

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
DE TELECOMUNICACIÓN



TESIS DOCTORAL

**Fabricación, caracterización y  
aplicaciones de detectores de ultravioleta  
basados en AlGaN**

Presentada por:

**D. José Luis Pau Vizcaíno**  
*Licenciado en Ciencias Físicas*

Directores:

**D. Elías Muñoz Merino**  
*Catedrático de Universidad*  
**D. Enrique Calleja Pardo**  
*Catedrático de Universidad*

Madrid, Junio de 2003

Tribunal nombrado por el Mgfco. Y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día ....22..... de Setiembre..... de 2003..

Presidente D. ..FERNANDO CALLE GÓMEZ.....  
Vocal D. ..FRANCISCO JAQUE RECHEA.....  
Vocal D. ..PIERRE BIBART.....  
Vocal D. ..JUAN IGNACIO LARRUGUERTI GOICOECHEA.....  
Secretario D. ..V.DD. SCHÜHLE.....

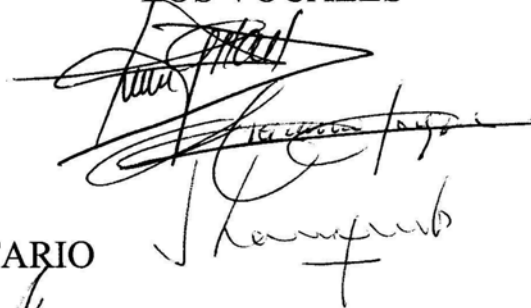
Realizado el acto de lectura y defensa de la Tesis el día ..10..... de ..Octubre.. de 2003.. en ..ETSI TELECOMUNICACION

Calificación ....SORRESALIENTE CON LAUDE.....

EL PRESIDENTE

FLZ

LOS VOCALES



EL SECRETARIO



## RESUMEN

Hoy en día existe un creciente interés por los dispositivos optoelectrónicos eficientes (emisores y detectores de *gap* directo) trabajando en los rangos azul y ultravioleta del espectro electromagnético. Debido a la energía del *gap* que presentan y al carácter directo del mismo, los nitruros ofrecen una solución única en estas regiones. Además, el AlGaN presenta la posibilidad de variar gradualmente su ancho de banda prohibida y parámetro de red con el fin de ajustar su rango de operación a múltiples aplicaciones en el UV cercano y medio.

La falta de un sustrato acoplado en constante de red a los nitruros obliga a que éstos sean crecidos sobre sustratos con desajustes de red y de coeficiente de expansión térmica, como el zafiro o silicio. El crecimiento de capas epitaxiales se ve afectado por este hecho siendo habitual la formación de dislocaciones, fronteras de granos, inversión de dominios y otros defectos estructurales. Una alternativa es el uso de pseudo-sustratos que consisten en capas gruesas de GaN o AlN depositadas sobre obleas de otros materiales (*templates*). Cada sustrato presenta ventajas e inconvenientes desde el punto de vista económico, estructural, y electro-óptico.

En esta Tesis se presenta el crecimiento de capas epitaxiales por rf-PAMBE de AlGaN sobre sustratos de Si (111), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y *templates* de GaN. Las propiedades ópticas y estructurales de las capas mostraban una mejor calidad cristalina cuanto menor era el desajuste de red con el sustrato. Se ha llevado a cabo el estudio de la cinética del depósito de este material en función de parámetros como la temperatura, flujos o estequiometría. Éste revela que la ventana de crecimiento que da lugar a capas de óptima calidad superficial (condiciones estables en elemento III) es muy estrecha. La temperatura se vuelve un parámetro crítico para el depósito 2D de AlGaN a medida que se aumenta el contenido de Al.

Para el crecimiento sobre sustrato de silicio, se empleó una capa amortiguadora de AlN, cuyas propiedades eléctricas fueron investigadas para minimizar el problema de la conducción paralela. Se encontró que para condiciones ligeramente ricas en N, la resistividad vertical de esa capa, aumentaba en gran medida, posibilitando la fabricación de detectores de AlGaN insensibles a la luz visible, sobre este sustrato conductor.

