherford, Perfilometría, espectroscopía FTIR, elipsometría, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de fotoelectrones producidos por Rayos-X. Los resultados muestran que es posible obtener películas de buena calidad de carburo de silicio y nitruro de aluminio por la citada técnica. Además se observa que el uso de AlN como sustrato para películas de SiC cristalino puede ser benéfico.

El carburo de Silicio amorfo, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$, es un material atractivo desde el punto de vista tecnológico. Sus propiedades electrónicas y ópticas son potencialmente útiles para ciertas aplicaciones. Además, debido a su resistencia a la alta temperatura, brecha amplia y alta velocidad de saturación electrónica de sus propiedades semiconductoras, la aleación $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$, es un buen candidato como semiconductor de temperatura alta estable y aplicaciones de alta potencia [224].

Este material ha sido preparado por varias técnicas tales como depósito por vapor químico (CVD) [225], plasma asistido por CVD (PECVD) [226] espurreo reactivo con magnetrón [227], etc. En años recientes, un esfuerzo experimental extenso ha sido dedicado al estudio de $a\text{-SiC}$ [228]. Sin embargo, un entendimiento completo de la relación entre sus propiedades físicas y el proceso de preparación es todavía insuficiente.

Como se explicó en los capítulos previos, se inició el trabajo sobre la preparación de películas delgadas de SiC cristalino usando la técnica de espurreo reactivo con magnetrón "RMS" basando en el trabajo importante de Wahab y otros [3, 60] quien publicó sobre la preparación de películas delgadas de SiC cúbico por la técnica RMS por vez primera. Usando la misma técnica y las mismas condiciones de preparación que usaron Wahab y otros los resultados fueron muy diferentes. Se obtuvieron películas amorfas con resultados interesantes y se han estudiado las características de estas películas en función de los parámetros de depósito.

El nitruro de aluminio (AlN), también, es un material de brecha amplia muy importante para muchas aplicaciones tecnológicas. En este trabajo las películas delgadas de AlN han sido preparadas usando la técnica de espurreo reactivo DC con magnetrón (RMS) variando los condiciones de depósito.

Particularmente, AlN no es un material fácil de preparar y la mayoría de los investigadores en el campo se ha concentrado en GaN. Para obtener AlN de alta calidad se requiere un material fuente de alta pureza y un ambiente libre de oxígeno, debido a la alta reactividad del Al con este elemento. Los primeros estudios sobre el AlN se hicieron sobre un material con impurezas de oxígeno esto condujo a obtener los primeros valores de la brecha y la constante de red. Recientemente, algunos investigadores han comenzado a crecer películas delgadas de AlN de alta calidad usando técnicas como MBE y CVD. La técnica RMS a UHV (ultra alto vacío) también se ha usado para el crecimiento de películas de AlN de buena calidad.

Hemos observado en nuestro trabajo que el crecimiento de AlN hexagonal con el eje c paralelo y perpendicular al sustrato es posible y que esta orientación es controlada por los parámetros de depósito. Además estos depósitos pueden ser usados como sustratos para la preparación de películas delgadas del SiC parcialmente cristalino.

8.2. Desarrollo Experimental

Las películas de SiC se crecieron en un sistema de alto vacío usando una bomba turbomolecular con la que se alcanzan presiones base de 3×10^{-7} Torr. La técnica de RMS se ha usado con un plasma de gases mixtos Ar/CH₄. La pureza de los gases fue 99.999%. El sistema se equipó con una fuente de magnetron y el blanco fue un disco de silicio de 4 pulgadas de diámetro de alta pureza (99.999%) que se fijó sobre la superficie del cátodo enfriado con agua. Para este trabajo, la presión, flujo total del gas y la distancia entre el blanco y el sustrato se mantuvieron fijos en 3 mTorr, 10 sccm y 3 cm respectivamente. El espurreo se efectuó en descargas de Ar-CH₄ a diferentes potencias de RF. Los sustratos usados fueron Si (100), de 1x1 cm. Estos fueron limpiados químicamente con anterioridad a la inserción en la cámara de vacío en HCl:H₂O₂:H₂O durante 5 minutos en un baño de ultrasonido, después de ser enjuagado en agua deionizada.

Después del calentamiento de los sustratos a temperaturas entre 700 y 1000°C, se introdujo CH₄ a una presión de 0.6 mTorr durante diez minutos. Finalmente, la presión total se aumentó hasta 3.0 mTorr (esta presión fue mantenida durante el depósito) agregando el Ar. Después la descarga RF se inicia. El blanco de Si fue limpiado por espurreo durante cinco minutos con un obturador entre el blanco y sustrato. Simultáneamente el sustrato de Si fue carbonizado por el gas CH₄ o especies CH_x producidas en el plasma. El obturador impide el depósito del material espurreado sobre el sustrato. Cuando esta pantalla se quita se inicia el depósito sobre el sustrato.

Para la preparación de películas de AlN, se usa la misma técnica de RMS usando corriente directa (DC). Se usó un blanco de Al del mismo diámetro de pureza de 99.999% y una mezcla de los gases Ar y N₂. La temperatura del sustrato se varió entre 200-700°C con una presión total de 6.0 mTorr.

Grafito y, en algunos casos, una tira de un 1mm de ancho de silicio, se usó para enmascarar el borde del sustrato de silicio, de esta manera se formó un escalón entre el borde del depósito y el sustrato. Este escalón se usó para medir el espesor de película mediante la técnica de perfilometría.

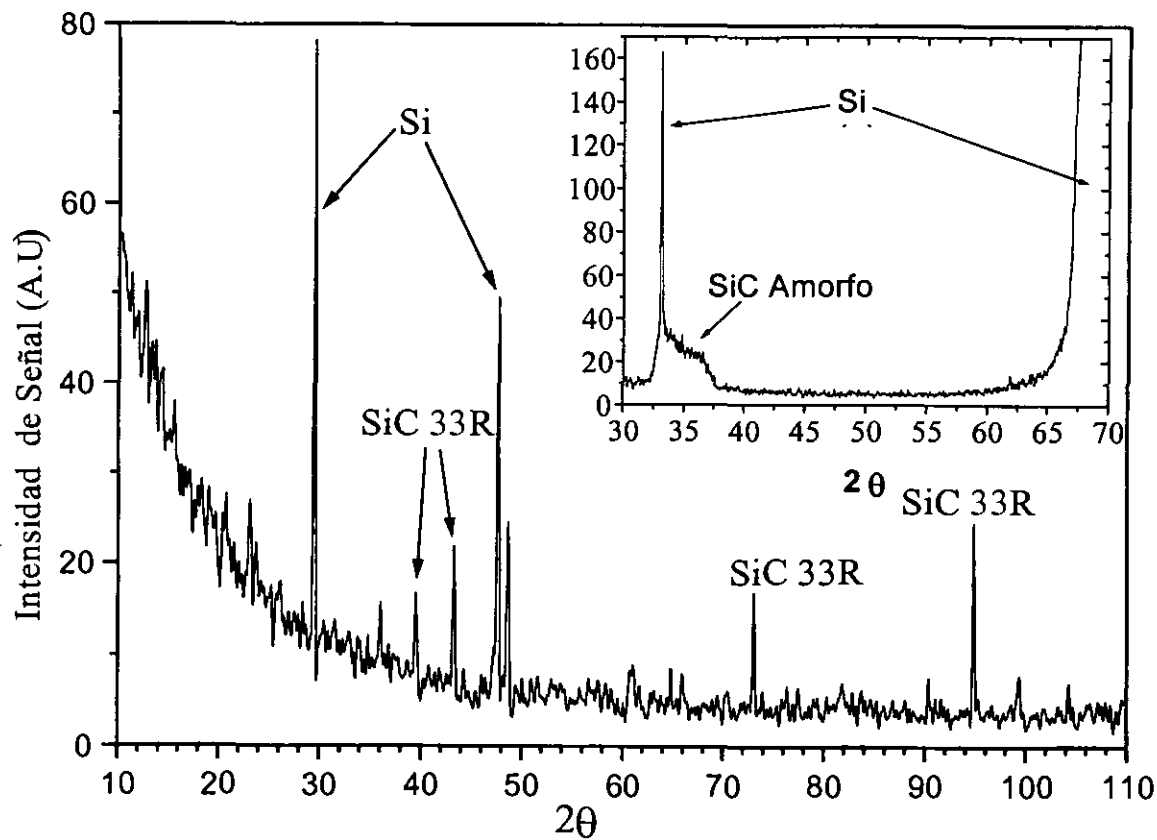


Figura 8.1. Los difractogramas del SiC para a). $\text{Ar}/\text{CH}_4=70/30$, $T_s=800^\circ\text{C}$ y $\text{RF}=200$ wattsy b). $\text{Ar}/\text{CH}_4=70/30$, $T_s=800^\circ\text{C}$ y $\text{RF}=100$ watts.

2 -Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 14-Sep-1998 14:36

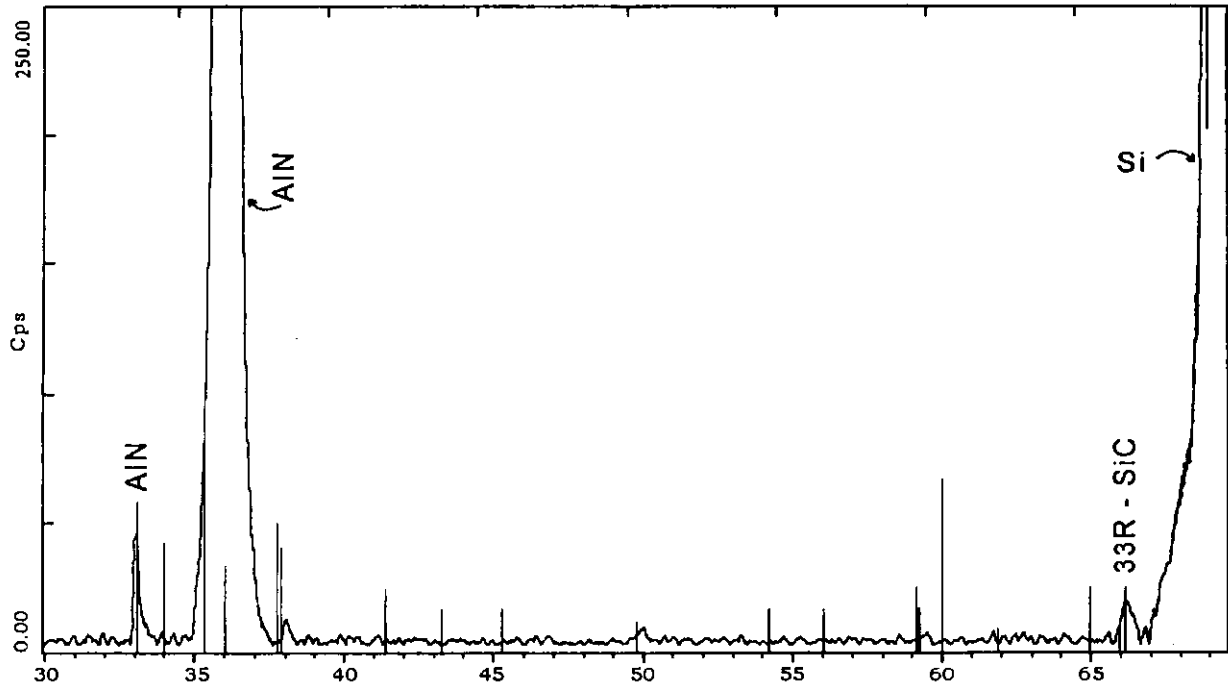


Figura 8.2. El difractograma de SiC sobre el depósito de AlN (SiC/AlN/Si).

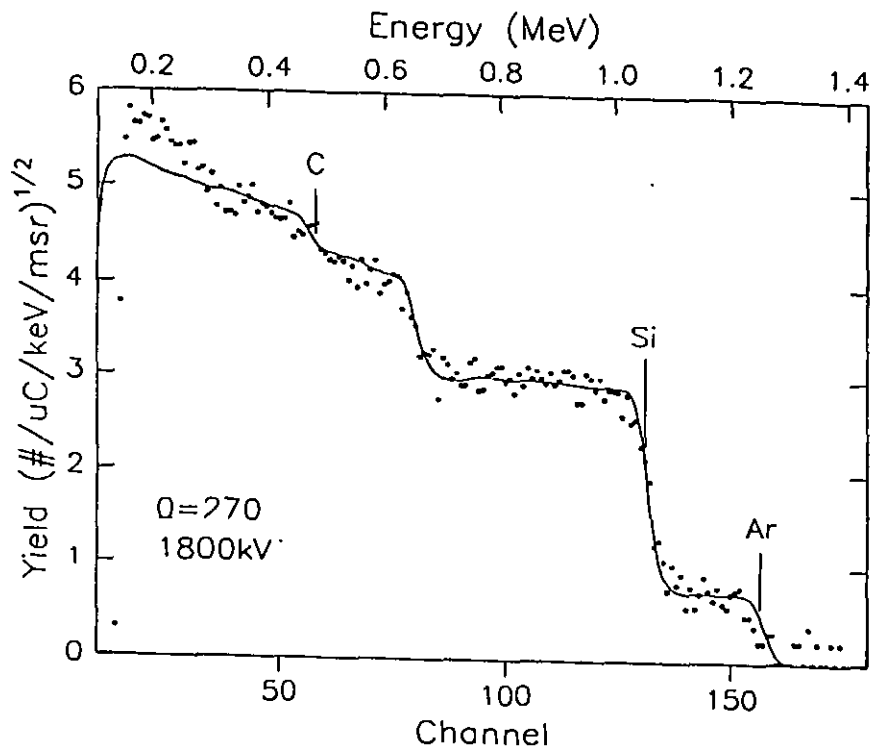


Figura 8.3. El espectro típico para SiC obtenido a partir RBS usando un haz de partículas de alfa.

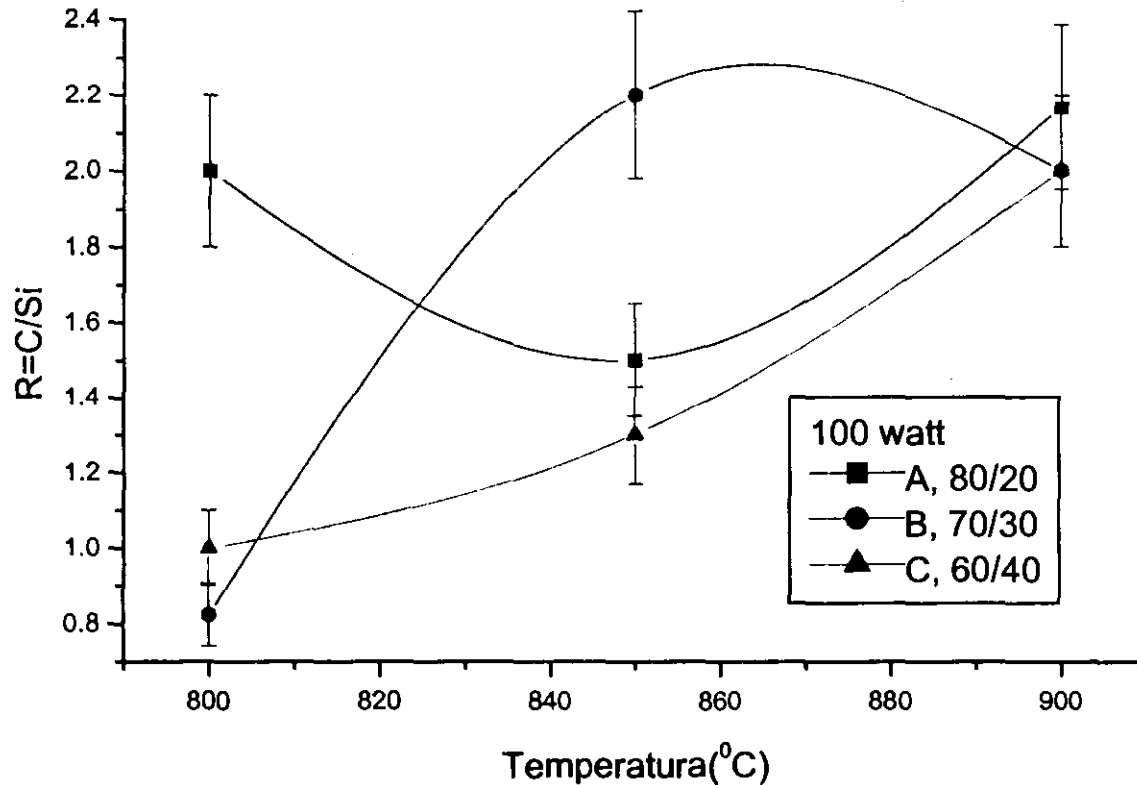


Figura 8.4. La variación R vs T_s para potencia $R_F=100$ watts donde las curvas A, B y C representan $Ar/CH_4=80/20, 70/30$ y $50/50$ respectivamente. Las líneas son una guía visual.

8.3. Resultados

a). El SiC

Según los datos obtenidos por Difracción de Rayos-X estándar, no había picos sobresalientes que indiquen una cristalinidad extensa de las películas delgadas de SiC. Pero usando la técnica de difracción de rayos-X a un ángulo de incidencia rasante se observó que posiblemente existen pequeños cristales hay cristales hexagonales (6H-SiC) y rhomboedrales (3R-SiC). La figura 8.1^a muestra el difractograma del SiC amorfo la cual preparó para una potencia de 200 watts de RF, Ar/CH₄=70/30 y Ts=800°C mientras la figura 8.1b muestra una indicación de la cristalinidad del SiC para una potencia de 100 watts, Ar/CH₄=70/30 y Ts=800°C.

Unas películas de SiC se depositaron en AlN (SiC/AlN/Si). Se observa que hay indicación de la cristalinidad de SiC como se muestra en la figura 8.2.

Un espectro típico obtenido a partir de RBS usando un haz de partículas con energía cinética de algunos MeV, se muestra en la figura (8.3) el cual se usó para calcular la razón de silicio a carbono, R. Así, también se usó esta técnica para detectar impurezas en las películas. En algunas de las películas, se detectaron Ar y oxígeno en cantidades cercanas al 1%. La densidad por unidad de área (gm/cm²) y la composición elemental del SiC han sido obtenidas por medio de la simulación de la parte elástica del espectro. La estimación empírica, por un proceso de prueba y error, demostró que las incertidumbres en la densidad y la composición elemental de las películas son aproximadamente del ±5%.

