

TESIS DOCTORAL: Crecimiento de nitruros del grupo III por epitaxia de haces moleculares para la fabricación de diodos electroluminiscentes en el rango visible-ultravioleta

AUTOR: Sergio Fernández Garrido

DIRECTOR: Prof. Dr. Enrique Calleja Pardo

El tribunal nombrado por el Mgfc. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día ..5.. de ...JUNIO..... de 200..9, para juzgar la Tesis arriba indicada, compuesto por los siguientes doctores:

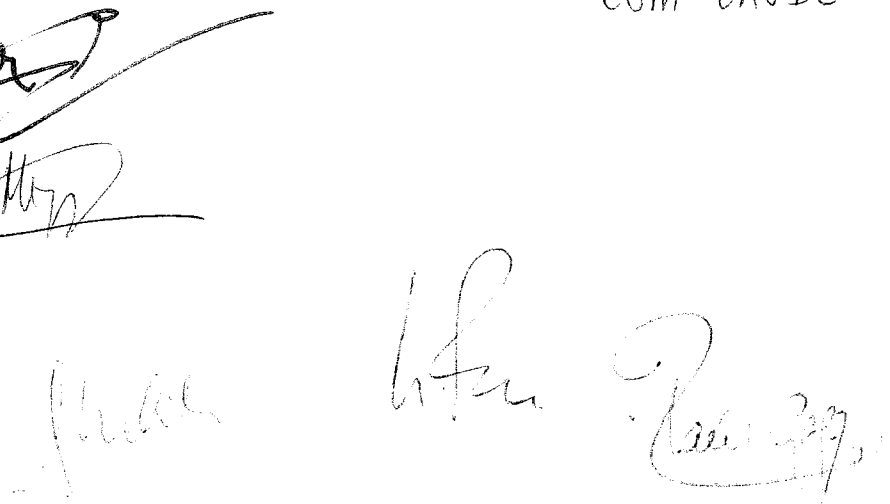
- Dr. ..ELIAS... MUÑOZ... MERINO..... (PRESIDENTE)
Dr. ..RAUL... GAGO... FERNANDEZ..... (VOCAL)
Dr. ..CZEJLAW..... SKIOP-BISZEWSKI..... (VOCAL)
Dr. ..HENNING..... PIECHOT..... (VOCAL)
Dr. ..MIGUEL... ANGEL... SANCHEZ... ARBUA..... (SECRETARIO)

Realizado el acto de lectura y defensa de la Tesis el día ..17.. de ..JUNIO..... de 200..9 en ...MADRID..... acuerda otorgarle la calificación de: ...SOBRESALIENTE CUM LAUDE

El Presidente :

El Secretario :

Los Vocales :



Índice general

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Glosario	xiii
Capítulo I: Introducción y objetivos de la tesis	1
1.1 Introducción	2
1.1.1 Evolución de los diodos electroluminiscentes	2
1.1.2 Principales aplicaciones de los LED y LD basados en III-N	6
1.1.3 Dificultades para el desarrollo de LED y LD basados en III-N	9
1.2 Objetivos de la tesis	12
1.3 Estructura de la memoria	14
Capítulo II: Propiedades básicas de los nitruros del grupo III	17
2.1 Introducción	18
2.2 Propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas	18
2.2.1 Estructura cristalina	18
2.2.2 Propiedades mecánicas	19
2.2.3 Polarización espontánea y piezoeléctrica	20
2.3 Estructura de bandas y propiedades ópticas	24
2.3.1 Estructura de bandas	24
2.3.2 Variaciones del <i>gap</i> con la composición, temperatura y deformación.....	25
2.3.3 Función dieléctrica	27
2.4 Defectos extensos en III-N	28

Índice general

2.4.1 Dislocaciones	29
2.4.2 Fronteras de grano	31
2.4.3 Fallos de apilamiento y dominios de inversión	31
Capítulo III: Técnicas experimentales	33
3.1 Introducción	34
3.2 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE)	34
3.2.1 Generalidades del crecimiento por MBE.....	34
3.2.2 Técnicas de análisis <i>in-situ</i>	37
3.2.2.1 Difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED)	37
3.2.2.2 Reflectometría láser	39
3.2.2.3 Espectroscopía de masas con línea de visión directa	41
3.2.3 Descripción de los sistemas MBE empleados para el crecimiento de III-N	42
3.3 Técnicas de caracterización óptica	46
3.3.1 Fotoluminiscencia, catodoluminiscencia y electroluminiscencia	46
3.3.2 Espectroscopía de absorción	47
3.4 Técnicas de caracterización estructural y morfológica	48
3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)	48
3.4.2 Técnicas de microscopía	50
3.4.3 Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) y canalización iónica	51
3.4.4 Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)	52
Capítulo IV: Un nuevo diagrama para el crecimiento de (0001) GaN mediante PA-MBE	55
4.1 Introducción	56
4.2 Crecimiento de (0001) GaN por PA-MBE	56
4.2.1 Diagrama de fases del GaN	56
4.2.2 Efecto de la relación de flujos Ga/N	58
4.2.3 Diagrama de crecimiento del (0001) GaN	60