Sobre las capas depositadas, se llevó a cabo la fabricación de fotoconductores, dispositivos metal-semiconductor-metal (MSM) y fotodiodos Schottky de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, con contenidos de Al de hasta el 59 %. Éstos presentaban un rechazo a la luz visible

entre 2 y 4 órdenes de magnitud. La caracterización electro-óptica mostraba que los valores de fotorrespuesta decrecían con el contenido de Al, siendo esta disminución especialmente significativa en los fotoconductores. La causa reside en la mayor velocidad de recombinación de los portadores generados ópticamente, como consecuencia de una mayor densidad de niveles profundos dentro de la banda prohibida. Dicho efecto era también apreciable en las medidas de tiempo de repuesta de los detectores, disminuyendo éste a medida que aumentaba el contenido de Al. Los fotoconductores y dispositivos MSM fabricados en el rango “ciego” al Sol ( $x = 0.59$ ), presentaban valores de detectividad próximos para tensiones de polarización muy diferentes: 16 V para el fotoconductor y 64 V para el MSM.

Se diseñó una nueva máscara de litografía para mejorar la estabilidad y reproducibilidad de los dispositivos fabricados. Mediante su empleo para el desarrollo de detectores “ciegos” al Sol, se demostró que la introducción de capas de SiN mejoraba ambas cuestiones.

La caracterización de detectores en el UV de vacío y rayos-X suaves fue realizada mediante radiación sincrotrón en muestras crecidas por MBE y MOCVD, para lo que se ha revisado la teoría de interacción entre fotones de estas longitudes de onda y materiales semiconductores. Gracias a las medidas llevadas a cabo, se determinó la evolución de la eficiencia cuántica de los dispositivos con la energía de los fotones, confirmando el modelo teórico. Asimismo, se demostró que la superficie del material se torna muy importante para la detección en el UV extendido (200-10 nm).

Finalmente, se ha abordado el empleo de los detectores fabricados para aplicaciones en diversos campos: impacto biológico de la radiación UV, detección de llamas, control de combustión y astronomía. Los resultados obtenidos demuestran que, aunque mejorables, las prestaciones de los detectores basados en AlInGaN permiten satisfacer los requerimientos básicos de éstas, sacando provecho de las ventajas que presenta este sistema de materiales.

## ABSTRACT

Nowadays, there is a growing interest on the efficient optoelectronic devices (direct band gap emitters and detectors) working in the blue and ultraviolet ranges of the electromagnetic spectrum. Due to their direct-band gap energy, nitrides offer a unique solution inside those regions. In addition, AlGa<sub>N</sub> presents the possibility of gradually varying its band gap energy and its lattice parameter in order to fit the operation range to many applications in the near- and mid-UV.

The lack of a lattice-matched substrate to nitrides forces them to being grown on substrates with high lattice and thermal expansion coefficient mismatches, like silicon or sapphire. Epitaxial layer growth is affected by this fact being usual the formation of dislocations, grain boundaries, inversion domains and other structural defects. An alternative is the use of templates, which consist in thick GaN or AlN layers grown on foreign substrates. Each substrate presents advantages and disadvantages for an economical, structural and electro-optical point of view.

In this Thesis, we present the epitaxial AlGa<sub>N</sub> growth by rf- PAMBE on Si(111), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and GaN templates. Structural and optical properties of the layers presented a better crystalline quality the lower was the lattice mismatch with the substrate. Growth kinetics was examined as a function of parameters like the temperature, fluxes or stoichiometry. These studies reveal that the margin for the optimum growth conditions (III-element stable regime) is very narrow. Temperature becomes a critical parameter for the 2D AlGa<sub>N</sub> growth when Al content increases in the alloy.

For the growth on silicon substrates, an AlN buffer layer was used. Its electrical properties were searched to minimise the parallel conduction problem. We found that the vertical resistivity of this layer increased drastically under N-stable conditions. This procedure made possible the fabrication of visible-blind AlGa<sub>N</sub> detectors on this conductive substrate.

The fabrication of photoconductors, metal-semiconductor-metal (MSM) and Schottky photodiodes was carried out on the Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N samples ( $x < 0.60$ ). The devices presented a visible light rejection ratio between two and four orders of magnitude. The electro-optical characterisation showed a decrease of the responsivity with the Al content. This reduction was specially marked in the photoconductor devices. The cause behind is the faster recombination rate of the photogenerated carriers, as a consequence

of the higher deep-level density inside the band gap. This effect was also significant in the time response measurements of the photodetectors, lowering with the Al content. The comparison between solar-blind photoconductor and MSM performances ( $x = 0.59$ ) yielded similar detectivity values for very different bias voltages: 16 V for photoconductors and 64 V for MSMs.