La figura 8.4 muestra la variación de R=C/Si en relación con la temperatura del sustrato, Ts, a una potencia de RF de 100 watts. Las curvas A, B y C indican esta variación para las composiciones de gases de Ar/CH₄ 80/20, 70/30 y 60/40 respectivamente. La curva A muestra que R casi no varía con la temperatura. Las curvas B y C muestran que R aumenta desde el valor estequiométrico. La figura 8.5 muestra la variación de R contra Ts a una potencia de RF de 200 watts, donde las curvas A y B representan esta variación con una composición fija de Ar/CH₄=80/20 y 70/30 respectivamente. Las curvas A y B muestran que R es casi constante con la temperatura para este potencia del plasma.

Así también se ha calculado la densidad $\rho = a \cdot A / N_0 \cdot t$ (gm/cm³) usando el espesor, t, de las películas medida por perfilometría. La figura 8.6 muestra la variación de la densidad con respecto a la temperatura desde 800°C a 900°C a una potencia de RF=100 watts. Las curvas A, B y C representan esta variación para mezcla de los gases Ar/CH₄ = 80/20, 60/40 y 50/50 respectivamente. De esta figura, se observa que la densidad aumenta para el caso A mientras que para las curvas B y C casi no hay variación en la densidad con la temperatura. La variación de ρ contra Ts se presenta en la figura 8.7 para una potencia de RF de 200 watts. Las curvas A, B, C y D representan las curvas de densidad a las composiciones de Ar/CH₄=80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 respectivamente. Las curvas A, C y D muestran que ρ aumenta con Ts linealmente mientras la curva B muestra que la densidad es constante con el aumento de la temperatura.

La tasa de depósito es un parámetro importante en la preparación de películas delgadas de SiC. La figura 8.8 muestra la variación de la tasa de depósito con el porcentaje del metano

(CH₄). Las curvas A y B representan la variación para una temperatura de 800 y 900°C a 100 watts mientras las curvas C y D representan tasa de depósito para 800 y 900°C a 200 watts de potencia de RF, respectivamente. Se observa que la variación de tasa de depósito con el porcentaje del CH₄ tiene misma tendencia a 100 y 200 watts de potencia de RF y que la tasa para 100 watts es siempre más baja. Las curvas de tasa de depósito muestran varios aspectos importantes de la preparación de películas de SiC por la técnica de espurreo reactivo con magnetrón.

La variación del índice de refracción, n , tiene la misma tendencia en función de T_s para la potencia de RF=100 y 200 watts i.e. n disminuye con la temperatura como se muestra en la figura 8.9. las curvas A y B representan la variación de n contra temperatura para una potencia de 200 watts a las composiciones Ar/CH₄=80/20 y 60/40 respectivamente. Mientras, las curvas C y D representa misma variación para una potencia de 100 watts a las composiciones Ar/CH₄= 80/20 y 70/30 respectivamente. Se observa que el valor óptimo del índice de refracción también se puede obtener a baja potencia del RF ($n=2.6$). La figura (8.10), presenta la dependencia del índice de refracción en función del porcentaje de la concentración de CH₄ a una temperatura fija. La curva A es para una potencia de radio frecuencia (RF) de 100 watts y una temperatura de 850°C mientras que la curva B es para 200 watts y 900°C. La curva A muestra que n se incrementa a medida que se incrementa la concentración de CH₄ mientras que la curva B presenta un comportamiento opuesto.

Los estudios de espectroscopia de FTIR muestran una banda de absorción grande que se observa a 775 cm⁻¹ la cual es debida a la vibración fundamental de la matriz de SiC. La figura 8.10a muestra el espectro de absorbancia de a-SiC para una potencia de RF de 100 watts, Ar/CH₄=30/70 y una temperatura de 850°C y la figura 8.11b muestra el espectro de absorbancia para potencia de RF de 200 watts bajo las mismas condiciones. Para películas estequiométricas (a baja potencia), la banda de absorción es más fuerte y menos ancha. La posición de la banda de absorción varía cuando los parámetros de depósito cambian como se muestra en la figura 8.11. La banda de absorción a baja potencia (100 watts) es más angosta que a alta potencia (200 watts).

Estudios de XPS de películas delgadas de SiC depositadas cambiando los parámetros de deposito se efectuaron para determinar los estados químicos de capas exteriores e interiores de las películas. La figura 8.12(a, b, c, d) representa los espectros de C_{1s}, Si_{2p}, Ar_{2p} y O_{1s} respectivamente. La presencia de cada elemento y los enlaces químicos sobre la superficie (las curvas A) y la profundidad adentro del material (las curvas B) se han separado en cada espectro.

Aquí, los espectros de Ar_{2p} y O_{1s} muestran que hay una capa de óxido sobre la superficie de la película y el Ar solamente está presente dentro del volumen del material. El doblete en Ar muestra que el Ar está presente en dos ambientes en el material. Este puede ser debido a la forma atómica y también como una forma de enlace Vander Waal entre dos átomos del Ar. Se observa también que en el volumen del material, hay poco oxígeno.

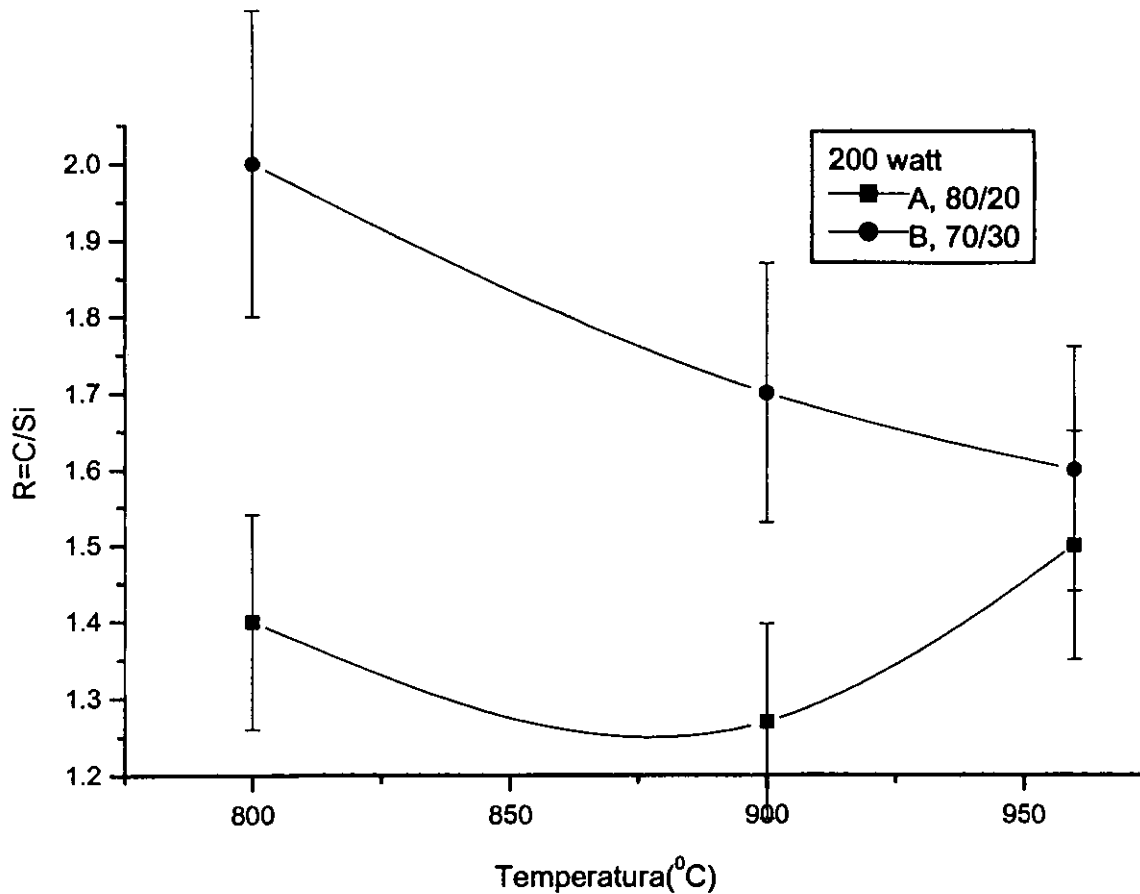


Figura 8.5. La variación de R vs T_s para potencia $R_F=200$ watts. Las curvas A y B representan $Ar/CH_4=80/20$ y $70/30$ respectivamente.

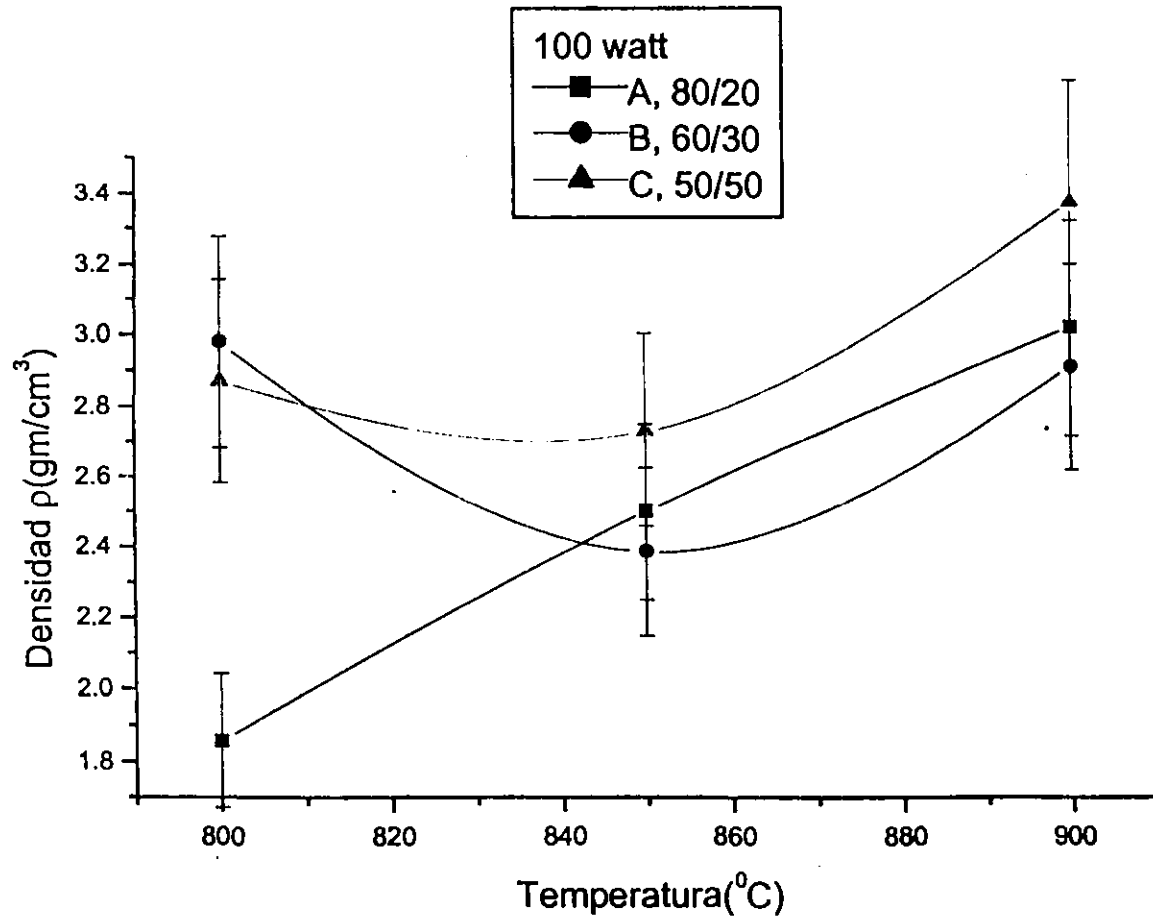


Figura 8.6. La variación de ρ vs T_s a potencia de RF=100 watts. Las curvas A, B y C muestran Ar/CH₄=80/20, 60/40 y 50/50 respectivamente.

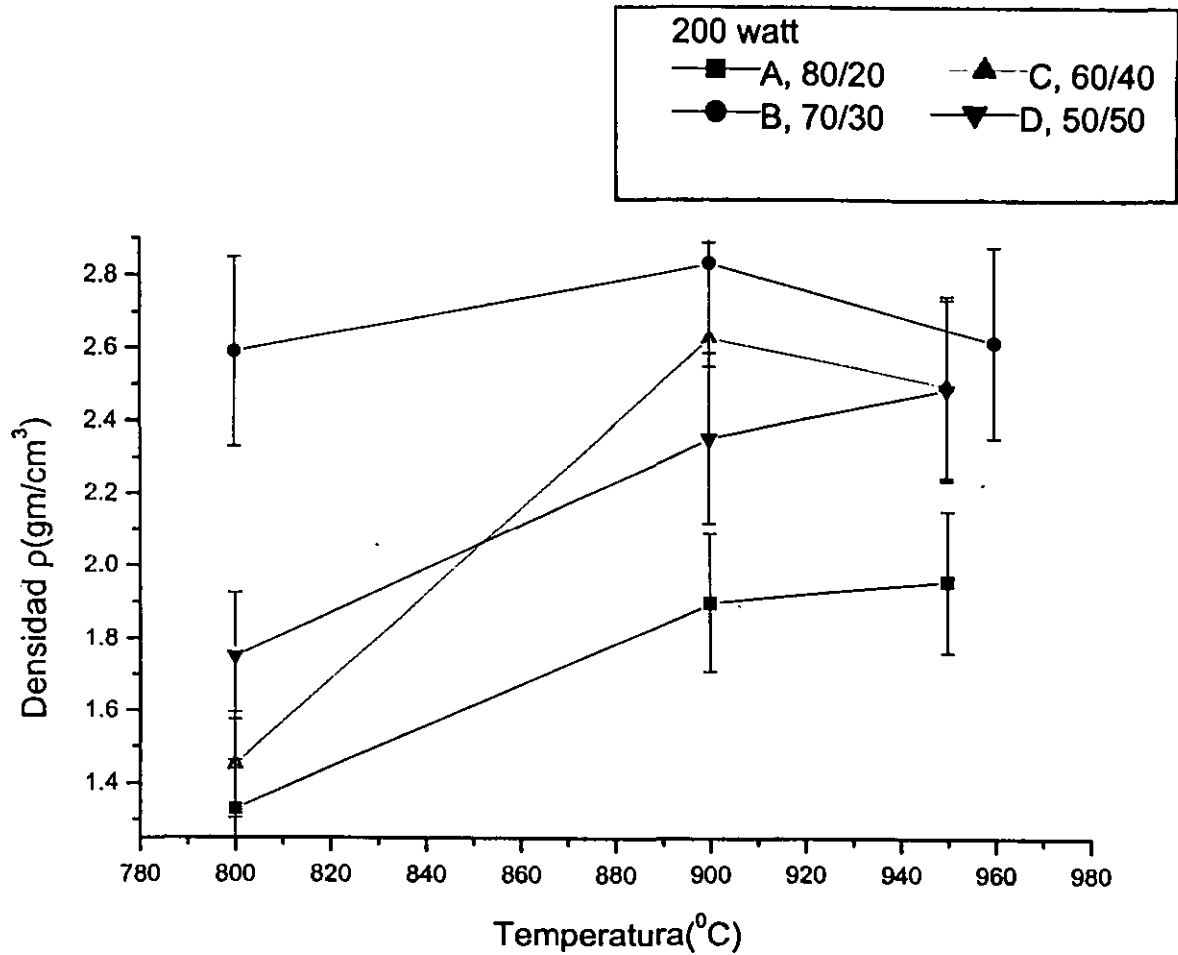


Figura 8.7. La densidad ρ vs T_s a potencia RF=200 watts. Las curvas A, B y C representan $Ar/CH_4=80/20, 70/30, 60/40$ and $50/50$ respectivamente.

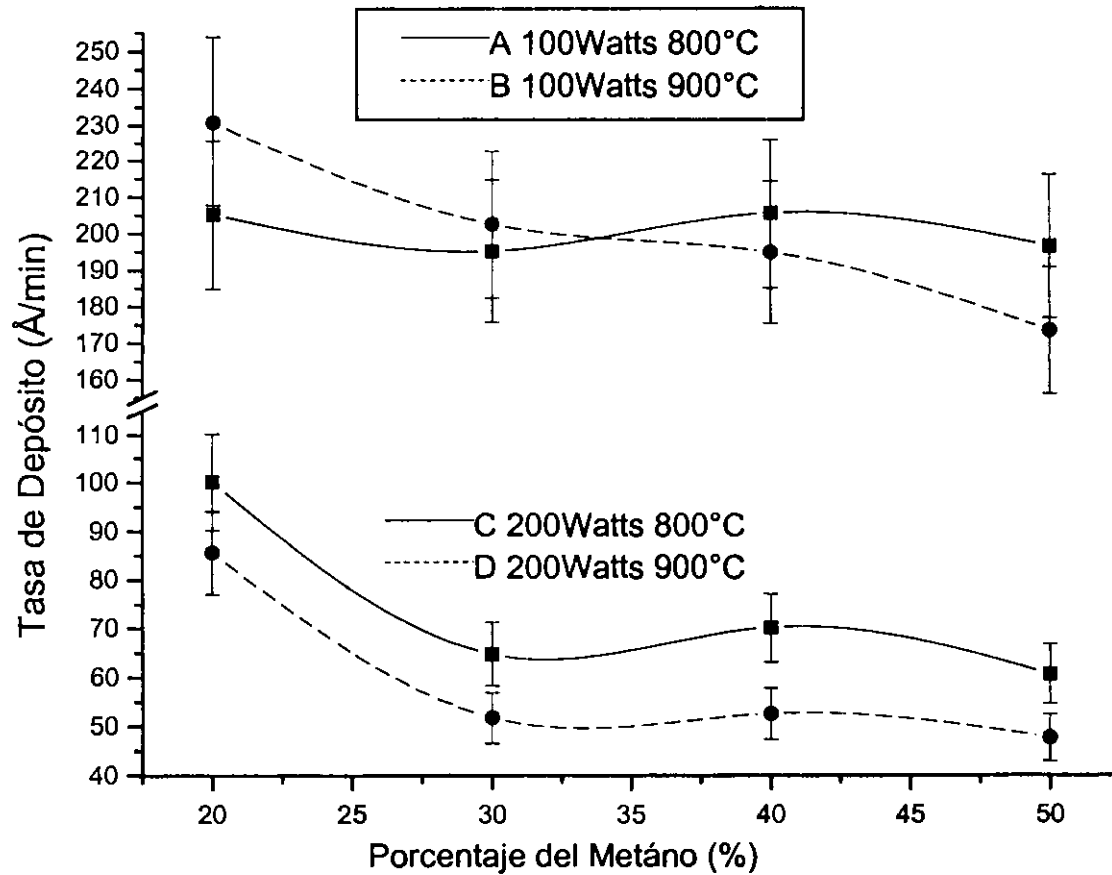


Figura 8.8. La variación de tasa de depósito con el porcentaje del metano en la mezcla de los gases (%) para 100 watts y 200 watts de la potencia.