4.3 Un nuevo diagrama para el crecimiento de (0001) GaN mediante PA-MBE.....	62
4.3.1 Descripción del sistema experimental	62
4.3.2 Estudio <i>in-situ</i> de los modos de crecimiento de (0001) GaN	64
4.3.3 Estudio <i>in-situ</i> de la descomposición y pérdidas del GaN	71
4.3.3.1 Análisis de la descomposición de GaN en vacío	71
4.3.3.2 Análisis de la descomposición y pérdidas del GaN durante el crecimiento y en vacío bajo flujo de Nitrógeno activo	75
4.3.4 Un nuevo diagrama para el crecimiento de (0001) mediante PA-MBE	81
4.4 Conclusiones	84
Capítulo V: Crecimiento y caracterización de capas gruesas y heteroestructuras	
de (0001) InAl(Ga)N/GaN	87
5.1 Introducción	88
5.2 Crecimiento de (0001) AlN y InN mediante PA-MBE	89
5.2.1 Crecimiento de AlN	89
5.2.2 Crecimiento de InN	90
5.3 Crecimiento de (0001) AlGaIn y InGaIn mediante PA-MBE	92
5.3.1 Crecimiento de AlGaIn	92
5.3.2 Crecimiento de InGaIn	94
5.4 Crecimiento por PA-MBE de capas de (0001) InAlIn y espejos Bragg de InAlIn/GaN ajustados en red	97
5.4.1 Introducción	97
5.4.2 Descripción del sistema experimental	97
5.4.3 Un diagrama para el crecimiento de (0001) InAlIn mediante PA-MBE	100
5.4.4 Crecimiento y caracterización de espejos Bragg ajustados en red	108
5.5 Crecimiento y caracterización de capas de (0001) InAlGaIn	114
5.5.1 Introducción	114
5.5.2 Descripción del sistema experimental	116

5.5.3 Efecto de la temperatura de crecimiento y de la fracción molar de AlN sobre la incorporación de In	117
5.5.3.1 Efecto de la temperatura de crecimiento	118
5.5.3.2 Efecto de la fracción molar de AlN	123
5.5.4 Caracterización morfológica y estructural	124
5.5.4.1 Caracterización morfológica	124
5.5.4.2 Caracterización estructural	126
5.5.5 Caracterización óptica	130
5.5.5.1 Medidas de PL a temperatura ambiente	130
5.5.5.2 Estimación del parámetro de curvatura correspondiente al In en InAlGaN	130
5.5.5.3 Localización excitónica en InAlGaN	136
5.6 Conclusiones	141
Capítulo VI: Crecimiento, procesado y caracterización de diodos electroluminiscentes	143
6.1 Introducción	144
6.2 Crecimiento de diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de InGaN	144
6.2.1 Descripción del sistema experimental	144
6.2.2 Crecimiento y caracterización de pozos cuánticos de InGaN	146
6.2.3 Crecimiento de diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de InGaN	153
6.3 Crecimiento de diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de GaN	156
6.3.1 Descripción del sistema experimental	156
6.3.2 Crecimiento y caracterización de pozos cuánticos de GaN	156
6.3.3 Crecimiento de diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de GaN	163
6.4 Procesado y caracterización de diodos electroluminiscentes	165
6.4.1 Descripción del sistema experimental	165
6.4.2 Procesado de diodos electroluminiscentes	167

6.4.3 Caracterización de diodos electroluminiscentes	170
6.4.3.1 Diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de InGaN	170
6.4.3.2 Diodos electroluminiscentes con pozos cuánticos de GaN	175
6.5 Conclusiones	178
Capítulo VII: Crecimiento de nanocolumnas de (Al)GaN sobre Si(111) para la	
fabricación de matrices de nano-LED	181
7.1 Introducción	182
7.2 Descripción del sistema experimental	183
7.3 Crecimiento de NC de (Al)GaN sobre Si(111)	184
7.3.1 Aspectos generales sobre el crecimiento de NC de GaN	184
7.3.2 Crecimiento de NC de GaN sobre Si(111)	186
7.3.3 Crecimiento de NC de AlGaN sobre Si(111)	190
7.4 Crecimiento y caracterización de QDisk de GaN/AlGaN	192
7.4.1 Crecimiento y caracterización de QDisk	192
7.4.2 Sobre el confinamiento de los portadores en QDisk de GaN/AlGaN	195
7.4.2.1 Simulación de los perfiles de las bandas	195
7.4.2.2 Distribución inhomogénea de la deformación en el interior de los QDisk	197
7.4.2.3 Confinamiento en QDisk de GaN/AlGaN	198
7.5 Acerca de la nucleación de NC de GaN sobre Si(111)	201
7.5.1 Crecimiento de NC de GaN sobre Si(111) con gotas de Ga	201
7.5.2 Teoría de la capilaridad	203
7.5.3 Un modelo para el crecimiento de NC de GaN sobre Si(111)	203
7.6 Conclusiones	208
Capítulo VIII: Conclusiones y trabajo futuro	
209	
8.1 Conclusiones y trabajo futuro	210
8.1.1 Conclusiones	210