A new photolithography mask was designed to improve the stability and reproducibility of the fabricated devices. Its use for the manufacturing of the solar-blind photodetectors let demonstrate that the introduction of SiN layers improved both factors.

The characterisation of photodetectors in the VUV and soft X-rays was carried out by using synchrotron radiation on samples grown by MBE and MOCVD. It was needed to review the interaction theory between high-energy photons and semiconductor materials. Thanks to the obtained results, the evolution of the quantum efficiency with the photon energy was determined, confirming the theoretical model. It was also demonstrated that the material surface becomes very important for the detection in the extended-UV range (200-10 nm).

Finally, some of the fabricated devices were used for their application in fields such as biological impact of the UV radiation, flame detection, combustion monitoring and astronomy. The results showed that the performance of the AlInGaN-based photodetectors was good enough to fulfil the basic requirements of such applications, taking profit of the advantages that this material system presents.

# ÍNDICE

|  |          |
|--|----------|
| <b>1. Una década de nitruros (1992-2002)</b> .....                 | <b>1</b> |
| 1.1. Cronología .....  | 2        |
| 1.2. Crecimiento de capas epitaxiales.....                         | 3        |
| 1.2.1. Substratos de GaN .....                                     | 4        |
| 1.2.2. Substratos de otros materiales. Heteroepitaxia.....         | 5        |
| 1.2.3. Comparación entre MBE y MOVPE.....                          | 6        |
| 1.2.4. Sistemas de crecimiento por MBE .....                       | 10       |
| 1.2.4.1. ECR MBE.....  | 10       |
| 1.2.4.2. RF MBE.....   | 11       |
| 1.2.4.3. NH <sub>3</sub> -MBE .....                                | 12       |
| 1.2.5. Alternativas para reducir la densidad de dislocaciones..... | 12       |
| 1.2.5.1. Capas amortiguadoras .....                                | 12       |
| 1.2.5.2. ELOG.....   | 14       |
| 1.3. Fabricación de dispositivos .....                             | 17       |
| 1.3.1. Limpieza de la superficie.....                              | 17       |
| 1.3.2. Contactos Schottky .....                                    | 18       |
| 1.3.3. Contactos óhmicos.....                                      | 20       |
| 1.3.4. Pasivado.....   | 21       |
| 1.4. Detectores de UV basados en nitruros.....                     | 22       |
| 1.4.1. Estructuras básicas.....                                    | 23       |
| 1.4.1.1. Fotoconductores .....                                     | 24       |
| 1.4.1.2. Fotodiodos .....  | 26       |
| 1.4.1.3. Fotodiodos metal-semiconductor-metal .....                | 27       |
| 1.4.1.4. Fototransistores.....                                     | 27       |
| 1.4.2. Estructuras avanzadas.....                                  | 28       |
| 1.4.2.1. Fotodiodos p-i-n ciegos al Sol.....                       | 28       |
| 1.4.2.2. Fotodiodos MSM ciegos al Sol .....                        | 30       |
| 1.4.2.3. Dispositivos metal-aislante-semiconductor .....           | 30       |
| 1.4.2.4. Detectores de avalancha .....                             | 30       |
| 1.4.2.5. Matrices de detectores .....                              | 31       |
| 1.5. Objetivos.....  | 32       |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.6. Estructura de la memoria.....  | 34        |
| <b>2. Propiedades del material .....</b>                                    | <b>36</b> |
| 2.1. Propiedades cristalinas .....  | 37        |
| 2.1.1. Polaridad.....   | 38        |
| 2.1.2. Polarización espontánea y piezoeléctrica .....                       | 40        |
| 2.2. Propiedades ópticas del GaN.....                                       | 42        |
| 2.2.1. Emisiones excitónicas .....  | 44        |
| 2.2.2. Emisiones donador-aceptor .....                                      | 46        |
| 2.3. Propiedades de transporte.....   | 51        |
| 2.3.1. Movilidad .....  | 52        |
| 2.3.2. Longitudes de difusión .....   | 54        |
| 2.3.3. Dislocaciones y fronteras de grano.....                              | 55        |
| 2.3.3.1. Estructura del núcleo de las dislocaciones .....                   | 56        |
| 2.3.3.2. Recombinación de portadores .....                                  | 57        |
| <b>3. Técnicas experimentales .....</b>                                     | <b>59</b> |
| 3.1. Sistema de Epitaxia de Haces Moleculares .....                         | 60        |
| 3.1.1. Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).....     | 63        |
| 3.1.2. Espectrómetro de masas y medidor de flujos .....                     | 64        |
| 3.1.3. Desgasificación.....   | 68        |
| 3.2. Fotoluminiscencia.....   | 70        |
| 3.3. Caracterización de dispositivos .....                                  | 72        |
| 3.3.1. Respuesta espectral.....   | 72        |
| 3.3.2. Respuesta absoluta y linealidad.....                                 | 75        |
| 3.3.3. Tiempo de respuesta .....  | 77        |
| 3.3.4. Medidas de ruido de baja frecuencia .....                            | 79        |
| 3.4. Generador del segundo armónico (SHG) .....                             | 80        |
| 3.5. Radiación sincrotrón.....  | 82        |
| 3.5.1. Línea SA62.....  | 85        |
| 3.5.2. Monocromador .....   | 85        |
| <b>4. Principios básicos del crecimiento de GaN y AlGaN por rf-MBE.....</b> | <b>88</b> |
| 4.1. Fuentes de radio-frecuencia para Nitrógeno.....                        | 89        |