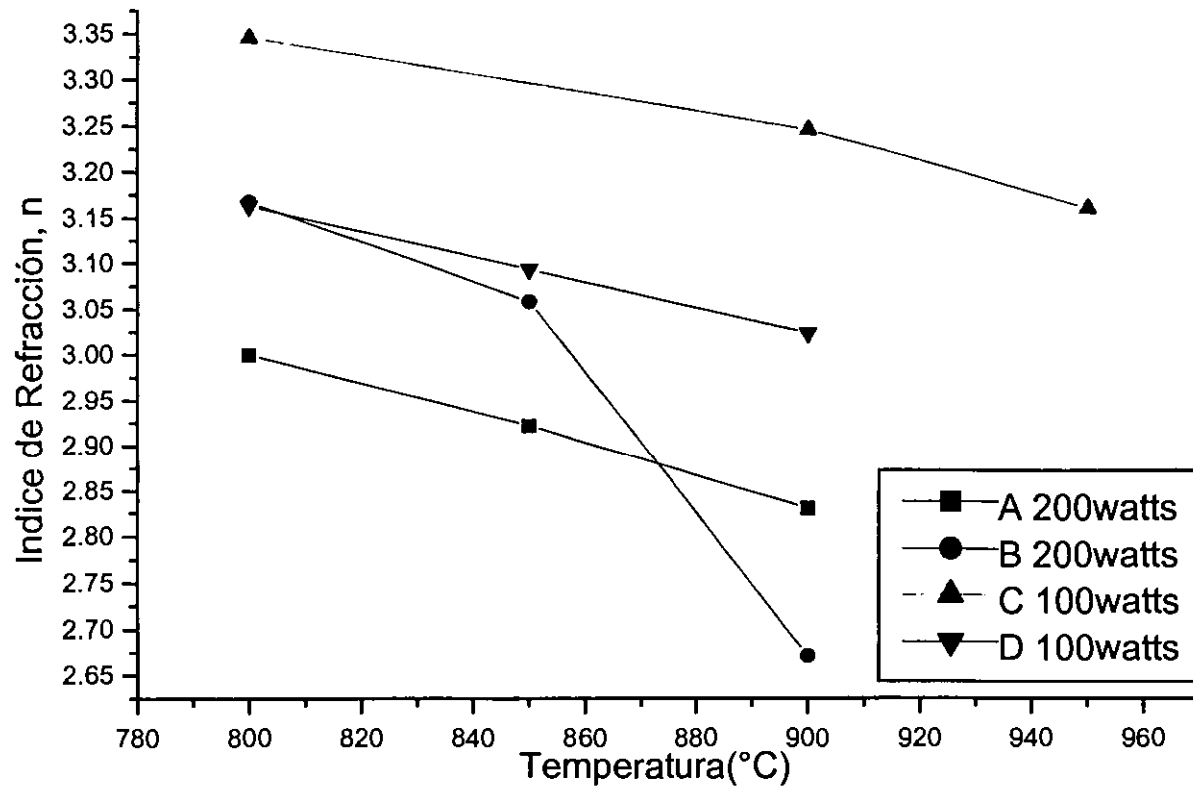


Figura 8.9. La variación de índice de refracción con la temperatura. Las curvas A y B representan la variación de n a las composiciones $\text{Ar}/\text{CH}_4=80/20$ y $60/40$ para una potencia de RF de 200 watts, mientras, C y D a las composiciones $80/20$ y $70/30$ para una potencia de 100 watts respectivamente.

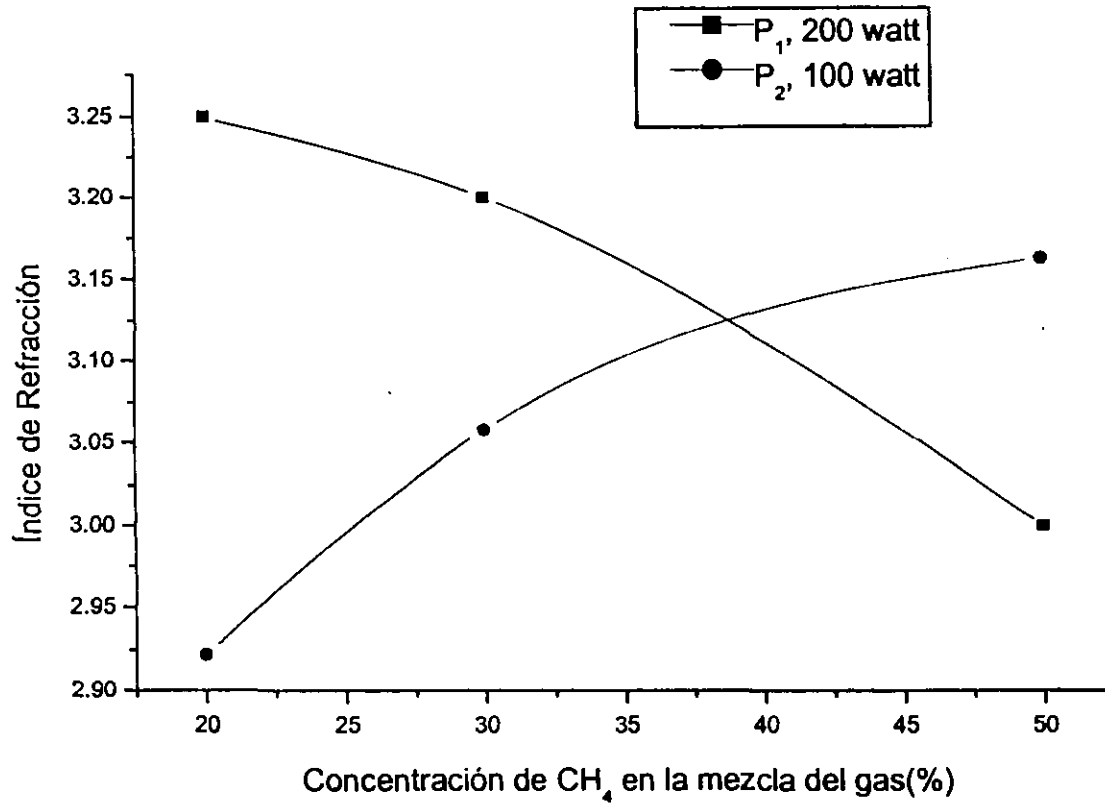


Figura 8.10. La variación del índice de refracción, n , vs concentración CH₄ en la mezcla del gas.

Según el espectro de C_{1s} , el pico principal se centra en 283.5 eV que es típicamente debido al enlace C-Si. El otro pico a la energía de enlace de 285.0 eV es de C-C [229]. Sobre la superficie, el C está presente en dos de formas, enlaces C-Si y C-C. Pero el enlace C-C es predominante sobre la superficie de la película.

El espectro de Si_{2p} , muestra que tiene también dos componentes, una se centra en la energía de enlace de 100.04 eV que se debe a Si-C. El otro aparece en 102.5 eV [228] y se debe a los enlaces Si-O. Este es dominante sobre la superficie lo cual es confirmado también por espectro de O_{1s} . Puede concluirse que sobre la superficie, el oxígeno tiene enlaces principalmente con Si formando Si-O. Los enlaces $Si-O_2$ están presentes también en la superficie pero en una cantidad muy pequeña. De espectro exponencial usando origen 5.0, hice una deconvolución de los picos Si_{2p} y C_{1s} lo cual indica que estos están conformados de dos componentes centrados en 100 eV y 102.5 eV y 283.5 eV y 285.0 eV para Si y C respectivamente. De la área de estos dos componentes, en forma de Gaussian, se cálculo los cocientes Si-O/Si-C y C-C/C-Si.

La figura 8.13 muestra la variación de la proporción de Si-O/Si-C y C-C/C-Si con la temperatura del sustrato. Se observa que la variación de estas dos proporciones es muy similar. Además, se observa que a temperaturas más bajas, el número de enlaces de Si-C aumenta. Se observa también que cuando la temperatura del sustrato aumenta hay más oxígeno sobre la superficie de la película y también los enlaces C-C aumentan con el incremento de la temperatura del sustrato. Probablemente, la formación de la componente grafitica (número de enlaces C-C) está relacionada con la inclusión del oxígeno.

La figura 8.14 muestra la variación de la proporción de Si-O/Si-C con el porcentaje de CH_4 a la Potencia RF de 100 watts (curva A) y 200 watts (curva B). Mientras la figura 8.15 presenta la variación C-C/Si-C con el porcentaje de CH_4 para la Potencia de RF de 100 watts (curva A) y 200 watts (curva B). Para el caso de 100 watts de potencia RF para la figura 8.14 es muy disperso y es difícil obtener información útil.

En general, se observa que para concentraciones altas de CH_4 , existe más fase grafitica en la película. Para $CH_4 \leq 40\%$, hay poca evidencia de enlaces C-C y Si-O. Se observa que el valor óptimo para concentraciones de CH_4 es 30% para minimizar la formación de grafito o carbono amorfo y óxido de silicio.

Se observa también que para la potencia RF más alta, la fase grafitica es mínima en la película la cual muestra que el uso de un plasma energético promueve la reacción entre C y Si.

Discusión

Los estudios sobre la preparación de películas delgadas de a-SiC se muestran varios aspectos importantes y interesantes para la tecnología de los semiconductores. Se observa que la tasa de depósito y las propiedades de las películas dependen mucho de la potencia de RF y la concentración de CH_4 . Se pueden elegir las condiciones de descarga gaseosa de tal manera que ocurra una descomposición intensa de moléculas de CH_4 en el plasma con magnetron [60].

A. Shathymoothy y otros [230], R. Dutta y otros [231] y Demichels y otros [232] reportaron que la banda fundamental de absorción para SiC se observa a 800 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y 750 cm^{-1} respectivamente. Nuestros resultados muestran que la banda de absorción es angosta para películas de buena calidad (a baja potencia de RF) a 773 cm^{-1} la cual se atribuye a las vibraciones fundamentales de estiramiento de Si-C. Este valor de banda de absorción es en buen acuerdo con M. Le Contellec [231]. Pero cuando la potencia de RF aumenta, la banda de absorción fundamental aparece más ancha y se traslada a valores más altos indicando la presencia de los esfuerzos residuales en las películas.

Nuestros resultados muestran que la densidad de SiC es menor en alta potencia para todas las temperaturas y concentración de CH_4 . Pero a baja potencia, la densidad de volumen obtenida de SiC es 3.22 gm/cm^3 la cual está en buen acuerdo con la densidad de volumen de bulto [227].

Las curvas de tasa de depósito muestran varios aspectos importantes de la preparación de películas de SiC por la técnica de espurreo reactivo con magnetrón. Se observa que la tasa de depósito es mucho mayor para alta potencia y menor para baja potencia pero la tendencia de la variación de tasa de depósito es semejante para ambas potencias de RF. Es conocido que la tasa de depósito total T_D se puede definir como:

$$T_D = T_{\text{Arribo de Si}} + T_{\text{Arribo de CH}_x} - T_{\text{Ataque por H atómico}}$$

El primer término es proporcionalmente directo a la potencia del plasma. El segundo término, la producción de CH_x también es proporcional a la potencia del plasma pero se satura después de cierto punto de potencia mientras el tercer término se depende de la temperatura ($T_{\text{Ataque}} \propto \exp[E/kT]$).

De la gráfica 8.8, se observa que la primera parte de la variación de tasa de depósito (% de $\text{CH}_4 = 20-30$) es debido al ataque por H atómico. Después de 30 % del metano, la tasa de depósito es constante.

La tasa de depósito es alta para potencia alta de RF (ver la figura 8.8). Se observa que para baja tasa de depósito, la densidad de SiC es alta lo cual está en buen acuerdo con el valor de volumen de la densidad de SiC (3.2 gm/cm^3) [233]. Además, películas estequiométricas se puede obtener para bajas potencias. Lo obtenido por FTIR también confirma estos resultados. Se observa que para baja potencia la banda de absorción es más fuerte y menos ancha y que no hay impurezas del tipo C-H o CH_x ($x \leq 3$).

Los estudios de XPS muestran diversos resultados interesantes sobre enlaces y estados químicos de capas exteriores e interiores de las películas. De estos resultados se observa una dependencia de las condiciones de depósitos con las propiedades de las películas.

Los resultados de XPS muestran que las capas superiores de los depósitos tienen oxígeno el cual tiene una reacción dominante con el Si que forma Si-O y también un pequeño número de enlaces Si-O₂. Pero el oxígeno es poco desde en las capas interiores de las películas mientras que para Ar, la situación es opuesta, es decir, el Ar está presente en las capas interiores de las películas pero es poco en la superficie de las películas lo cual confirma los

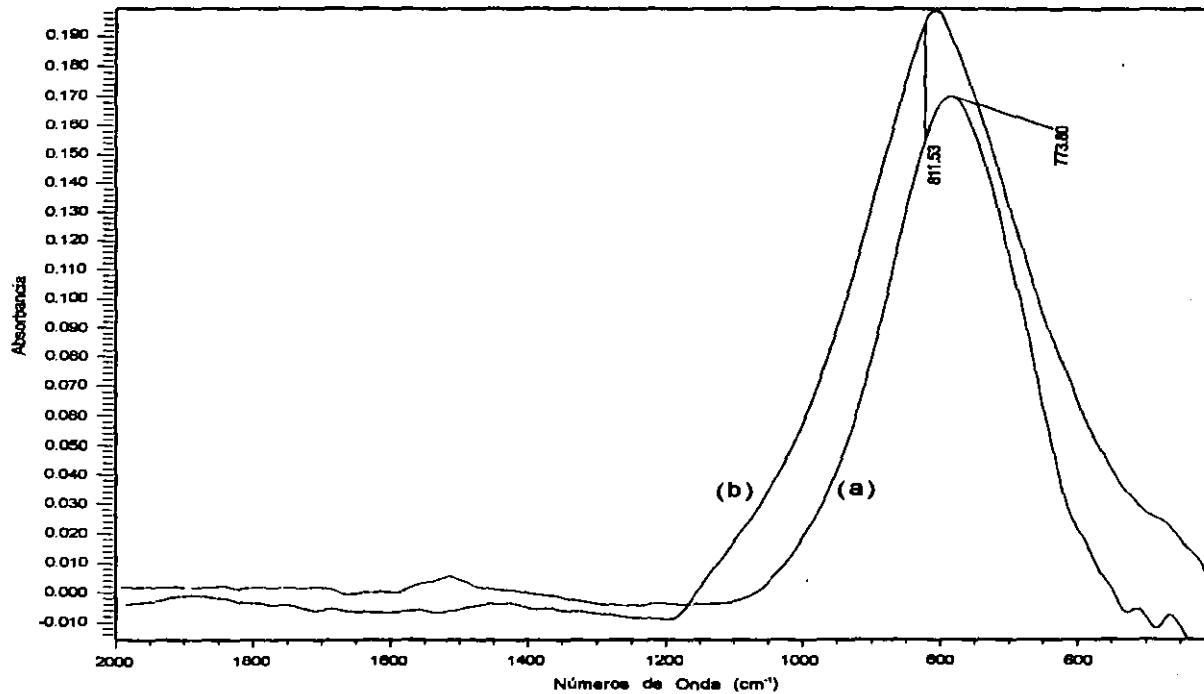


Figura 8.11. Los espectros de absorbancia de FTIR de SiC para a). $Ar/CH_4=70/30$, $T_s=800^\circ C$ y la potencia de RF=100 watts y b). $Ar/CH_4=70/30$, $T_s=850^\circ C$ y la potencia de RF=200 watts.

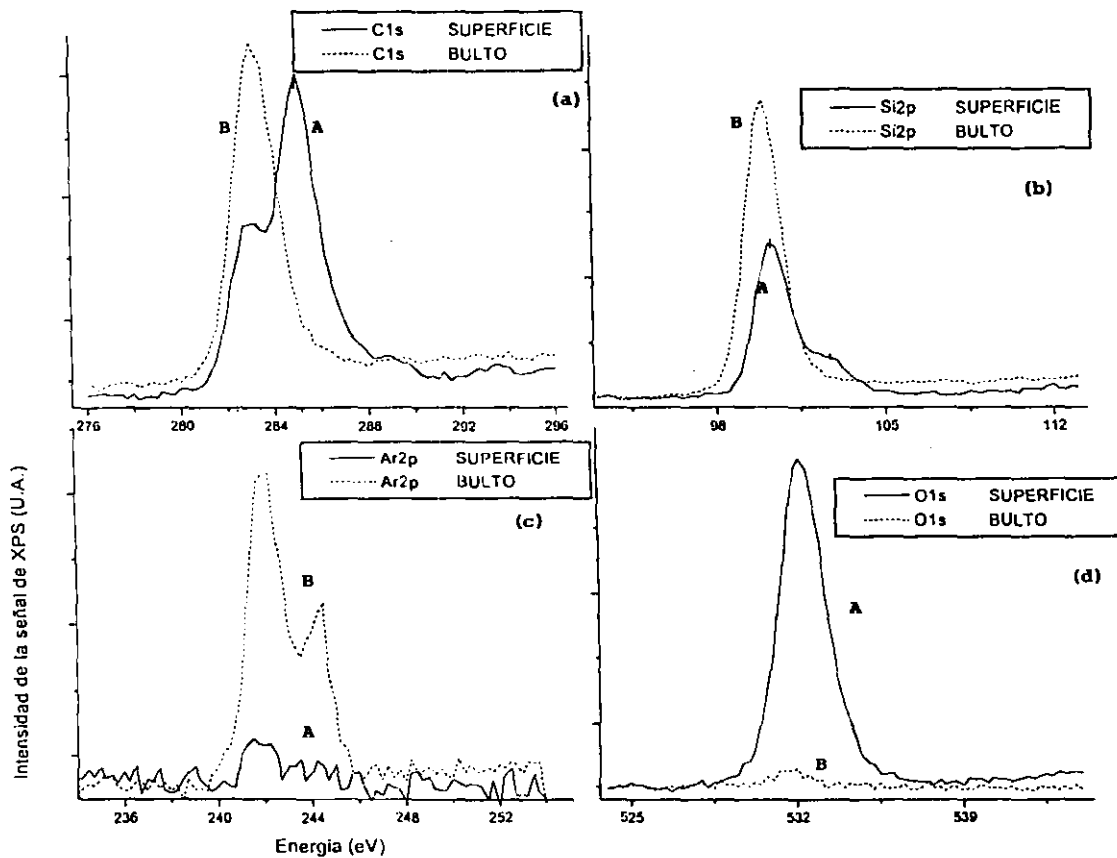


Figura 8.12. Los espectros a, b, c y d representan a C_{1s} , Si_{2p} , Ar_{2p} y O_{1s} respectivamente. Las curvas A y B en cada espectro se distingue por la presencia cada elemento y los enlaces químicos sobre la superficie y la profundidad adentro del material.

