

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
DE TELECOMUNICACIÓN



**Crecimiento y caracterización de Nitruros del
grupo III sobre Si(111) por epitaxia de haces
moleculares**

Tesis Doctoral

Presentada por:

D. Miguel Ángel Sánchez García
Ingeniero de Telecomunicación

Director:

D. Enrique Calleja Pardo
Catedrático de Universidad

Madrid, Noviembre de 2000

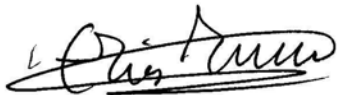
Tribunal nombrado por el Mgfco. Y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día ...26..... de SETIEMBRE... de 2000..

Presidente D. ELIAS MUÑOZ MERINO
Vocal D. KLAUS PLOOG
Vocal D. JAMES S. SPECK
Vocal D. MANUEL ELICES CALAFAT
Secretario D. FERNANDO CALLE GÓMEZ

Realizado el acto de lectura y defensa de la Tesis el día ...27... de ~~Setiembre~~ de 2000..
enMADRID.....

Calificación Sobresaliente "cum Laude"

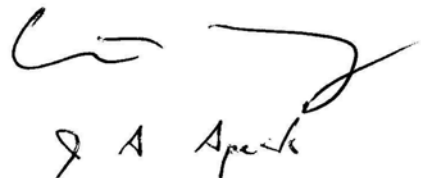
EL PRESIDENTE



LOS VOCALES



EL SECRETARIO



Resumen

Los nitruros del grupo III (GaN, AlN, InN) han sido considerados durante muchos años como semiconductores ideales para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que funcionen en el margen azul-ultravioleta (UV). La posibilidad de sintetizar los distintos compuestos ternarios, hacen que estas aleaciones de *gap* directo cubran un amplio espectro de energías, desde los 1,9 eV (rojo) del InN, pasando por 3,4 eV (UVB) del GaN, hasta los 6.2 eV (UVC) del AlN. Entre las muchas aplicaciones de interés, cabe destacar aquellas relacionadas con la industria de pantallas gráficas, el almacenamiento óptico de datos y la detección de radiación ultravioleta y sus implicaciones a la hora de estudiar la capa de ozono en la atmósfera. La naturaleza química de los enlaces en estos materiales hace que posean una gran estabilidad y resistencia en ambientes corrosivos y/o de alta temperatura, por lo que también son considerados como candidatos ideales para dispositivos de electrónica de alta temperatura o de alta potencia, y resistentes a radiación ionizante.

El principal objetivo de esta tesis ha sido el crecimiento de nitruros del grupo III (GaN, AlN y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) por epitaxia de haces moleculares (MBE) asistido por plasma de nitrógeno, utilizando sustratos de Si en la dirección (111). Este objetivo lleva consigo un proceso de optimización de las condiciones de crecimiento para poder obtener material de alta calidad sobre los cuales fabricar un dispositivo optoelectrónico. Para conseguir dicha optimización, se ha utilizado una serie de técnicas de caracterización (estructurales, ópticas y eléctricas) que confirman la calidad del material.

La razón de flujos moleculares de los elementos III (Ga, Al) y V (N) utilizada durante el crecimiento es el parámetro más crítico que controla la morfología de la capa crecida así como sus propiedades ópticas y eléctricas. Un estudio del valor de dicha razón confirma que razones III/V con exceso de nitrógeno ($\text{III/V} \ll 1$) da lugar a un crecimiento de microcristales columnares, mientras que con razones ligeramente ricas en Ga ($\text{III/V} \geq 1$) se obtienen capas compactas. El control de dicha razón III/V durante el crecimiento es fundamental. Las capas de GaN con mejor calidad cristalina son

crecidas utilizando una capa intermedia (*buffer*) de AlN y un crecimiento en dos etapas: un inicio con una velocidad muy lenta (0.08 $\mu\text{m/h}$) para luego continuar con una velocidad típica de 0.48 $\mu\text{m/h}$.

El dopado tipo-n de las capas de GaN y AlGaIn se obtiene fácilmente utilizando Si como especie donante, alcanzando niveles de dopado por encima de 10^{19} cm^{-3} . El dopado tipo-p se analiza con Be, Mg y C. De los tres aceptores, el Be resulta ser la especie aceptora con menor energía de activación (90 meV) según las medidas ópticas. No se puede medir una conductividad eléctrica tipo-p debido a problemas de solubilidad del Be en el GaN y a la posibilidad de que exista un fenómeno de autocompensación al formarse Be intersticial, que actúa como un donante. Se estudia la manera de aumentar la solubilidad del Be en GaN utilizando el dopado simultáneo en capas de GaN con Be y Mg. Los resultados obtenidos en las medidas ópticas parecen indicar un aumento de la cantidad de Be en posición sustitucional.