|   |            |
|---|------------|
| 4.2. Interferometría <i>in-situ</i> .....   | 94         |
| 4.3. Modos de crecimiento epitaxial.....  | 99         |
| 4.3.1. Modos de crecimiento del GaN.....  | 100        |
| 4.3.1.1. Fotoluminiscencia.....   | 104        |
| 4.3.1.2. El N como reductor de la movilidad superficial del elemento III.....                     | 106        |
| 4.3.2. Modos de crecimiento del AlGaN.....  | 107        |
| 4.3.2.1. Fotoluminiscencia.....   | 110        |
| 4.3.3. Reconstrucciones superficiales.....  | 115        |
| 4.3.3.1. Reconstrucción (2x2).....  | 117        |
| 4.3.3.2. Otras reconstrucciones.....  | 118        |
| 4.4. Conclusiones.....  | 118        |
| <b>5. Crecimiento de AlGaN sobre Si(111), zafiro y GaN (<i>templates</i>) .....</b>               | <b>120</b> |
| 5.1. Substratos de Si(111).....   | 121        |
| 5.1.1. Estructura.....  | 121        |
| 5.1.2. Preparación de los substratos.....   | 123        |
| 5.1.3. Eliminación del óxido y referencia de la temperatura.....                                  | 124        |
| 5.1.4. Capas amortiguadoras .....   | 125        |
| 5.1.4.1. Capa amortiguadora de AlN.....   | 125        |
| 5.1.4.2. Capa amortiguadora de AlGaN/GaN.....   | 127        |
| 5.1.5. Conducción paralela .....  | 129        |
| 5.1.6. Polaridad de las capas.....  | 133        |
| 5.2. Substratos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (zafiro).....                                   | 134        |
| 5.2.1. Estructura.....  | 134        |
| 5.2.2. Preparación del sustrato y nitridación .....   | 135        |
| 5.2.3. Capas amortiguadoras .....   | 136        |
| 5.2.3.1. Capa amortiguadora de AlN.....   | 136        |
| 5.2.3.2. Capa amortiguadora de GaN .....  | 138        |
| 5.3. Seudo-substratos de GaN ( <i>templates</i> ) .....   | 139        |
| 5.3.1. Características de los substratos .....  | 139        |
| 5.3.2. Preparación de los substratos para el crecimiento .....                                    | 141        |
| 5.3.3. Capas de GaN crecidas sobre <i>templates</i> .....   | 141        |
| 5.4. Crecimiento de capas de Al <sub>0,30</sub> Ga <sub>0,70</sub> N sobre varios substratos..... | 142        |
| 5.4.1. Patrones de RHEED .....  | 142        |