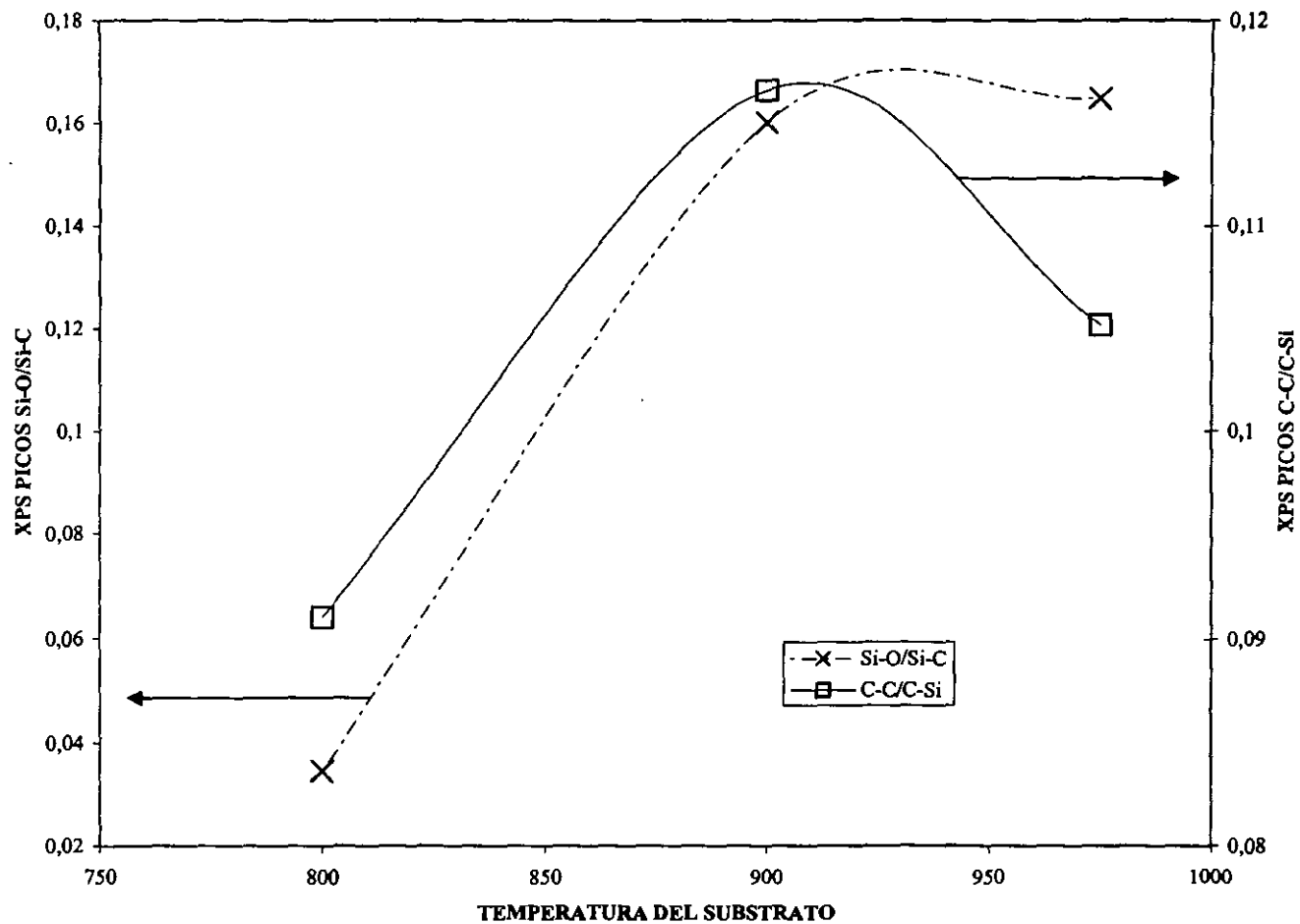


Figura 8.13. La variación de Si-O/Si-C y C-C/Si-C contra la temperatura del sustrato.

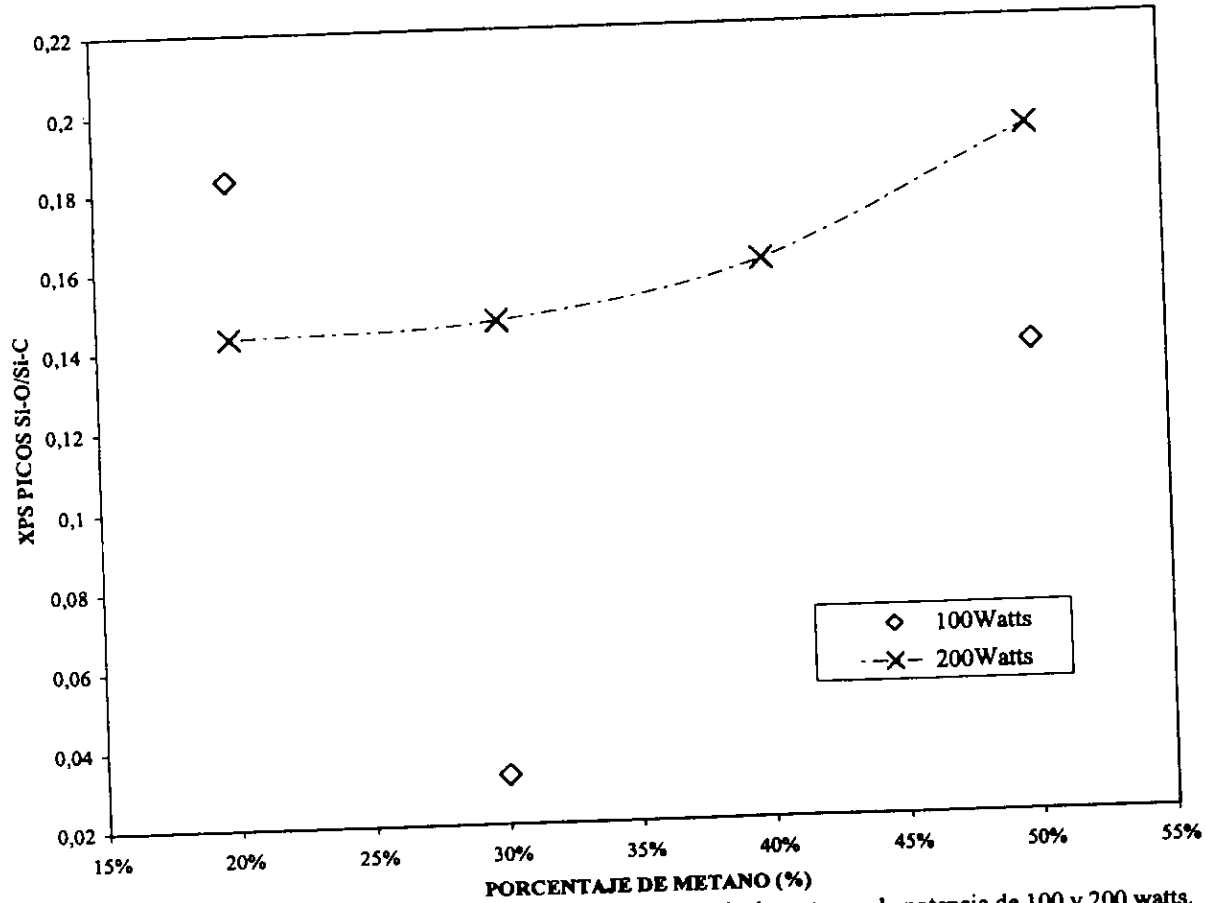


Figura 8.14. La variación de Si-O/Si-C contra porcentaje de metano a la potencia de 100 y 200 watts.

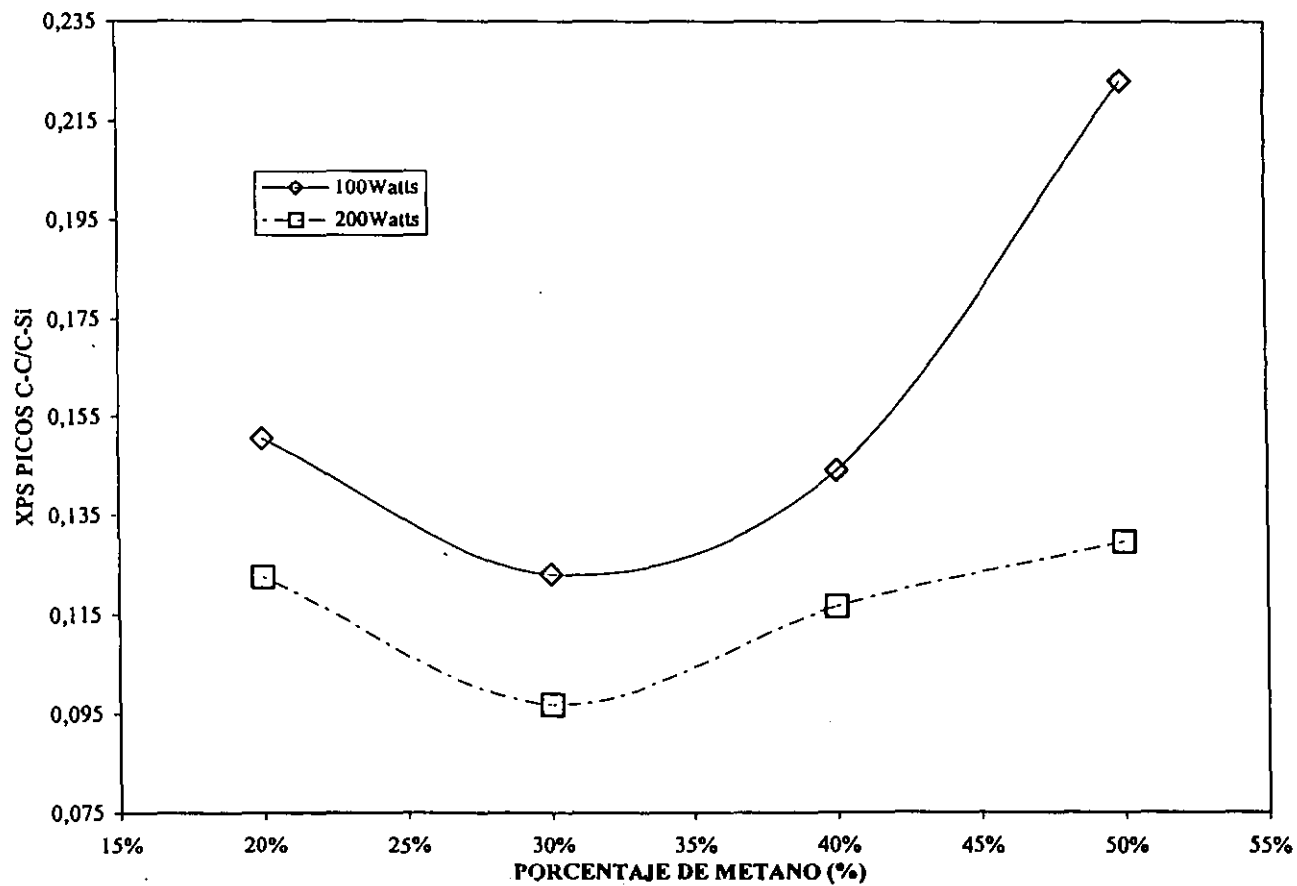


Figura 8.15. La variación de C-C/Si-C contra el porcentaje del metano a la potencia de 100 y 200 watts.

resultados RBS sobre la presencia de Ar en el material. Además, cuando la temperatura del sustrato es más alta, la reacción con oxígeno es máxima sobre la superficie de la película después del depósito, debido a que los enlaces sueltos como Si-O, Si-O₂, etc. se incrementan sobre la película. De la intensidad de los picos, se observa también que estos enlaces disminuyen desde lo profundo de la superficie mientras el contenido de SiC aumenta.

Los valores de las energías de enlaces se calcularon para diferentes enlaces, es decir, Si-C, C-C, Si-O, Si-O₂. La presencia de CH₄ en la mezcla de gases juega también un papel importante en la disminución de la fase grafitica (es decir enlaces C-C) en la película. De las figuras 8.14 y 8.15 se observa claramente que cuando la concentración de CH₄ aumenta, la fase grafitica en el depósito aumenta y disminuye para menor concentración de CH₄. Se nota también que en la presencia del plasma energético (Potencia RF igual a 200 watts), la proporción de la fase grafitica disminuye mientras la reacción entre Si y C mejora para formar SiC.

b). El AlN

La figura 8.16a muestra el difractograma para N₂/Ar=30/70, T_s=400°C y I=0.2 Amp. Se observa que la orientación (0002) (2θ=36.14) [234] es significativamente grande con una orientación preferencial (1000) (2θ=33.1) mientras la figura 8.16b muestra el difractograma para N₂/Ar=40/60, T_s=500°C y I=0.45 Amperes en la cual la orientación (1000) se disminuye fuertemente en relación a la orientación (0002). El eje-c de la estructura hexagonal es perpendicular al sustrato para la orientación (0002) y para la (1000), el eje-c de la estructura hexagonal es paralelo al sustrato.

Cuando cambiamos las condiciones de depósito, observamos también una orientación preferencial (1000) la cual se puede controlar con los parámetros de depósito. La figura 8.17 muestra los difractogramas para N₂/Ar= 60/40 y temperaturas a 600°C y 250°C. Para la temperatura 250°C, la orientación (0002) es dominante pero la orientación (1000) es también grande. Pero para T_s=600°C, hay un cambio interesante donde la orientación (1000) es dominante y la orientación (0002) disminuye. Se observa que la temperatura del sustrato juega un papel muy importante para controlar la orientación preferencial de los cristallitos.

La figura 8.18, muestra los difractogramas para diferentes composiciones N₂/Ar=30/70, 40/60 y 70/30 manteniendo fijos valores de la temperatura a 400°C, corriente = 0.2 Amperes y presión = 6 mTorr. Se observa que para N₂/Ar=40/60 se puede obtener las películas de una orientación (0002).

La potencia del plasma ha sido variada en la región de 0.2-0.50 Amp. La figura 8.19 muestra la variación de FWHM (2θ=36.14) con la corriente a una temperatura de 500°C y una composición de los gases de N₂/Ar= 40/60. Se observa que FWHM disminuye con la corriente hasta I= 0.45 Amperes y después aumenta. El valor óptimo de la corriente es 0.45 Amperes donde se observa el valor mínimo de FWHM.

La figura 9.20, muestra la variación de FWHM con la composición de Ar/N₂ a una temperatura de T_s = 400°C. Se observa que Ar/N₂=60/40 es la composición óptima de los

gases para obtener el valor mínimo de FWHM la cual es proporcional inverso del tamaño de los granos.

Se utilizó la técnica de análisis de haces iónicos, IBA para obtener la composición elemental de AlN. El espectro típico para AlN obtenido a partir de RBS se muestra en la figura 8.21 el cual se usó para calcular la razón de aluminio a nitrógeno. La figura 8.22 presenta los resultados de la composición elemental de AlN en función de la proporción de los gases a una temperatura de 400°C. Se observa que se pueden obtener películas estequiométricas para una concentración menos de 50% de N₂.

Las películas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido que muestra que la morfología depende de los parámetros de depósito. La figura 8.23a presenta la vista lateral de la película a temperatura de sustrato de 400°C y N₂/Ar=40/60, I=0.25 mientras 8.23b presenta vista lateral a Ts=500, N₂/Ar=40/60, I=0.45. Se observa que la estructura columnar disminuye con el incremento de la potencia del plasma.

La fig. 8.24 muestra el espectro de absorbancia de FTIR de AlN. La banda de absorción se observa a 675 cm⁻¹. También se observa que esta banda de absorción es la más fuerte y menos ancha para los condiciones óptimas de depósito. J. H. Edgar y otros [235] reportaron que la banda de absorción fundamental de AlN se observa a 690- 698 cm⁻¹ y depende de los parámetros de depósitos. Pero, G. Hank y otros [236] reportaron que la absorción característica de AlN se observa a 666.7 cm⁻¹. Nuestros resultados muestran que el cambio en la posición de absorción es por la esfuerzo residual que presenta en las películas como observo Windischmann [237].

Discusión

Después de determinar las condiciones óptimas de depósito para obtener un material de buena calidad se ha observado que la orientación preferencial de los granos y el tamaño de los granos se pueden controlar con los parámetros de depósito. Las películas son policristalinas hexagonales con la estructura de los granos finos

Los análisis mediante difracción con rayos-X muestran que las películas son policristalinas de alta orientación preferencial de AlN. Los picos que se detectaron corresponden a orientaciones preferenciales de los planos (1000) y (0002) orientados con el eje-c de la estructura hexagonal paralelo o perpendicular al sustrato respectivamente. Se observa que las orientaciones preferenciales (1000) y (0002) se pueden controlarse con la temperatura de sustrato y la composición de nitrógeno.