Por último, la calidad cristalina de las capas de GaN y AlGaIn crecidas sobre Si(111) se verifica mediante el crecimiento y fabricación de dos dispositivos básicos como son: un diodo emisor de radiación ultravioleta (LED) y un fotodetector de barrera Schottky en el intervalo azul-ultravioleta. El diodo electroluminiscente, basado en una simple heterounión GaN:Mg / AlGaIn, tiene su emisión dominante centrada en 365 nm para una corriente de polarización de 15 mA, con un valor de FWHM de 8 nm. El fotodetector fabricado muestra una responsividad de 5 mA/W y un contraste UV/visible mayor de 10^4 .

Con estos últimos resultados se demuestra la posibilidad de utilizar la técnica de MBE para obtener capas de nitruros del grupo III sobre sustratos de Si(111), y de esta forma compartir la tecnología avanzada existente en Si con el potencial optoelectrónico que ofrecen los nitruros del grupo III.

Abstract

Group III nitrides (GaN, AlN, InN) have been considered during the past years as ideal candidates for the fabrication of optoelectronic devices working in the blue-ultraviolet (UV) range. The possibility of alloying the different ternary compounds, all with direct band gaps, allows them to cover a wide range of energies, from 1.9 eV (red) of InN, through the 3.4 eV (UVB) of GaN, until 6.2 eV (UVC) of AlN. Among the many interesting applications, it is worth to remark those related with the graphic displays industry, the optically storage of data and the detection of ultraviolet radiation and all their implications at the time of analyzing the ozone layer at the atmosphere. The chemical nature of the bonding in these compounds gives them a great stability and resistance under corrosive ambients and/ or of high temperature, being also considered as ideal candidates for high temperature / high power electronic devices.

The main objective of this thesis has been the growth of group III nitrides (GaN, AlN y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) by plasma-assisted (nitrogen) molecular beam epitaxy (MBE), using Si(111) substrates. This objective carries with it an optimization process of the growth parameters in order to obtain device-quality material on which to fabricate an optoelectronic device. To achieve such an optimization, a series of characterization techniques (structural, optical and electrical) have been employed, confirming the quality of the material grown.

The molecular flux ratio between the elements III (Ga, Al) and V (N) used during the growth is the most critical parameter governing the morphology of the layers and their optical and electrical properties. A study of the value of such ratio confirm that III/V ratios with excess of nitrogen ($\text{III/V} \ll 1$) lead to the growth of columnar microcrystals, while with III/V ratios slightly rich in gallium ($\text{III/V} \geq 1$) compact layers are obtained. Precise control of this III/V ratio during the growth is critical. The GaN layers showing the best crystal quality are grown using an intermediate AlN layer (buffer) and a two-stage growth: the beginning of the growth takes place at a very low growth rate ($0.08 \mu\text{m/h}$) to continue later with a standard growth rate of $0.48 \mu\text{m/h}$.

N-type doping of GaN and AlGa_N layers is achieved easily using Si, reaching doping levels above 10^{19} cm^{-3} . P-type doping is analyzed with Be, Mg and C. Among these three acceptors, Be turns out to have the lower activation energy (90 meV) according to the optical measurements. It has not been possible to measure a p-type electrical conduction, due to solubility problems of Be in GaN and to the possibility of existing a self-compensating process when Be is incorporated in the crystal lattice at interstitial positions, acting as a donor. The way of increasing the solubility of Be in GaN is studied using a codoping process of Be and Mg. The results obtained with optical measurements seem to indicate an increase of the number of Be atoms in substitutional position.

Finally, the crystal quality of the GaN and AlGa_N layers grown on Si(111) is verified by the growth and fabrication of two basic optoelectronic devices: an ultraviolet electroluminescence diode (LED) and a Schottky barrier photodetector working in the blue-ultraviolet range. The LED, based in a simple heterojunction GaN: Mg / AlGa_N, has a dominant emission at 365 nm for a bias current of 15 mA, with a FWHM value of 8 nm. The photodetector shows a responsivity of 5 mA/W and a UV/visible contrast greater than 10^4 .

With these last results, the possibility of using the MBE technique to obtain high quality group III nitride layers grown on Si(111) substrates is confirmed, and in this way to be able to share the mature existing Si technology with the high optoelectronic potential of the group III nitrides.