|   |     |
|---|-----|
| 5.4.2. Medidas de microscopía AFM y SEM .....                     | 143 |
| 5.4.3. Medidas de difracción de rayos-X.....                      | 145 |
| 5.4.4. Fotoluminiscencia.....                                     | 145 |
| 5.4.5. Medidas de transmisión óptica .....                        | 146 |
| 5.4.6. Formación de grietas (“cracks”) en las capas de AlGaN..... | 147 |
| 5.5. Conclusiones.....  | 149 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>6. Fabricación de detectores y caracterización electro-óptica en el UV cercano.....</b>                  | <b>151</b> |
| 6.1. Fotodiodos Schottky.....   | 152        |
| 6.1.1. Fabricación .....  | 152        |
| 6.1.1.1. Pasos básicos .....  | 153        |
| 6.1.1.2. Avances tecnológicos .....   | 154        |
| 6.1.2. Fotodiodos sobre sustrato de silicio .....   | 156        |
| 6.1.2.1. Detección del visible y ajuste de las condiciones del AlN .....                                    | 157        |
| 6.1.2.2. Respuesta espectral.....   | 159        |
| 6.1.2.3. Magnitud de la respuesta y linealidad .....  | 160        |
| 6.1.2.4. Velocidad de respuesta .....   | 162        |
| 6.1.3. Efecto de las condiciones de crecimiento sobre las características del dispositivo.....              | 164        |
| 6.1.4. Comparación de fotodiodos de AlGaN fabricados sobre Si(111), zafiro y GaN ( <i>templates</i> ) ..... | 165        |
| 6.2. Fotoconductores / metal-semiconductor-metal .....  | 167        |
| 6.2.1. Fabricación .....  | 172        |
| 6.2.2. Efecto del metal de contacto.....  | 175        |
| 6.2.3. Efecto del contenido de aluminio .....   | 177        |
| 6.2.4. Temperatura de operación .....   | 181        |
| 6.2.5. Efecto de la formación de grietas en las capas epitaxiales .....                                     | 183        |
| 6.2.6. Degradación.....   | 185        |
| 6.2.7. Dispositivos fotoconductores y MSM ciegos al Sol.....  | 189        |
| 6.2.7.1. Medidas de ruido .....   | 190        |
| 6.2.7.2. Fotocorriente y corriente de oscuridad .....   | 191        |
| 6.3. Nueva máscara de fotolitografía.....   | 194        |
| 6.4. Efecto de la pasivación sobre dispositivos ciegos al Sol.....  | 198        |

---

|   |            |
|---|------------|
| 6.4.1. Características I-V .....  | 199        |
| 6.4.2. Linealidad y fotorrespuesta .....                                    | 202        |
| 6.5. Conclusiones.....  | 203        |
| <b>7. Caracterización en el UV de vacío y rayos-X de baja energía .....</b> | <b>205</b> |
| 7.1. Interacción radiación-semiconductor .....                              | 206        |
| 7.1.1. Teoría de la absorción .....   | 206        |
| 7.1.2. Energía de ionización .....  | 209        |
| 7.1.3. Defectos de radiación .....  | 213        |
| 7.2. (Al)GaN y radiación de altas energías.....                             | 214        |
| 7.3. Medidas con radiación sincrotrón .....                                 | 217        |
| 7.3.1. UV extendido.....  | 217        |
| 7.3.2. UV extremo y rayos-X de baja energía .....                           | 222        |
| 7.3.3. Eficiencia cuántica.....   | 223        |
| 7.3.4. Diamante-AlGaN.....  | 224        |
| 7.4. Conclusiones.....  | 226        |
| <b>8. Aplicaciones .....</b>  | <b>228</b> |
| 8.1. Monitorización del UV-B. Eritema .....                                 | 230        |
| 8.2. Detección de llamas de hidrocarburos.....                              | 233        |
| 8.2.1. Alarma ante la ausencia de llama .....                               | 237        |
| 8.2.1.1. Detectores ciegos al Sol.....                                      | 237        |
| 8.2.1.2. Detectores de radicales OH .....                                   | 238        |
| 8.2.2. Control de la calidad de la combustión .....                         | 240        |
| 8.3. Aplicaciones en astronomía.....  | 243        |
| 8.3.1. Características I-V de matriz 1x6 .....                              | 247        |
| 8.3.2. Respuesta espectral.....   | 248        |
| 8.4. Conclusiones.....  | 249        |
| <b>9. Conclusiones y trabajo futuro.....</b>                                | <b>251</b> |
| 9.1. Crecimiento de AlGaN por MBE.....                                      | 251        |
| 9.2. Fabricación de dispositivos detectores .....                           | 253        |
| 9.3. Caracterización de dispositivos en el UV cercano .....                 | 254        |
| 9.4. Caracterización de detectores en el UV de vacío .....                  | 255        |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 9.5. Aplicaciones .....   | 256 |
| 9.6. Trabajo futuro ..... | 258 |