Harper y otros [238] mostraron que la orientación preferencial del eje-c se puede obtener con E(N₂⁺)=100-200 eV mientras el eje-c cambia en el plano de película para E(N₂⁺)>400 eV. A. R Navarro y otros demostraron resultados similares y que las películas orientadas en planos (1011) y (0002) se pueden preparar en sustratos amorfos. Nuestros resultados muestran que la temperatura y la concentración de N₂ juegan un papel muy importante para controlar la orientación preferencial de los granos. Se observa que la orientación (1000) aumenta y la orientación (0002) disminuye con el aumento de la temperatura. Se observa también que la corriente del plasma es importante para obtener películas altamente orientadas en la dirección (0002), lo cual es favorable para aplicaciones de piezoelectrónicos de AlN porque presenta piezoelectricidad en la orientación (0002). Se espera que el

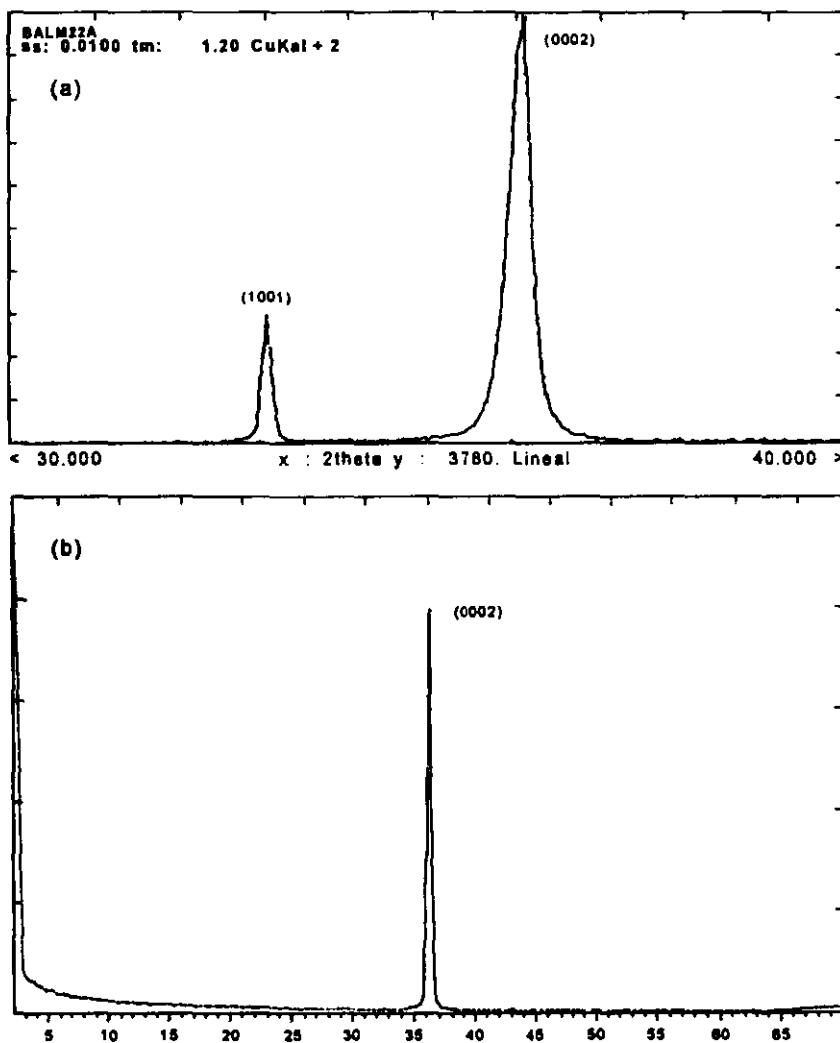


Figura 8.16. Los difractogramas del AlN para a). $N_2/Ar=30/70$, $T_s=400^\circ C$ y $I=0.2$ Amperes y b). $N_2/Ar=40/60$, $T_s=500^\circ C$ y $I=0.45$ Amperes.

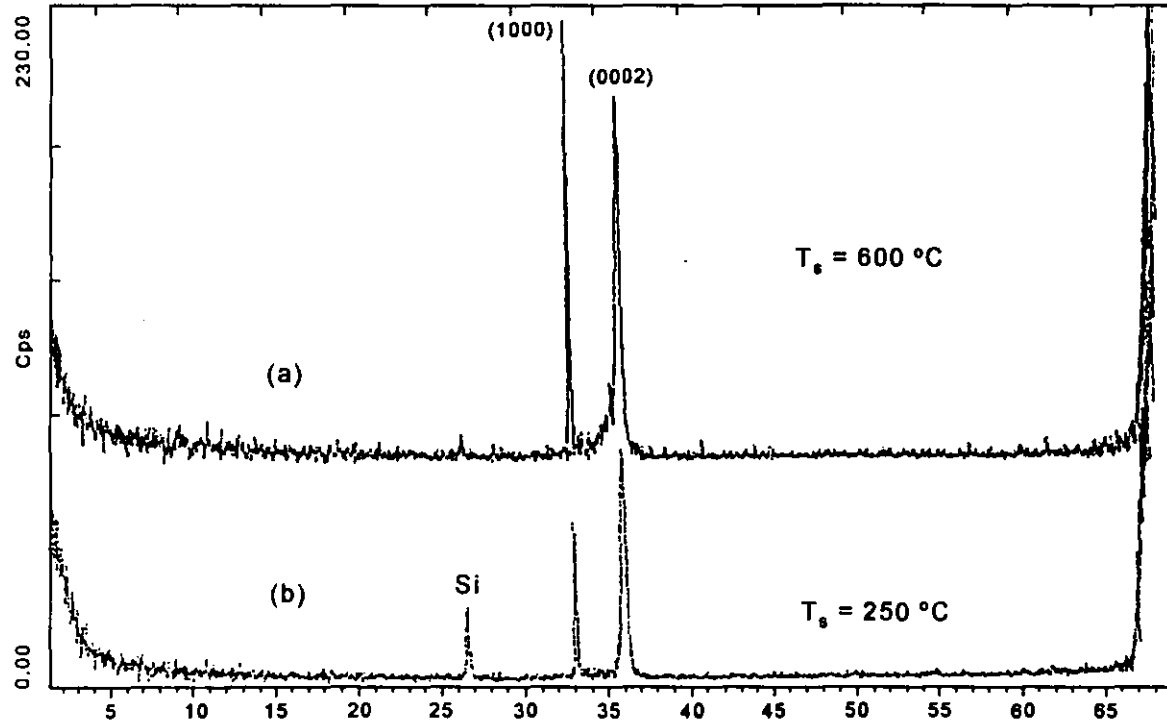


Figura 8.17. Los difractogramas del AlN para a). $\text{N}_2/\text{Ar}=60/40$, $T_s=600^\circ\text{C}$ y $I=0.2$ Amperes y b). $\text{N}_2/\text{Ar}=30/70$, $T_s=400^\circ\text{C}$ y $I=0.2$ Amperes.

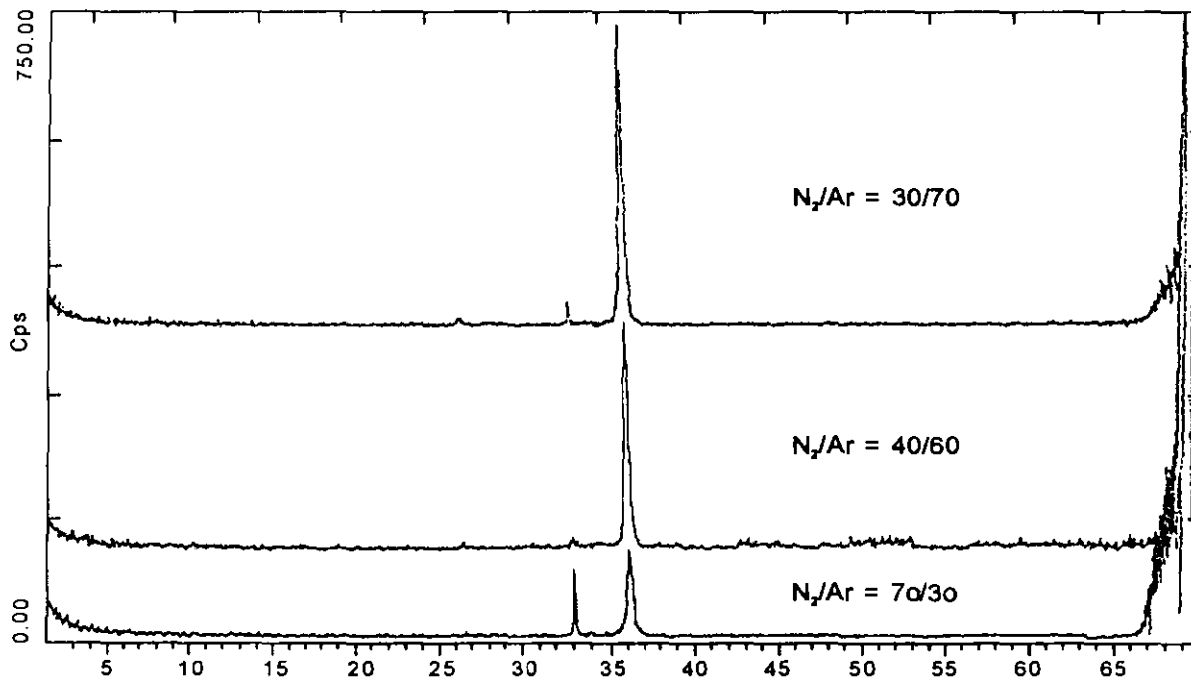


Figura 8.18. Los difractogramas de AlN para composiciones $N_2/Ar=30/70$, $40/60$ y $70/30$ manteniendo fijos valores de $T_s=400^\circ C$ y $I=0.2$ Amperes.

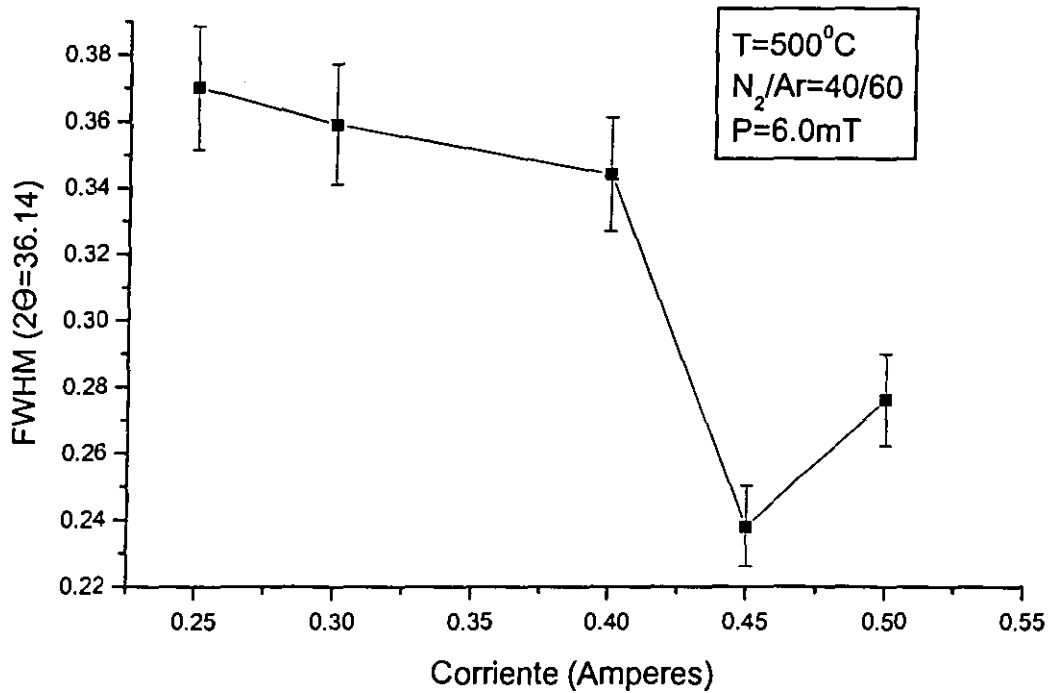


Figura 8.19 La variación de FWHM con corriente a $T=500^{\circ}\text{C}$, $\text{N}_2/\text{Ar}=40/60$ y $P=6.0\text{ mT}$.

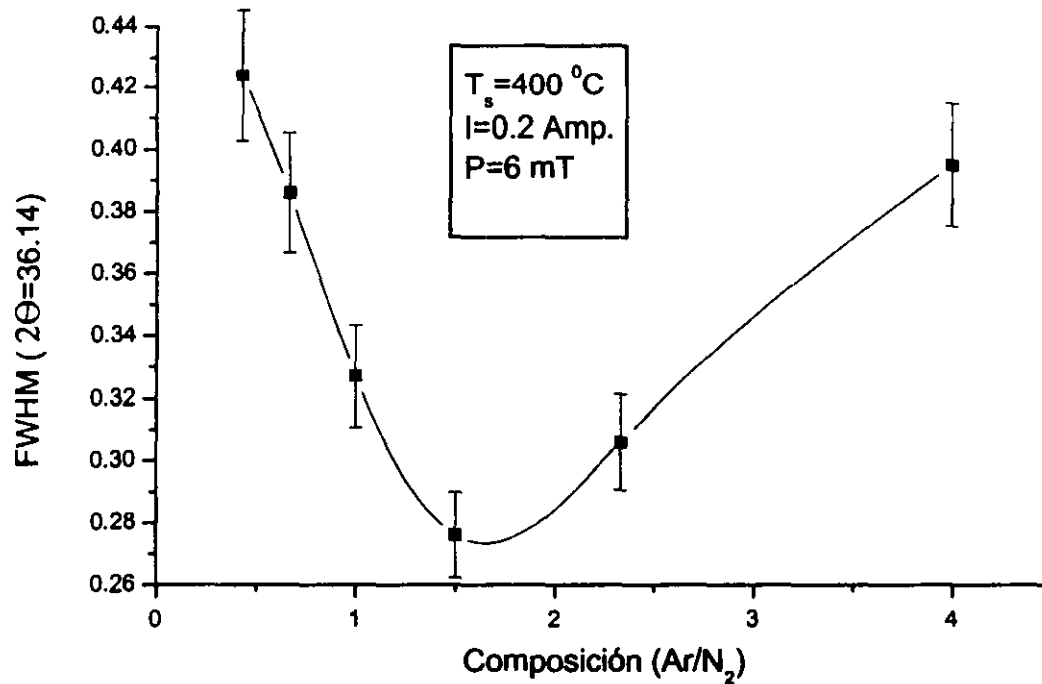


Figura 8.20. La variación de FWHM con la composición de los gases a $T_s=400^\circ\text{C}$, $I=0.2$ y $P=6.0$ mT.

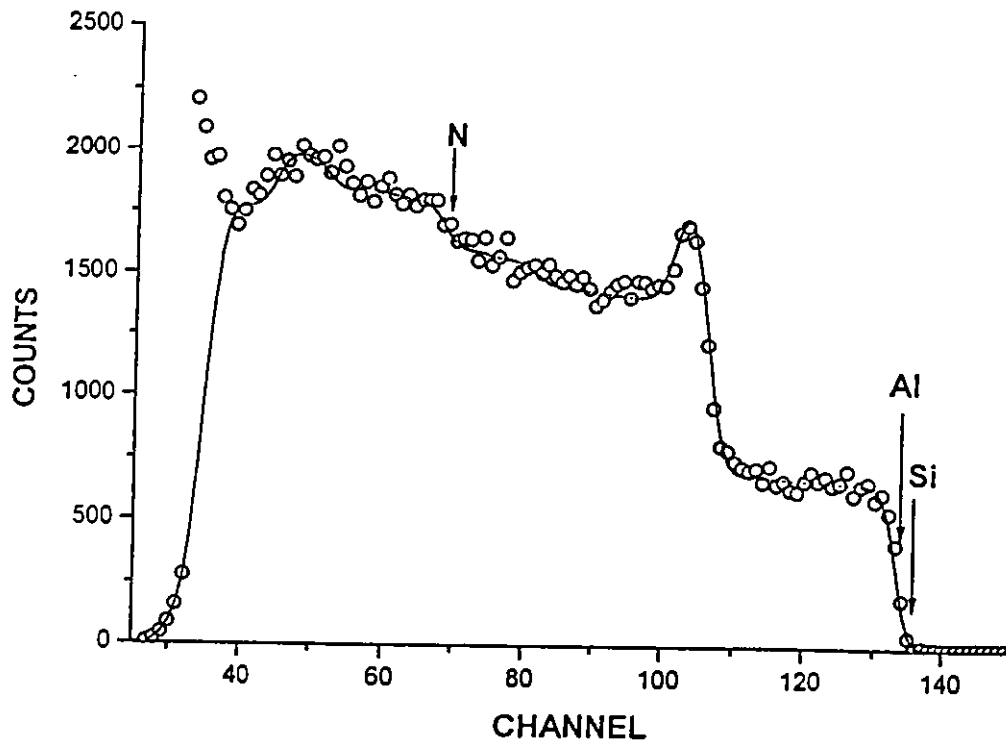


Figura 8.21. El espectro típico para AlN obtenido a partir RBS usando un haz de partículas de alfa.

bombardeo de los radicales N_2^+ que se reflejan desde la superficie del blanco hacia el sustrato son responsables de la orientación de los granos [238].

Se observa también que la potencia del plasma es muy importante para aumentar el tamaño de los granos. Las películas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido la cual muestra que la morfología depende de los parámetros de depósito. Además, mediante una vista lateral de las películas, se observa que la estructura columnar disminuye con el incremento de la potencia del plasma.

El análisis de RBS muestra que podemos preparar películas estequiométricas con una composición de nitrógeno menor al 50%. En nuestros estudios, se observa que $N_2/Ar=30/70$ es el valor óptimo para obtener películas estequiométricas. El bombardeo de las especies del nitrógeno en el sustrato y en la superficie del blanco es muy importante para obtener depósitos de buena calidad. Hay varios reportes sobre el efecto del bombardeo de las especies energéticas de partículas cargadas y neutras [] de gas reactivo ó de espurreo en el sustrato, generado en el plasma y en el blanco y observaron que cuando la corriente del plasma se aumenta el voltaje del plasma se aumenta por consecuencia el bombardeo de las especies energéticas aumenta.

En este trabajo se observa una correlación de las propiedades físicas con los parámetros de depósito. Se observa que a baja concentración de nitrógeno y alta temperatura se promociona la estequiometría de los depósitos de AlN lo cual mejora el tamaño de los granos y la cristalinidad de las películas.

8.4. Conclusión

Se prepararon las películas de SiC amorfas. Se observa una correlación de los parámetros de depósito con las propiedades físicas de las películas de SiC. Se observa que para baja potencia la tasa de depósito es baja, pero se puede obtener películas estequiométricas y densas de SiC. La banda de absorción grande se observa a 775 cm^{-1} la cual es menos ancho y más fuerte para potencia baja. Se observa también que el óptimo valor del índice de refracción se puede obtener a baja potencia.

Se puede concluir también que a temperatura y concentración de CH_4 más baja, y en atmósfera de plasma energético, la probabilidad de la presencia de oxígeno en el material disminuye y el enlace entre Si-C aumenta.

Por otro lado, películas delgadas de AlN de buena calidad han sido preparadas. Se observa que las propiedades de los depósitos dependen de los parámetros de depósito. La cristalinidad, el tamaño de los granos y estequiometría de las películas se puede controlar con los parámetros de depósito. Se observa que la baja concentración del nitrógeno es mejor para obtener películas estequiométricas y para que mejoren otras propiedades de los depósitos de AlN.

Se prepararon películas de SiC y AlN por la técnica RMS de buena calidad. Además, los depósitos de AlN se usaron como sustrato para preparar películas del SiC (SiC/AlN/Si). Se observa que se puede preparar películas del SiC usando AlN como sustrato.