8.1.1.1 Principales contribuciones al crecimiento de compuestos III-N por PA-MBE	210
8.1.1.2 Principales contribuciones al desarrollo de dispositivos	211
8.1.1.3 Contribuciones al crecimiento de NC de (Al)GaN sobre sustratos de Si(111) para la fabricación de matrices de nano-LED	211
8.1.2 Trabajo futuro	212
8.1.2.1 Pautas para la mejora de los UV-LED	212
8.1.2.2 Crecimiento de III-N sobre sustratos <i>no polares</i>	213
8.1.2.3 Fabricación de matrices de nano-LED de III-N	213
8.2 Conclusions and future work	214
8.2.1 Conclusions	214
8.2.1.1 Main contributions to the PA-MBE growth of III-N compounds	214
8.2.1.2 Main contributions to devices development	215
8.2.1.3 Contributions to the PA-MBE growth of (Al)GaN NC on Si(111) for the fabrication of nano-LED arrays	215
8.2.2 Future work	216
8.2.2.1 Future work to improve UV-LEDs	216
8.2.2.2 Growth of III-N on <i>non polar</i> substrates	216
8.2.2.3 Fabrication of nano-LED arrays of III-N NC	217
Bibliografía	219
Publicaciones y contribuciones a congresos	241

Resumen

En esta memoria se presenta el crecimiento por epitaxia de haces moleculares asistida por plasma (PA-MBE) de compuestos (0001) III-N. Su estudio viene motivado por la necesidad de mejorar las prestaciones de los diodos electroluminiscentes (LED) con emisión en el rango visible-ultravioleta para su aplicación en sistemas de iluminación con luz blanca, sistemas de señalización, dispositivos de almacenamiento óptico de alta densidad y sistemas de esterilización.

Los modos de crecimiento y la morfología del (0001) GaN se analizaron en función de la temperatura del sustrato y de la relación de flujos Ga/N. Los resultados evidencian tres modos de crecimiento: *tridimensional* (3D), *capa a capa* (2D) y *por corrimiento de escalones* (1D). Las condiciones de crecimiento que dan lugar a cada uno de estos modos se resumieron en un diagrama universal para el crecimiento de (0001) GaN por PA-MBE.

La morfología y composición del ternario (0001) InAlN fueron analizadas en función de la relación de flujos y de la temperatura del sustrato. De manera análoga al GaN, los resultados obtenidos se emplearon para construir un diagrama universal de crecimiento. La obtención de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con $x \sim 0.17$ abrió las puertas a la fabricación de espejos Bragg (DBR) de InAlN/GaN con ajuste en red centrados a ~ 400 nm y con reflectividades de hasta un 60 % para un total de 10 períodos.

El análisis presentado en esta memoria acerca de la incorporación de In en (0001) InAlGaN en función de la temperatura del sustrato y la relación de flujos Al/Ga muestra que la incorporación de In disminuye con ambos parámetros. La calidad cristalina de las capas de InAlGaN resultó ser comparable a la de los sustratos de GaN/zafiro empleados para su crecimiento. El estudio de sus propiedades ópticas, mediante fotoluminiscencia (PL) y espectroscopía de absorción, reveló la presencia de fenómenos de localización excitónica causados por fluctuaciones de composición. Para un contenido de In fijo, estos fenómenos

resultaron ser tanto más notables cuanto mayor fue el contenido de Al. Debido a que la localización excitónica reduce la probabilidad de recombinación no radiativa, los resultados sugieren que el cuaternario InAlGaN puede ser empleado para mejorar la eficiencia de los LED de emisión ultravioleta.

La optimización del crecimiento de los distintos compuestos III-N permitió la fabricación de LED con pozos cuánticos (QW). Variando la composición y el espesor de los QW se consiguieron LED con emisiones a 355 y 400 nm.

Con objeto de fabricar en un futuro matrices de nano-LED se analizaron el crecimiento y las propiedades de las nanocolumnas (NC) de (0001) (Al)GaN. La optimización de su crecimiento auto-ensamblado, sobre sustratos de Si (111), hizo posible la fabricación de discos cuánticos (QDisk) de GaN embebidos en NC de AlGaN. Las propiedades de estos sistemas fueron estudiadas mediante PL en función del espesor de los QDisk y del contenido de Al de las NC y barreras. Para finalizar, se propone un modelo teórico para explicar el crecimiento auto-ensamblado de NC de III-N sobre Si(111).