Índice general

1.- Introducción	1
1.1.- Los Nitruros del grupo III y sus aplicaciones.....	1
1.2.- Propiedades de los Nitruros del grupo III	4
1.2.1.- Estructura cristalina de los Nitruros del grupo III	5
1.2.2.- Propiedades ópticas del GaN	8
1.2.3.- Propiedades eléctricas del GaN	10
1.3.- Antecedentes sobre el crecimiento epitaxial de Nitruros del grupo III.....	12
1.3.1.- Crecimiento por epitaxia en fase vapor con metalorgánicos (MOVPE)	15
1.3.2.- Crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE)	18
1.4.- Objetivos de la Tesis	20
1.5.- Estructura de la Tesis	24
2.- Técnicas de caracterización de semiconductores aplicadas a los Nitruros del grupo III	27
2.1.- Introducción	27
2.2.- Caracterización Estructural	28
2.2.1.- Difracción de rayos-X (XRD)	28
2.2.2.- Técnicas de Microscopía	33
2.2.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	33
2.2.2.2.- Microscopía de fuerza atómica (AFM)	33
2.2.2.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	34
Defectos puntuales en GaN	34
Dislocaciones	36
Fronteras de grano	40
2.2.3.- Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)	41
2.3.- Caracterización óptica	44
2.3.1.- Fotoluminiscencia (PL)	44
2.3.2.- Catodoluminiscencia (CL)	48
2.4.- Caracterización Eléctrica	49
2.4.1.- Efecto Hall	49
2.4.2.- Medidas de capacidad-tensión.....	52

3.- Consideraciones previas sobre el crecimiento epitaxial de Nitruros-III por MBE asistido con plasma..... 55

3.1.- Introducción	55
3.2.- Aspectos generales del crecimiento epitaxial por MBE	56
3.3.- Selección del sustrato: ventajas y limitaciones	60
3.3.1.- Zafiro (Al_2O_3)	62
3.3.2.- SiC-6H	68
3.3.3.- GaAs	71
3.3.4.- Si(111)	72
3.4.- Descripción del sistema de PA-MBE	75
3.4.1.- Esquema general	75
3.4.2.- Fuentes de evaporación	79
3.4.3.- Circuito de nitrógeno ultrapuro y control del plasma	84

4.- Crecimiento y caracterización de GaN, AlN y AlGaN no dopado sobre Si(111) por PA-MBE..... 87

4.1.- Introducción	87
4.2.- GaN / Si(111)	89
4.2.1.- Crecimiento y caracterización estructural-óptica.	89
4.2.2.- Caracterización eléctrica	101
4.2.3.- Conclusiones	108
4.3.- AlN / Si(111)	109
4.3.1.- Crecimiento y caracterización estructural	111
4.3.2.- Conclusiones	120
4.4.- GaN / AlN / Si(111)	121
4.4.1.- Optimización del espesor de la capa intermedia de AlN	121
4.4.2.- Optimización del crecimiento de GaN / AlN / Si(111)	124
4.4.3.- Caracterización óptica del GaN/AlN/Si(111) optimizado	132
4.4.4.- Caracterización estructural del GaN/AlN/Si(111) optimizado	135
4.4.5.- Caracterización eléctrica del GaN/AlN/Si(111) optimizado.....	137
4.4.6.- Conclusiones	138
4.5.- Nanoestructuras en capas de GaN. Estudio de la morfología y emisiones específicas de PL.	139
4.5.1.- Estudio de las emisiones de PL en 3.450-3.456 eV (3.452-3.458 eV).....	145
4.5.2.- Estudio de la emisión centrada en 3.410 eV.....	152
4.5.3.- Conclusiones	157
4.6.- AlGaN / AlN / Si(111)	158
4.6.1.- Crecimiento y caracterización morfológica.....	158
4.6.2.- Caracterización óptica y eléctrica.....	163
4.6.3.- Conclusiones	165

5.- Crecimiento y caracterización de GaN y AlGaN dopado sobre Si(111) por PA-MBE	167
5.1.- Introducción.....	167
5.2.- Dopado tipo-n	168
5.2.1.- Caracterización de GaN:Si /AlN / Si(111).....	169
5.2.2.- Caracterización de AlGaN:Si / AlN / Si(111).....	182
5.3.- Dopado tipo-p	187
5.3.1.- Caracterización de GaN:Be	190
5.3.2.- Comparación del dopado tipo p con Be, Mg y C en GaN.....	198
5.3.3.- Dopado simultáneo con Be y Mg en capas de GaN.....	200
5.4.- Conclusiones.....	203
6.- Aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos : LEDs y Fotodetectores basados en (Al)GaN / Si(111)	205
6.1.- Introducción	205
6.2.- Diodo electroluminiscente (LED) crecido sobre Si(111).....	206
6.2.1.- Introducción.....	206
6.2.2.- Crecimiento y fabricación del LED.....	207
6.2.3.- Caracterización del LED.....	211
6.3.- Fotodetector crecido sobre Si(111).....	214
6.3.1.- Introducción.....	214
6.3.2.- Crecimiento y fabricación de un fotodetector UV de AlGaN / Si(111).....	215
6.3.3.- Caracterización del fotodetector.....	218
6.4.- Conclusiones	220
Conclusiones generales.....	221
Trabajos futuros	223
Apéndice A.- Propiedades mecánicas, térmicas y ópticas de los Nitruros del grupo III con estructura wurtzita	225
Apéndice B.- Preparación y limpieza de substratos de Si(111)	231
Bibliografía	235