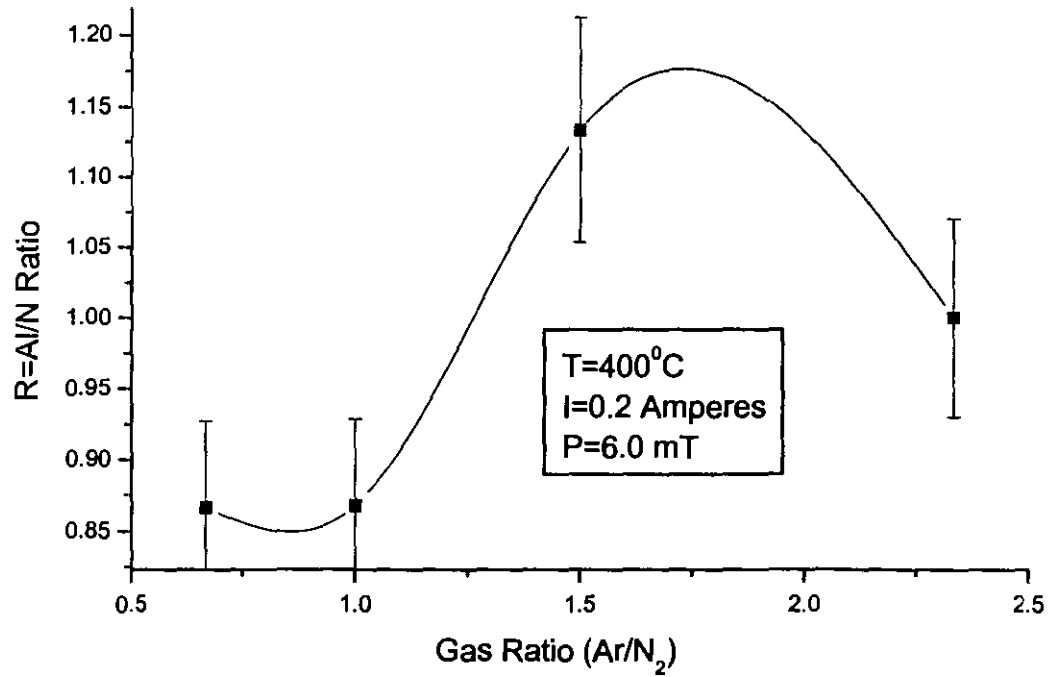


Figura 8.22. La variación de $R=Al/N$ con composición de los gases Ar/N_2 a $T_s=400^\circ C$, $I=0.2$ Amperes y $P=6.0$ mT.

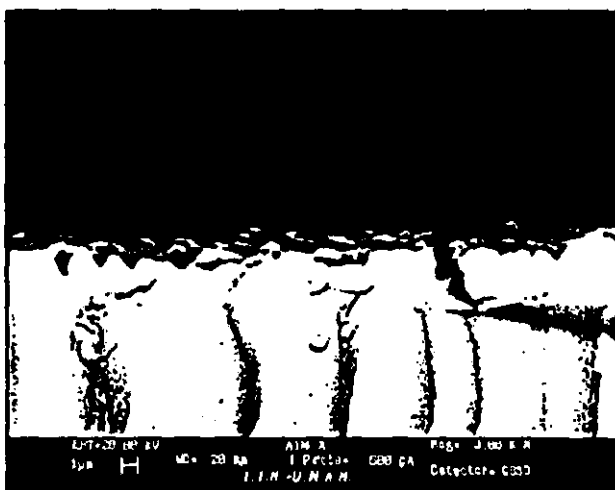
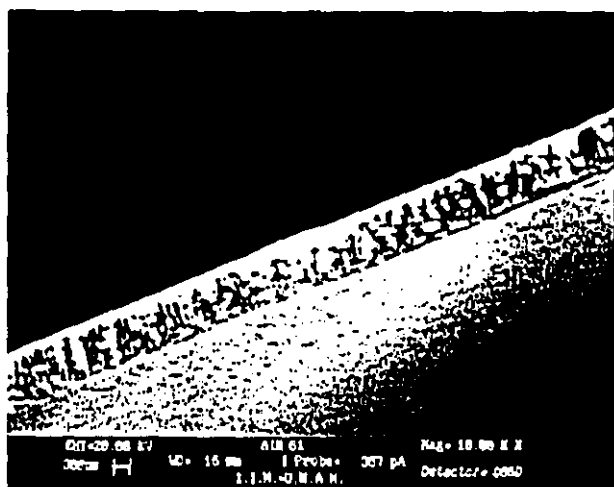


Figura 8.23. La vista lateral de las películas para a). $T_s=400^\circ\text{C}$, $\text{N}_2/\text{Ar}=40/60$ y $I=0.25$ y b). $T_s=500^\circ\text{C}$, $\text{N}_2/\text{Ar}=40/60$ y $I=0.45$.

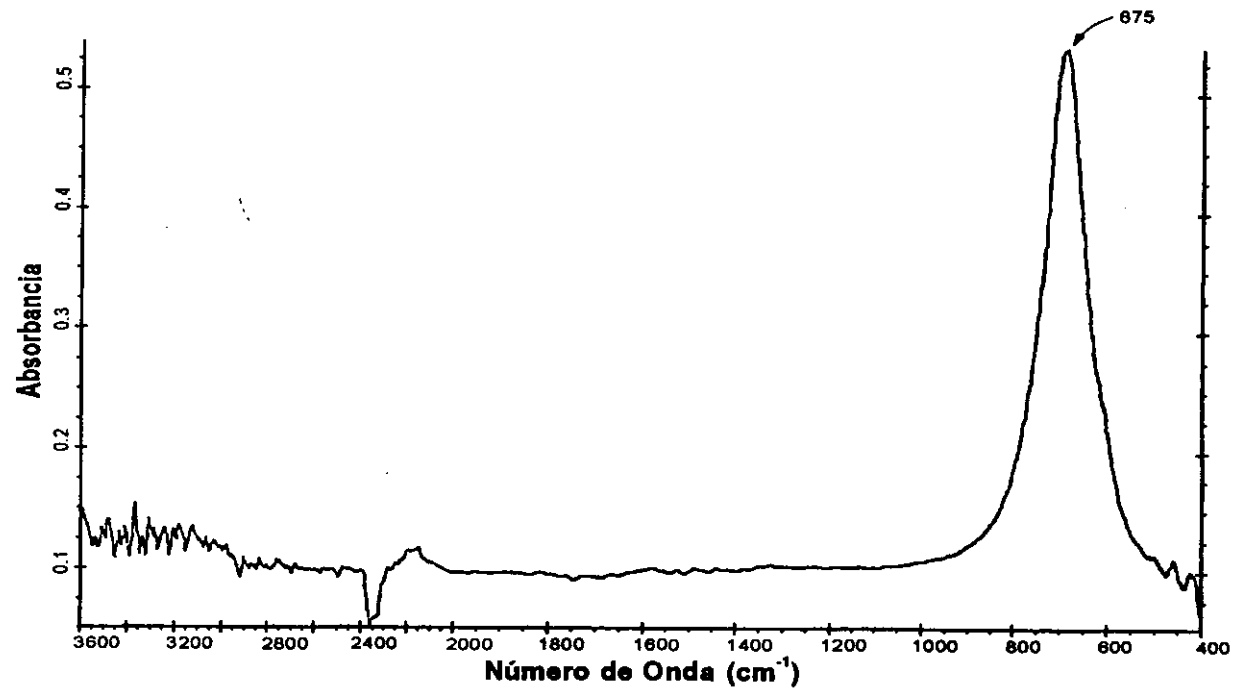


Figura 8.24. El espectro de absorbancia de FTIR de AlN.

DISCUSION GENERAL

Una de las características importantes que comparten los compuestos del grupo-IV y nitruros del grupo-III es que el C y el N no tienen estados de núcleo (core-states) tipo-p por debajo de los niveles de valencia 2p, en su lugar presentan niveles de valencia profundos con orbitales más compactos. Se observa que estos elementos presentan pequeñas constantes de red, altas energías de cohesión, grandes constantes elásticas, lo cual les permite ser sumamente duros. Por otra parte, una de las causas que contribuye para que las brechas sean grandes en estos materiales, no es solamente la existencia de altos porcentajes de enlaces covalentes, sino también la presencia de un cierto porcentaje de enlace iónico.

Los cálculos de estructura de bandas para los polítipos zincblenda y wurzita de los semiconductores del grupo-IV y nitruros del grupo-III muestran resultados importantes e interesantes. El SiC es un material semiconductor de brecha amplia que tiene características muy importantes en la ciencia y tecnología de los semiconductores. Entre los muchos polítipos de SiC, estudiamos los polítipos cúbico (3C) y hexagonal (2H). Se comparó la simetría de los dos tipos de SiC en la zona de Brillouin, y también se compararon las estructuras de bandas. Se reporta que la aproximación GGA también subestima las brechas fundamentales como LDA y esto es más significativo cuando el catión es un elemento pesado.

El SiC, un compuesto IV-IV, muestra que sus enlaces tienen una importante naturaleza iónica debido a la gran diferencia de energía entre los niveles de valencia del Si (3s, 3p) y el C (2s, 2p). Esta componente iónica es aún más fuerte en los nitruros a causa del efecto adicional de la diferencia de valencias.

Para la industria de semiconductores el GeC es un nuevo material, con propiedades muy similares al SiC debido a que pertenecen a la misma familia IV-IV. Los dos son semiconductores de brecha indirecta y el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia aparecen en los mismos puntos de alta simetría pero la brecha fundamental en ambas estructuras de este material es menor que en los correspondientes del SiC. Es un material de brecha amplia importante. El GeC cristalino se puede comparar con los propiedades amorfo de GeC [145]. Se observa que la naturaleza iónica es semejante en ambas estructuras. Se espera que en futuro nuestros resultados teóricos sobre cristalinidad de GeC se pueden verificar con resultados experimentales.

Los cálculos de estructura de bandas de BN hexagonal (2H) indican que es un semiconductor con brecha indirecta. La brecha de energía fundamental es 4.6 eV entre la banda de valencia máxima en H y la banda de conducción mínima en M. Estos resultados, usando la aproximación GGA, están de acuerdo con los resultados obtenidos por A. Cattalani y otros [177] y no están de acuerdo con varios pronósticos teóricos previos.

El BN tiene una ionicidad cercana a la del SiC y claramente menor que la reportada en otros nitruros. Esta es una consecuencia de la posición baja de los niveles 2p de B. Esto está probablemente relacionado con el hecho de que para el BN la estructura zincblenda es más estable que la wurzita, mientras que los otros nitruros prefieren la estructura wurzita. Nuestros estudios muestran que las estructuras wurzitas son más estables que las

zincblendas para AlN y GaN porque la energía total es menor en estructuras wurzitas que en zincblendas. En el BN y los compuestos del grupo-IV, las estructuras zincblendas son más estables que las wurzitas. La ionicidad también explica porqué SiC tiene la banda indirecta en ambas estructuras mientras que AlN es directa en wurzita e indirecta en zincblenda. La razón es que el SiC siendo menos iónico tiene una componente relativamente menor de Si (es decir, elemento "más pesado") en el estado Γ_1^c de la banda de conducción. Es de notarse que aun para el Si, el estado Γ_{15}^c tipo-p yace por debajo del estado Γ_1 tipo-s. El conocimiento de estas tendencias es importante para la comprensión de aleaciones y heteroestructuras.

Las propiedades fundamentales de estos materiales deberían ser comparadas para considerar algunas de las propiedades claves de interés para dispositivos electrónicos. Los c-BN y c-SiC tienen propiedades intrínsecamente más extremas que los otros semiconductores de brecha amplia pero son mucho más difíciles de crecer.

También se ha observado que los nitruros del grupo-III (AlN, GaN, BN) tienen una ventaja importante para opto-electrónica a causa de sus brechas directas, sin embargo, en la actualidad la mejor calidad es la del SiC. Este es el único material con el cual se pueden fabricar actualmente grandes cristales disponibles comercialmente en forma de obleas cristalinas por la técnica de sublimación.

Por otra parte, se calculó el módulo de volumen de los politipos zincblenda y hexagonal de los nitruros del grupo-III (AlN, GaN y BN) y los carburos del grupo-IV (SiC y GeC) usando las ecuaciones de Murnaghan y de Cohen bajo deformación elástica, lo cual mide la dureza. Los cálculos del módulo de volumen usando diferentes métodos están de acuerdo a lo reportado en experimentos. Los porcentajes de enlace de covalencia también están en coincidencia con los resultados de densidad de carga de estos materiales, como se ha explicado en los capítulos anteriores. Por ejemplo, los resultados de densidad de carga muestran que SiC y GeC son muy covalentes mientras que BN es comparativamente más iónico que covalente. Estos resultados coinciden bastante bien con los cálculos de porcentaje de enlace de covalencia calculados mediante el concepto de electronegatividad. Valores altos del módulo volumétrico y de la energía de cohesión también proporcionan a esos materiales resistencia contra ambientes agresivos y al daño por radiaciones. Los resultados obtenidos por estos dos métodos se han comparado uno con otro y con resultados experimentales previos.

La dureza de un material también se puede definir a nivel atómico. Un cristal rígido es más resistente a la deformación que un material ductil. Para relacionar la estructura atómica a la dureza, la fuerza de los enlaces químicos y la rigidez de los enlaces deben considerarse. La definición atómica de la dureza considera las valencias atómicas y las distancias de enlace. Tales propiedades físicas como la energía de la red volumétrica, la ionicidad de enlace, el punto de ebullición y la brecha, pueden también ayudar a predecir la dureza. Un enfoque alternativo considera las propiedades elásticas de un material, las cuales son influenciadas por la fuerza del enlace y la topología de la estructura cristalina; definen la capacidad del cristal para resistir la compresión hidrostática reversible y el corte.

También se ha propuesto que el módulo de corte (es una resistencia a la deformación reversible sobre corte) mide la dureza más correctamente y el proceso de deformación actual, pero nuestros resultados muestran que el módulo volumétrico es una buena predicción de la dureza.

El módulo volumétrico de c-BN es mayor que el de SiC por un factor de 2 y también su energía de enlace (energía de cohesión por enlace con el respecto a átomos neutros) es significativamente más alta que para los otros materiales. Después de diamante, c-BN es el material más duro y como tal encuentra aplicaciones numerosas en virtud de sus excelentes propiedades mecánicas. Esto está estrechamente relacionado a sus pequeñas longitudes de enlace y por lo tanto a su alta densidad. El SiC tiene un módulo volumétrico también alto y de aquí su mayor dureza que la de los nitruros del grupo III (AlN, GaN).

Proponemos al GeC como uno de los materiales con alta dureza mecánica. El módulo volumétrico de este semiconductor es menor que de la SiC pero mayor que el de GaN. El módulo volumétrico de GeC es menor que el de SiC, pero es cercano al del GaN. Según los métodos semi-empíricos, el porcentaje de covalencia para GeC es 80-90%.

La teoría de funcionales de la densidad en la aproximación GGA, también subestima el módulo volumétrico para compuestos que tienen elementos pesados porque esta teoría utiliza la aproximación de un electrón.

El trabajo experimental también mostró varios aspectos interesantes de la preparación de películas delgadas de a-SiC. Se pueden elegir las condiciones de tal manera que ocurra una descomposición intensiva de moléculas de CH₄ en el plasma con magnetrón.

Las curvas de tasa de depósito muestran que para baja tasa de depósito, la densidad de SiC es alta acerca el valor de la densidad en bulto de SiC (3.2 gm/cm³). Además, las películas estequiométricas se pueden obtener para baja potencia, esto significa que la descomposición de CH₄ es suficiente a baja potencia.

Los estudios de XPS también muestran resultados interesantes sobre enlaces y estados químicos de capas exteriores e interiores de las películas. De estos resultados, las condiciones de depósito pueden ser perfeccionadas por lo cual la calidad de la película puede también ser mejorada.

Debido a la presencia del oxígeno en las capas superiores de los depósitos hay una reacción dominante con el Si que forma Si-O y Si-O₂. Pero en las capas interiores de las películas oxígeno hay poca mientras que el Ar está presente en las capas interiores de las películas. Además, cuando la temperatura del sustrato es más alta, la reacción con oxígeno es máxima sobre la superficie de la película después del depósito debido a que los enlaces sueltos como Si-O, Si-O₂, C-C etc. se incrementan sobre la película. De la intensidad de los picos, se observa también que estos enlaces disminuyen desde lo profundo de la superficie mientras el contenido de SiC aumenta.

Se observa que cuando la concentración de CH₄ aumenta, la fase grafitica (es decir enlaces C-C) en el depósito aumenta y disminuye para menor concentración de CH₄. Se nota también que en la presencia de plasma energético (Potencia RF igual a 200 watts), juega un papel importante para disminuir la proporción de la fase grafitica y para aumentar la reacción entre Si y C a formar SiC.

Por otro lado, las películas delgadas de AlN han sido preparadas usando la técnica de espurreo reactivo DC con magnetrón. Después de determinar las condiciones óptimas de

depósito para obtener un material de buena calidad se ha observado que la orientación preferencial de los cristales y el tamaño de los granos se pueden controlar con los parámetros de depósito.

Los análisis mediante difracción con rayos-X muestran que las orientaciones preferenciales (1000) y (0002) de los cristales pueden controlarse con la temperatura de sustrato y la composición de nitrógeno. Se observa también que la potencia del plasma es muy importante para aumentar el tamaño de los granos. Además, en una vista lateral de las películas examinadas por microscopía electrónica de barrido, se observa que la estructura tipo columna disminuye y el tamaño de los granos aumenta con el incremento de la potencia del plasma. El análisis de RBS muestra que podemos preparar películas estequiométricas con una composición de nitrógeno menor al 50%.

El SiC cristalino ha sido preparado por varias técnicas como se explicó en el capítulo previo. Varios grupos en laboratorios importantes del mundo trataron de preparar películas delgadas de SiC cristalino por la técnica RMS pero Wahab y otros [60] publicaron el primero y único reporte sobre la preparación de películas delgadas de SiC cúbico por esta técnica. Se inició el trabajo sobre la preparación de películas delgadas de SiC cristalino mediante la técnica de espurreo reactivo con magnetrón. Usando la misma técnica y las mismas condiciones de preparación que usaron Wahab y otros los resultados fueron muy diferentes. Se observa que se puede preparar películas amorfas con indicación de la cristalinidad. Nuestros resultados fueron importantes e interesantes en a-SiC [239] porque a-SiC es también un material importante para la tecnología y en la industria de semiconductores.

Nuestra intención fue comparar los resultados experimentales con los resultados teóricos pero desgraciadamente, nuestros resultados experimentales de SiC muestran un material amorfo mientras los modelos teóricos están basados en monocristales. En este sentido no podemos comparar nuestros resultados experimentales con los teóricos directamente. Pero propiedades locales del SiC amorfo se pueden comparar con resultados teóricos de SiC monocristalinos.

En el caso de a-SiC, la brecha energética se puede cambiar variando la composición química, pero en el caso de los monocristales, la brecha energética se cambia por la sustitución de un politipo por otro politipo.

Además, los enlaces en ambas estructuras, amorfo y cristalino, son muy semejantes y el tipo de la hibridización en ambos casos es sp^3 . La dureza está relacionada con los enlaces y estados químicos del material, es decir, que la dureza es semejante en ambas estructuras. Se observa que cuando comparamos la densidad de carga de SiC y GeC cristalino con modelos amorfos de SiC y GeC de J. Tagueña y otros [145], la naturaleza de ionicidad en ambas estructuras también es semejante. La densidad volumétrica de las películas de SiC está en buen acuerdo con los resultados teóricos de nuestro trabajo (3.22 gm/cm^3).

Nuestros resultados experimentales se pueden comparar con los resultados experimentales reportados de SiC cristalinos. Por ejemplo, la absorción fundamental de 3C-SiC caracterizado por FTIR se observa a 790 cm^{-1} [232], las películas se prepararon por la técnica CVD. Nuestros resultados muestran que la absorción fundamental para películas estequiométricas se observa a 780 cm^{-1} y aumenta cuando la estequiometría se cambia.

El índice de refracción del SiC amorfo está en buen acuerdo con el índice de refracción del SiC cristalino reportado [226].

Además, los enlaces y estados químicos en ambas estructuras, amorfo y cristalino, son muy semejantes. Podemos comparar los resultados experimentales de XPS de SiC amorfo con cristalino. Los valores de las energías de enlaces para diferentes enlaces como Si-C, C-C, Si-O, Si-O₂ etc. de SiC amorfos están en buen acuerdo con las energías de enlaces para películas cristalinas reportados [229].

Este conocimiento ayudará para que un trabajo futuro sea posible preparar películas delgadas de SiC cristalinas de muy buena calidad por la técnica de espurreo reactivo con magnetron.

Por otra parte, es difícil comparar los datos experimentales con nuestros resultados teóricos en el caso de AlN. El trabajo experimental de AlN esta basado en películas policristalinas. Nuestros resultados muestran que la cristalinidad y el tamaño de los cristales se puede aumentar con los parámetros de depósitos. Para un trabajo futuro, es posible que se preparen películas delgadas de AlN con una estructura de tamaño de grano fino y grandes fronteras de grano, las cuales podrán influir fuertemente en sus propiedades ópticas y mecánicas.

Se prepararon películas de SiC y AlN por la técnica RMS de buena calidad. Además, los depósitos de AlN se usaron como sustrato para preparar películas del SiC (SiC/AlN/Si). Se observa que se puede preparar películas del SiC cristalino usando AlN como sustrato. También para un trabajo futuro, es posible a continuar esta investigación para usar AlN como sustrato para SiC y viceversa.

CONCLUSIONES

Nuestro trabajo teórico y experimental mostró varios aspectos importantes de los semiconductores de brecha amplia.

1. La estructura electrónica, densidad de estados y densidad de carga de algunos carburos del grupo-IV (SiC, GeC) y grupo-III (AlN, GaN, BN) se calcularon usando la técnica de funcionales de la densidad y pseudopotenciales de la energía-total en la aproximación generalizada de gradiente (GGA). Se compararon las brechas de energía importantes entre ellos y con resultados teóricos y experimentales previos.
2. Se reporta que GeC es un semiconductor nuevo de brecha amplia que puede cristalizar en fase cúbica y hexagonal con aplicaciones importantes e interesantes. Su brecha grande es indirecta pero menor que SiC en ambas estructuras.
3. Usando la técnica de pseudopotenciales de energía-total, se observa que la estructura wurzita es más estable que la zincblenda para GaN y AlN pero para el caso de BN y compuestos del grupo-IV (SiC, GeC), la estructura zincblenda es más estable que la wurzita porque la energía-total es menor.
4. Se observa que estos compuestos presentan pequeñas constantes de red, altas energías de cohesión, grandes constantes elásticas, lo cual les permiten ser sumamente duros. Por otra parte, una de las causas que contribuye para que las brechas sean grandes en estos materiales, no es solamente la existencia de altos porcentajes de enlaces covalentes, sino también la presencia de un cierto porcentaje de enlace iónico.
5. Se observa que BN es un semiconductor de brecha indirecta. Este resultado está en coincidencia con lo obtenido por A. Catellani y otros.
6. Se observa que la aproximación GGA subestima las brechas fundamentales de estos semiconductores. Se observa que la tendencia de la subestimación es significativamente mayor cuando el catión es un elemento pesado como Ga y Ge.
7. El módulo volumétrico de las estructuras cúbica y hexagonal de estos semiconductores fue calculado usando ecuaciones de Murnaghan y Cohen bajo deformación elástica. Según métodos empíricos, también se ha calculado el porcentaje de covalencia. Se compararon resultados de módulo volumétrico entre ellos y con resultados experimentales previos.
8. Proponemos al GeC como uno de los materiales con alta dureza mecánica. El módulo volumétrico de este semiconductor es menor que el del SiC pero mayor que el del GaN. El módulo volumétrico y la energía de enlace de c-BN es significativamente más alta que para otros materiales.

9. La teoría de funcionales de la densidad en la aproximación GGA, subestima el módulo volumétrico para compuestos que tienen elementos pesados.
10. La técnica de espurreo reactivo con magnetrón es una técnica que puede usarse para preparar películas de SiC y de AlN de buena calidad. Se observa que el uso de AlN como sustrato para películas de SiC cristalino (SiC/AlN/Si) puede ser conveniente.
11. Se pueden preparar películas de carburo de silicio amorfo pero hay indicación de cristalinidad a baja potencia de RF usando esta técnica RMS.
12. Las propiedades físicas de las películas de SiC dependen de los parámetros de depósitos tales como la potencia del plasma, la temperatura, la concentración de CH₄ en la mezcla de los gases reactivos etc. Se observa que a baja potencia se pueden obtener óptimas propiedades del SiC como densidad de volumen, índice de refracción etc.
13. Los resultados de XPS muestran que el oxígeno está presente en la superficie de los depósitos formando enlaces Si-O mientras el Ar está presente en las capas interiores. Se observa también que los enlaces SiC aumentan desde lo profundo a la superficie.
14. Se observa que en la presencia del plasma energético y la cantidad menor de CH₄ en la mezcla de los gases juega un papel muy importante para disminuir la proporción de la fase gráfica en las películas de SiC.
15. En la preparación de películas delgadas de AlN, varios parámetros como orientación preferencial y tamaños de los granos se pueden controlar con los parámetros de depósito como temperatura del sustrato, potencia del plasma y composición de los gases.
16. Hemos observado el crecimiento de las estructuras con el eje c paralelo y perpendicular al sustrato con esta orientación es controlada con las condiciones de depósito.
17. Los resultados de RBS muestran que la concentración baja es mejor para obtener películas estequiométricas y mejores propiedades de los depósitos de AlN.

References

1. J.C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, (Academic New York, 1973).
2. W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, (Dover, New York 1989).
3. Q. Wahab, L. Hultman, J. E. Sundgren and M. Willander, *J. Mater. Sci. Eng. B* 11, 61(1992).
4. Gautam Ganguly, Subal C. De, Swaty Ray, and A.K. Barua, *J. Appl. Phys.* 69 (7), 1 April 1991.
5. T.M. Parrill and Y.W. Chung, *Surface Science* 243, 96 (1991).
6. *Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor*, edited by J. R. O Connor and Omittens (Pressman, New York, 1960).
7. *Silicon Carbide-1968*, edited by H. K. Henisch and R. Roy (Pergamon, New York, 1969).
8. *Silicon Carbide-1973*, R.C. Marshall, J.W. Faust, C.E. Ryan eds., Univ. of South Carolina Press, Columbia, S.C. 1974.
9. P. Liaw and R.F. Davis, *J. Electrochem. Soc.* 132, 642 (1985).
10. W.F. Knippenberg, *Philips Res. Rep.*, 18, 161 (1963).
11. J.W. Faust in *Silicon Carbide-1973*, R.C. Marshall, J.W. Faust and C.E. Ryan eds., Univ. of South Carolina, Columbia, 1974).
12. A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagano, H. Matsunami and T. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 47, 4546 (1976).
13. S. Nishino, A. Ibaraki, H. Matsunami and T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, L353 (1980).
14. G. Willeke and R. Martins, in *Proceedings of 20th IEEE PVS Conference, Las Vegas, 1988*, p.320.
15. Y. Hattori, D. Kruangam, K. Katoh, Y. Nitta, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, in *Technical Digest of the Third International PVSEC*, edited by K. Takahashi (PVSEC, Tokyo, 1987), p.171.
16. S. Nishino, J.A. Powell and H.A. Will, *Appl. Phys. Lett.* 42, 460 (1983).
17. D.K. Ferry, *Phys. Rev. B* 12, 2361 (1975).
18. A. Addiamiano, *Lapdary J.*29, 674 (1975).
19. K.L. More, J. Ryu, C.H. Carter, J. Bentler and R.F. Davis, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, 12 (1985).
20. J.A. Powell, et. al., *Appl. Phys. Lett.* 56 (14), 1353, (1990).
21. J.A. Powell, et. al., *Appl. Phys. Lett.* 59 (2), 183, (1991).
22. J.A. Powell, et. al., *Appl. Phys. Lett.* 59 (3), 333, (1991).
23. R. F. Davis, *Proceedings of the International Conference in SiC and related Materials-93*.
24. S. Amellinckx and Strumane, *Silicon Carbide, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide held in Boston, Massachusetts, April 2-3, 1959*, Editors J.R. O'Connor and J. Smiltens, Pergamon Press, (1969).
25. Ajit Ram Verma, *Silicon Carbide, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide held in Boston, Massachusetts, April 2-3, 1959*, Editors J.R. O'Connor and J. Smiltens, Pergamon Press, (1969).
26. R.F. Davis, et. al., *Prc. IEEE*, vol 90, 785, (1990).

27. H. Matsunami, et. al., amorphous and crystalline silicon carbide, edited by G.L. Harris and C.Y.-W. Yang, (Springer Verlag Berlin, Heidelberg), Springer Proceedings in Physics, Vol. 34, 34-39, (1989).
28. A. Johnson: RCA Review 26, 163 (1965).
29. R. W. Keyes: in silicon carbide 1973, ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, and C. E. Ryan (University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina 1974) P. 534.
30. G. Pensl and W. J. Choyke, Physica B, 185, 264 (1993).
31. J. A. Lely: Ber. Dt. Keram. Ges. 32, 229 (1955).
32. Silicon Carbide, A High Temperature, ed. by J. R. O'Conner and J. Smiltens, (Pergamon, New York, 1960).
33. Silicon Carbide, A High Temperature, ed. by H. K. Henisch and R. Roy, (Pergamon, New York, 1969).
34. Silicon Carbide-1973, ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, and C. E. Ryan, (University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina, 1974).
35. L. B. Griffiths and A. I. Mlavsky: J. Electrochem. Soc. 111, 805 (1964).
36. S. Nishino, J. A. Powell, H. A. Will: Appl. Phys. Lett. 42, 460 (1983).
37. R. B. Campbell and H. Chang: in Semiconductors and Semimetals, Vol. 7B, (Academic Press, New York 1971) Chap. 9, pp. 625-683.
38. W. E. Nelson, F. A. Halden, and A. Rosengreen: J. Appl. Phys. 37, 333 (1966).
39. R. B. Campbell: IEEE Transactions on Industrial Electronics IE-29, 124 (1982).
40. H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki, T. Tanaka: IEEE Transactions on Electr. Devices, 24, 958 (1977).
41. YU. M. Tairov, I. I. Khlebnikov, V. F. Tsvetkov, M. A. Chernov: Soviet Phys. Crystallogr. 21, 234 (1976).
42. Y. M. Tairov, Y. A. Vodakov: Electroluminescence, Springer Verlag, 31 (1977).
43. Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov: Journ. Of Crystal Growth 43, 209 (1978).
44. S. Amelinckx and Strumane, Silicon Carbide, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide held in Boston, Massachusetts, April 2-3, 1959, Editors J. R. O'Connor and J. Smiltens, Pergamon Press, (1969).
45. G. Zeigler et. al., IEEE Trans. Electron Devices, ED-30, 277, (1983).
46. D. T. Barrett, et. al. Jour. Cryst. Growth, 128, 358, (1993).
47. I. Garcon, et. al., Presented at the European RMS meeting held in Strassbourg, France, May 24-27, (1994).
48. Jinwei Yang, et. al., Proceeding of the International Conference in Silicon Carbide and related materials-93, Washington DC, USA, Nov. 1-3, 1993, Inst. Phy. Conf. Ser. No. 137, 17, (1994).
49. Virgil B. Shields et. al., Appl. Phys. Lett. 62 (16), 1919 (1993).
50. S. Nishino, et. al., amorphous and crystalline silicon carbide III, Springer Proceedings in Physics, Vol. 56, 15, Springer Verlag, Editors G. L. Harris and C. Y.-W. Yang, Proceedings of the 3rd International Conference held at Washington DC., April 11-13, (1990).
51. S. Nishino, J. A. Powell and H. A. Will, Appl. Phys. Lett., 42, 460 (1983).
52. H. Matsunami, S. Nishino and H. Ono, IEEE Trans. Electron Devices, 28, 1253 (1981).
53. A. Suzuki, K. Furukawa, Y. Higashigaki, S. Hirada, S. Nakajima and T. Inoguchi, J. Cryst. Growth, 70, 287 (1984).
54. H. J. Kim and R. F. Davis, J. Appl. Phys., 60, 2897 (1986).

55. N. W. Jeeps and T. F. Page, in Krishna (ed.), *Crystal Growth and Characterization of Polytype Structures*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1983, p. 259.
56. S. Nishino and J. Saraie, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide*, Springer Proc. Phys. Vol. 34 (Springer, Berlin, 1989), p. 186.
57. T. Sugii, T. Aoyama, and T. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 3, 989 (1990).
58. S. Motoyama, N. Morikakawa, M. Nasu and S. Kaneda, *J. Appl. Phys.* 68, 101 (1990).
59. T. Yoshinobu, H. Mitsui, Y. Tarui, T. Fuyuki and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 72, 2006 (1992).
60. Q. Wahab, R. C. Glass, I. P. Ivanov, J. Birch, J. -E. Sundgren and M. Willander, *J. Appl. Phys.* 74, 3, 1663 (1993).
61. F. Bloch., *Z. Physik*, 52, 555 (1928).
62. A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, Cambridge, London, 1954.
63. G. Dresselhause, A. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.*, 98, 368(1955), B. Lax and J. Mavroids, *Solid State Physics*, 11, 261(1960).
64. Ming-Fu Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 107, 1994.
65. Ming-Fu Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 386, 1994.
66. F. Herman and J. Callaway, *Phys. Rev.* 89, 518 (1953).
67. D. J. Stukel and R.N. Enwema, *Phys. Rev. B* 1, 1635 (1970); T. C. Collines, D.J. Stukel and R.N. Enwema, *Phys. Rev. B* 1, 724 (1970); D.J. Stukel, R.N. Enwema, Collins T.C., F. Herman and R.L. Kortum, *Phys. Rev.* 179, 740 (1969).
68. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 8, 4487 (1973); Harrison W. A., *Phys. Rev. B* 10, 1515 (1974); P T Pantelides and W.A Harrison., *Phys. Rev. B* 11, 3006 (1975).
69. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman, San Francisco (1980).
70. S. Y. Ren And W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 23, 762(1981); W.A. Harrison, *ibid.* 24, 5835(1981).
71. T. Hoshino and K. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* 57, 87 (1975), Suppl.
72. D. N. Talwar and C.S. Ting, *Phys. Rev.*, B 25, 2660 (1982).
73. Li Y. and Lin-Chung P. J., *Phys. Rev. B* 27, 3465 (1983).
74. Vogl P., Hjalmarson H. P. and Dow J. D., *J. Phys. Chem. Solids*, 44, 365 (1983).
75. A. Kobayashi, Sankey O. F., Volz S.M. and Dow J.D., *Phys. Rev. B* 28, 935 (1983).
76. Robertson J., *Phys. Rev. B* 28, 4671 (1983).
77. M. L. Cohn and T.K. Bregstresser, *Phys. Rev.* 141, 789 (1966).
78. D.R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494(1979).
79. A. Zunger and Cohen M.L., *Phys. Rev. B* 20, 4082 (1979).
80. M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 25, 7403 (1982); J. Ihm and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 23, 1576 (1981).
81. S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 28, 3258 (1983); K. J. Chang, S. Froyen and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 28, 4736 (1983).
82. G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 25, 2815 (1982).
83. C. S. Wang and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 24, 3393 (1981).
84. B.N. Harmon, W. Weber and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 25, 1109 (1982).
85. S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 22, 1933 (1980).

86. D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev.*, B 27, 2569 (1983); F. Szmulowicz, *Phys. Rev. B* 23, 652 (1981).
87. D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
88. Ming-Fu Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 21, 1994.
89. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press Oxford, 1989).
90. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, No. 3 B, 864-871(1964).
91. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, No. 4 A, 1133-1138(1965).
92. M.C. Payne et. al., *Rev. Mod. Phys.* 64, No. 4, 1045-1098(1992).
93. J. P. Perdew, *phys. Rev. B* 33, 8822 (1986); 34, 7406 (1986) (E).
94. J. P. Perdew, in *Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, edited by D. E. Ellis (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
95. T. Zhu, C. Lee, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* 98, 4814 (1993).
96. Y. -M. Juan and E. Kaxiras, *phys. Rev. B* 48, 14944 (1993).
97. P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* (1993).
98. C. Amador, W. R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* 46, 1870(1992).
99. M. Korling and J. Haglund, *Phys. Rev. B* 45, 13293 (1992).
100. V. Ozolins and M. Korling, *Phys. Rev. B* 48, 18304 (1993).
101. P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).
102. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986); 40, 3399 (1989) (E).
103. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
104. S. K. Ma and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 165, 18 (1968).
105. M. Levy, *Phys. Rev. A* 43, 4637 (1991).
106. C. Sosa and C. Lee, *J. Chem. Phys.* 98, 8004 (1993).
107. B. Barbiellini, E. G. Moroni, and T. Jarlborg, *J. Phys. Condens. Matter.* 2, 7597 (1990).
108. A. Garcia, C. Elsasser, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 46, 9829 (1992); 47, 4130 (1993) (E).
109. G. Ortiz, *Phys. Rev. B* 45, 11328 (1992).
110. D. J. Singh and J. Ashkenazi, *Phys. Rev. B* 46, 11570 (1992).
111. M. Rasolt and D. J. W. Geldart, *Phys. Rev. B* 34, 1325 (1986); M. Rasolt and H. L. Davis, *Phys. Lett. A* 86, 45 (1981).
112. D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Solid State Commun.* 17, 1425 (1975); *Phys. Rev. B* 15, 2884 (1997).
113. E. Wikborg and J. E. Inglesfield, *Solid State Commun.* 16, 335 (1975).
114. J. P. Perdew and W. Wang, *Phys. Rev. B* 46, 12947 (1992).
115. J. P. Perdew, *Phys. Lett. A* 165, 79 (1992).
116. A. Gorling, M. Levy, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 47, 1167 (1993).
117. J. P. Perdew, *Int. J. Quantum Chem.* S27, 93 (1993).
118. J. A. Alonso, L. C. Balbas, N. A. Cordero, O. V. Gritsenko, and A. Rubio, *Density Functional Theory*, edited by E. K. U. Gross and R. M. Dreizler (NATO ASI Series B: Physics Vol. 337, 1993).
119. J. P. Perdew, *Density Functional Theory*, edited by E. K. U. Gross and R. M. Dreizler (NATO ASI Series B: Physics Vol. 337, 1993).
120. E. Fermi, *Nuovevimento* 11, 157 (1934).

121. H. J. Hallman, *J. Chem. Phys.* 3, 61 (1935).
122. J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
123. Cerius² User Guide, Month 1994. San Diego: Molecular Simulation Inc., 1997.
124. Marlina Slamet and Virahat Sahni, *Phys. Rev. B* 45, No. 8, 4013-4019 (1992).
125. J.S.Lin A. Qteish, M.C. Payne and V. Heine, *Phys. Rev. B* 47, No. 8, 4174-4180 (1993).
126. L.Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, No. 20, 1425-1428 (1982).
127. H.J.Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, No. 12, 5188-5192 (1976).
128. J.D. Pack and H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, No. 4, 1748-1749 (1977).
129. K.L. More, J. Ryu, C.H. Carter, J. Bentler and R.F. Davis, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.* 12 (1985).
130. W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev and B. Segall, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202, 5 (1997).
131. F. Bechstedt, P. Kackell, A. Zywiets, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen and J. Furthmuller, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202, 35 (1997).
132. W. Van Haeringen, P.A. Bobbert and W.H. Backes, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202, 63 (1997).
133. F.Bassani and M.Yoshimine, *Phys. Rev.* 130, 20 (1963).
134. F.Herman, J.P.Van Dyke and R.L.Kortum, *Mat.Res.Bull.* 4, 5167 (1969).
135. L.A.Hamstreet and C.Y.Fong, : *Silicon Carbide-1973*, R.C. Marshall, J.W. Faust, C.E. Ryan eds., Univ. of South Carolina Press, Columbia, S.C. 1974, p.284.
136. H.G.Junginger and W.Van Haeringen, *Phys. Stat. Sol.* 37, 709 (1970).
137. A.H. Lettington, C. J. H. Wort and B.C. Monahan: *Proc. SPIE* 1112 (1989) 156.
138. C.J. Kelly, J.S. Orr, H. Gordon, L.T. Traub and A. H. Lettington: *Proc. SPIE* 1275 (1990)122.
139. M. Kumru: *Thin Solid Films* 198(1991)75.
140. J. Shinar, H.S. Wu, R.Shinar and H.R. Shanks: *J. Appl. Phys.* 62 (1987)808.
141. H. Yuan and R.S. Williams: *Chem. Mater.* 5 (1993)479.
142. Liu Z.T., ZHU J.Z., XU N.K. and ZHENG X.L.: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36 (1997)3625.
143. R. E. Sah, Ch. Wild, P. Koidl and H. Baumann: *Proc. SPIE* 1275 (1990) 59.
144. S.B. White and D.R. Mckenzie: *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3194.
145. J. Tagueña-Martinez, R. A. Barrio, L. E. Sansores, A. Les y I. Ortega-Blake, *J. Non-Crystalline Solids* 111, 178 (1989).
146. Pankove J. I., Berkeyheiser J.E., Maruska H. P. and Wittke J.P., *Solid State Commun.* 8, 1051 (1970).
147. J.I. Pankove, *J. Lumin.* 7, 114 (1973).
148. M.A.Khan, J.N.Kuznia, A.R.Bhattacharai and D.T.Olsen, *Applied.Phys.Lett.*, 62(15),1786(1993).
149. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, 64(13), 1687(1994).
150. A.D. Bykhovski, V.V. Kaminski, M.S. Shur, Q. C. Chen and M.A. Khan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 423, 75 (1996).
151. X. Du, Y. Z. Wang, J. Li, G. Y. Zhang and H. Zhang, *Solid State Commun.*, Vol. 107, No. 10, 534(1998).
152. J. Kolink, I.H.Oguzman, K. F. Brennan, R. Wang and P. P. Ruden, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 423 (1996)
153. S. Bloom, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2027 (1971)

154. S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier and I. B. Ortenburger, *Phys. Status Silidi B* 66, 161 (1974).
155. R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski and Ilegems, *Absorption, Reflectance and Luminescence of GaN Epitaxial layers*, *Phys. Rev.*, B4, 1211 (1971).
156. J. Bourne and R. L. Jacobs, *J. Phys C: Silid State Phys.* 5, 3462 (1972).
157. D. Jones and A. H. Lettington, *Solid State Communications* 11, 701 (1972).
158. W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev. B* 43, 7070 (1991)
159. F. P. Kesamanly, *Sov. Phys. Semicond.* 8, 147 (1974).
160. J. I. Pankove, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 97, 409 (1987); 162, 515 (1990).
161. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(4), 1237 (1992).
162. H. Okono, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 3446(1992).
163. P. K. Kuo, G. W. Auner, and Z. L. Wu, *Thin Solid Films*, 253, 223(1994).
164. R. Rodriguez-Clemente, B. Aspar, N. Azema, B. Armas, C. Combescure, J. Durand, and A. Figueras, *J. Cryst. Growth*, 133, 59(1993).
165. T. Shiosaki, M. Adachi and A. Kawabata, *Thin Solid Films*, 96, 129(1982).
166. J. S. Wang and Kmlakin, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 308(1982).
- A. Rodriguez et. al., *J. Mater. Res.*, 12, 7, 1850(1997).
167. F. Takeda et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 3(1981).
168. B. Hejda, *Phys. Stat. Sol.* 32, 407 (1969).
169. B. Hejda and K. Hauptmanová, *Phys. Stat. Sol.* 36, K95 (1969).
170. Pasternak J. And Roskocova L., *Phys. Status Silidi* 26, 591 (1968).
171. Donetskikh V.I., Pletyushkin A.A., Popov Yu. V., and Sobolev V.V., *Sov. Phys. _Doklady* 14, 1203 (1970).
172. Akiko Kobayashi, Otto F. Sanky, Stephen M. Volz, and John D. Dow *Phys. Rev. B*, 28, 935 (1983).
173. W. Y. Ching and B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* 34, 5305 (1986).
174. M.S. Nakhmanson and V.P. Smirnov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 13, 2383 (1971)[*Sov. Phys.—Solid State* 13, 2763(1971)]
175. E. Doni and G. Pastori Paravissini, *Nuovo Cimento* 64B, 117(1969).
176. John Robertson, *Phys. Rev. B* 29, 2131 (1984).
177. A. Catellini, M. Posternak, and A. Badereschi, *Phys. Rev. B* 32, 6997 (1985).
178. E. Tegeler, N. Kosuch, G. Weich and A. Faessler, *Phys. Status Solidi B* 91, 223 (1979).
179. D. J. Joyner and D.M. Hercules, *J. Chem. Phys.* 72, 1095 (1980).
180. J. Barth, C. Knuz and T.M: ZIMKINA, *Solid State Commun.* 36, 453(1968).
181. V. A. Fomichev and M. A. Rumsh, *J. Phys. Chem.Solids* 29,1015(1968).
182. E. Tegeler, N. Kosuch, G. Weich, and A. Faessler, *Phys. Status solidi B* 84, 561 (1977).
183. R. D. Leapman and J.Silcox, *Rev. Lett.* 42, 1361 (1979);
184. R. D. Leapman, P. L. Fejes, and J. Silcox, *Phys. Rev. B* 28,2361 (1983).
185. U. Buchner, *Phys. Status Solidi B* 81, 227 (1977).
186. F. C. Brown, R. Z. Bacharach, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* 13, 2633 (1976).
187. B. M. Davies, F. Bassani, F. C. Brown, and C.G. Olson, *Phys. Rev. B* 24, 3537 (1981).
188. W.J.Choyke, D.R. Hamilton and lyle Patrick, *Phys. Rev.* 133. A1163 (1964).
189. Lyle Patrick and W.J.Choyke, *Phys. Rev.* 186. 775 (1969).
190. W.J.Choyke and lyle Patrick, *Phys. Rev.* 187. 1041 (1969).

191. J.L.Birman, Phys. Rev. 115, 1493 (1959).
192. R.P. Devaty and W.J. Choyke, Phys. Stat. Sol. (a) 162, 5 (1997).
193. T.K.Bergstresser, M.L.Cohen, Phys. Rev. 164, 1069 (1967)
194. P. Holland, D. Jones, A. H. Lettington and W. Richmond, to be published.
195. Maruski H. P. And Tietjen J.J., Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969).
196. Pankove J. I., Maruska H.P. and Berkeyheiser, Appl. Phys. Lett. 17, 197 (1970).
197. Kosicki B.B., Powell R.J., and Burgiel J.C., Phys. Rev. Lett. 24, 1421 (1970).
198. J. I. Pankove, S. Bloom, RCA Review 36, 163 (1975).
199. W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B 41, 2832 (1990).
200. V. Heine, C. Cheng, G. E. Engel, and R. J. Needs, in Wide Band Gap Semiconductors, ed. T. D. Moustaks, J. I. Pankove, and Y. Hamakawa, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 242, (MRS, Pittsburgh, 1992), p. 507.
201. C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086 (1992).
202. A. Addiamiano, Lapdary J. 29 (1975) 674.
203. R.J. Goble and S.O Scott, Can. Mineral., 23(1985)273.
204. D.A. Zhogolev, O.P. Bugaets and J.A. Marushko, Zh. Strukt. Khim., 22(1981) 46.
205. M.L. Cohen, Science, 234 (1986) 549.
206. J.N. Plendl and P.J. Gileisse, Phys. Rev., 125(1962) 828.
207. M.L. Cohen, Phys. Rev. B, 32 (1985) 7988.
208. A.Y. Liu and M.L. Cohen, Science, 245 (1989) 841.
209. A.Y. Liu and M.L. Cohen, Phys. Rev. B, 41(1990) 10727.
210. J. C. Angus, C.C. Hayman and R.W. Hoffman, SPIE Conf. Proc., 969(1988) 2.
211. Jennifer L. Corkill and Marvin L. Cohen, Phys. Rev., 48, 23(1993)17622
212. Y. Ming et. al., Surface and coatings Technology54/55 (1992) 360-364.
213. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.
214. M. David Teter, MRS Bulletin, January, 1998.
215. K. Wasa and S. Hayakawa (ed.), Handbook of Sputter Depositing Technology, Principles, technology and applications, New Jersey, Noyes Publications, (1991).
216. Bunshah, R.F., (ed.) Deposition Technologies for Films and Coatings, New Jersey, Noyes Publications (1982). Chopra K.L., and Kaur I., Thin Film Devices Applications, New York, Plenum Press (1983).
217. F. F. Chen, in "Plasma Diagnostic Techniques" (R. H. Huddlestone and S. L. Leonard, eds.), pp. 113-200, Academic Press, New York, 1965.
218. P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383(1969).
219. S. J. Peatron et. al. J.Appl. Phys. 68, 2760(1990).
220. S. Muhl et. al. J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997).
221. R. Andrew, Evaluation of Morphology in Amorphous and crystalline SiC Sputtered Films, Ph.D. Dissertation, 1985.
222. Andrade E. (Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 56/57, 802 (1991).
223. Doolittle L. R., Nucl. Inst. and Math. Phys. Res. B 15, 227-234 (1986).
224. J. Bullot and M.P. Schmidt, Phys. Stat. Sol., 143, (1987), 345.
225. Y. Hamakawa, amorphous and crystalline silicon carbide II, Recent Developments, Springer Proceedings in Physics, Vol. 43, 164, Springer Verlag, Editors M. M. Rahman, C.Y.-W. Yang, and G.L.Harris, Proceedings of the 2nd International Conference held at Santa Clara, CA, December 15-16, (1988).

226. A. Tran, D. Fung, M. M. Rahman and C. Y. Yang, amorphous and crystalline silicon carbide and Related Materials, Springer Proceedings in Physics, Vol. 34, 83, Springer Verlag, Editors G.L.Harris and C.Y.-W.Yang, Proceedings of the 1st International Conference held at Washington DC., December 10-11, (1987).
227. M. Le Contellec, J. Richard and A. Guivarc'H, Thin Solid Films, 58, 407 (1979).
228. Zhizhong Chen, Kai Yang, Rong Zhong, Hongtao Shi, Youdou Zheng, III-Nitrides, SiC and Diamond Materials for Electronic Devices, ed. by D. Kurt Gaskill, Charles D. Brandt and Robert J. Nemanich, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 423, p. 753, (1996).
229. L. Ottaviani, D. Planson, M. L. Locatelli, J. P. Chante, B. Canut and S. Ramos, Materials Science Forum, vols. 264-268, 709 (1998).
230. A. Sathyamoorthy and W. Weisweiler, Thin Solid Films, 87, 33 (1982).
231. R. Dutta, P.K. Banerjee and S. S. Mitra, Phys. Stat. Sol.(b) 113, , 277 (1982).
232. F. Demichelis, C. F. Pirri and E. Tresso, Philosophical Magazine B, 66, 135 (1992).
233. M. Le Contellec, et. al. Thin Solid Films, 58, 407 (1979).
234. A. Rodriguez et. al., J. Mater. Res., 12, 7, 1850 (1997).
235. J. H. Edgar et. al., Thin Solid Films, 298, 33 (1997).
236. G. Hanke et. al. Mater. Sci. Forum, 54-55, 207 (1990).
237. H. Windischmann, Thin Solid Films, 154, 159 (1987).
238. J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, and H. T. G. Hentzell, Appl. Phys. Lett., 43, 547 (1983).
239. A. Mahmood, S. Muhl. E. Andrade y L. E. Sansores, Accepted in Thin Solid Films.

APENDICE I

Las Polaridades (α_p) Calculado desde los Parámetros de Potencial de TB-ASA-LMTO.

	SiC	BN	AlN	GaN	InN	BP	AlP	GaP	AlAs	GaAs
α_p	0.473	0.475	0.807	0.771	0.792	0.018	0.490	0.451	0.443	0.404

APENDICE II

Electronegatividad de los elementos (kJ/mol)

Element	E_a	Element	E_a	Element	E_a	Element	E_a
H ¹⁺	1306	Co ³⁺	1089	Cd	816	Pb ⁴⁺	1026
Li	523	Co ²⁺	838	In	900	Pb ²⁺	712
Be	879	Ni ²⁺	1151	Sn ⁴⁺	984	Bi ³⁺	1151
B	1214	Ni ²⁺	921	Sn ²⁺	712	Bi ²⁺	816
C	1549	Cu ²⁺	984	Sb ³⁺	1130	Po	1298
N	1884	Cu ¹⁺	741	Sb ²⁺	816	At	(1465)
O	2219	Zn	871	Te ⁴⁺	1319	Fr	(356)
F	2533	Ga	984	Te ²⁺	921	Ra	473
Na	494	Ge ⁴⁺	1110	J	1570	Th	712
Mg	733	Ge ²⁺	775	Cs	377	U ⁴⁺	900
Al	921	As ³⁺	1298	Ba	481	U ³⁺	(795)
Si	1130	As ²⁺	921	La	628		
P	1340	Se ⁴⁺	1507	Ce ⁴⁺	795		
S	1612	Se ²⁺	1047	Ce ³⁺	670		
Cl	1926	Br	1779	Hf	(754)		
K	419	Rb	406	Ta ⁵⁺	(879)		
Ca	574	Sr	521	Ta ⁴⁺	795		
Sc	838	Y	670	W ⁶⁺	(984)		
Ti ⁴⁺	1089	Zr	838	W ⁵⁺	858		
Ti ³⁺	921	Nb ⁵⁺	1005	Re ⁷⁺	1089		
V ⁵⁺	1319	Nb ⁴⁺	900	Re ⁶⁺	900		
V ⁴⁺	1172	Mn ⁴⁺	1151	Os ⁸⁺	(1193)		
V ³⁺	984	Mn ³⁺	984	Os ⁷⁺	(921)		
Cr ⁶⁺	1549	Te	(1298)	Ir ⁹⁺	(1130)		
Cr ³⁺	1047	Ru ⁶⁺	1130	Ir ⁸⁺	(963)		
Mn ⁷⁺	1758	Ru ⁵⁺	921	Pt ⁹⁺	1005		
Mn ⁴⁺	1298	Rh	1005	Pt ⁸⁺	838		
Mn ³⁺	1089	Rh ³⁺	879	Au ⁹⁺	888		
Mn ²⁺	712	Pd ⁴⁺	1172	Hg ⁸⁺	984		
Fe ³⁺	1026	Pd ²⁺	963	Tl ³⁺	963		
Fe ²⁺	775	Ag ²⁺	1047	Tl ¹⁺	586		
		Ag ¹⁺	733				

APENDICE III

ΔE_n kJ/mol	Convalencia de enlace %	ΔE_n kJ/mol	Convalencia de enlace %
2300	0	1130	51.4
2200	1	1089	54.0
2100	3	1047	56.7
1990	6	1005	59.4
1885	9	963	62.0
1842	10	921	64.7
1800	12	879	67.4
1758	14	838	70.0
1717	16	795	72.5
1675	18	754	75.0
1633	20	712	77.5
1599	22.5	670	80.0
1549	25.0	628	82
1507	27.5	586	84
1465	30.0	544	86
1424	32.7	502	88
1382	35.4	461	90
1340	38.0	419	91
1298	40.7	314	94
1256	43.4	209	97
1214	46.0	105	99
1172	48.7	0	100