

**CARACTERIZACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS
DELGADAS DE GaN DOPADAS CON TIERRAS RARAS POR EL
MÉTODO DE DEPOSICIÓN POR LÁSER PULSADO**

por

CÉSAR E. ECHEVARRÍA NARVÁEZ

Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2005**

Aprobado por:

Félix E. Fernández, Ph. D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Rafael Ramos, Ph. D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dorial Castellanos, Ph. D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Urayoan Walker, Ph. D.
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Félix E. Fernández, Ph. D.
Director del Departamento

Fecha

ABSTRACT

The wide band gap semiconductor GaN doped with rare earths is of great interest in electronic and optoelectronic applications, because of its capability for emission in the visible and infrared spectrum when photostimulated. The study of these materials allows expansion of applications of light emitting devices, solid-state lasers, flat panels, optic detectors and optical storage devices. This semiconductor has been broadly investigated and fabricated with the use of various techniques such as Metal Organic Molecular Beam Epitaxy (MOMBE), Chemical Vapor Deposition (CVD), and Molecular Beam Epitaxy (MBE), and doped *in situ* by evaporation of the doping material or *ex situ* by ion implantation. The technique used in this research was Pulsed Laser Deposition (PLD) and materials were doped *in situ* with the use of a thermal evaporator.

It was possible to dope GaN with Er and Pr obtaining thin films with good crystal quality and surface morphology, and with uniform granular distribution. A series of thin films using different fluxes of doping material were grown, in order to find adequate parameter for photoluminescence of the rare earth on these materials. The optical properties of these thin films were studied by photoluminescence spectroscopy, but it was not possible to observe luminescence by the dopants.

Thin films of GaN by PLD with a GaN were grown buffer and without the use of a buffer and these were compared by means of results of the optical microscope, X ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM) and photo spectroscopy, showing very similar characteristics.

RESUMEN

El semiconductor GaN dopado con tierras raras, es de gran interés por sus aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, debido a su capacidad de emisión de luz en el rango visible e infrarrojo al ser fotoestimulado. El estudio de estos materiales permite ampliar el campo de aplicación en dispositivos emisores de luz, láser de estado sólido, pantallas planas, detectores ópticos y almacenadores ópticos. Estos semiconductores han sido ampliamente investigados y fabricados con el uso de distintas técnicas de deposición como son las de “Metal Organic Molecular Beam Epitaxy” (MOMBE) , “Chemical Vapor Deposition” (CVD), “Molecular Beam Epitaxy” (MBE) y las películas son dopadas *in situ* por evaporación del elemento dopante o *ex situ* por implantación de iones. La técnica utilizada en esta investigación fue la Deposición por Láser Pulsado (DLP) y los materiales fueron dopados *in situ* con un evaporador termal.

Fue posible dopar GaN con Er y Pr obteniendo películas con buena calidad cristalina y morfología superficial, y con distribución granular uniforme. Se crecieron una serie de películas usando diversos flujos de material dopante con el fin de encontrar los parámetros adecuados para la fotoluminiscencia. Las propiedades ópticas de estas películas fueron estudiadas usando espectroscopia de fotoluminiscencia, pero no fue posible observar la luminiscencia de los dopantes.

Se crecieron películas con el método de DLP con amortiguador y sin amortiguador de GaN y estas fueron comparadas con los resultados obtenidos de las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopio de fuerza atómica (AFM) y fotoluminiscencia, demostrando que sus características son muy similares.

Aviso de Derecho de Autor

Por este medio autorizo a la Biblioteca de la Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, la copia parcial o total de este documento, con uso exclusivo para fines investigativos.

César E. Echevarría Narváez

Fecha

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que de una u otra forma han contribuido en la culminación exitosa de una etapa muy importante en mi vida, es por esta razón que no puedo dejar pasar por alto evocarlas en la evidencia escrita de este logro, son ellas:

Dr. Félix E. Fernández, me siento orgulloso de haber podido trabajar en su equipo de investigación, usted se merece el título de maestro. Gracias por su colaboración, por su paciencia y por dirigirme en la dirección correcta, ayudándome a encontrar la mejor ruta para surgir en mi investigación.

Ing. Alfredo Moreau, gracias por sus inventos y diseños oportunos y eficientes, que me permitieron avanzar en el proceso experimental de mi investigación. Gracias por su apoyo técnico en los momentos de mayor complicación.

Dr. Weiyi Jia, gracias por facilitarme las instalaciones de su laboratorio y asistirme en la medición de las lecturas de luminiscencia.

Iris Narváez, gran madre y mujer ejemplo de fortaleza, me has brindado tu apoyo incondicional cada día de mi vida, tu cariño sin límite y consejos oportunos son una gran razón para buscar mi superación y dar lo mejor de mí como persona y profesional.

Juan González, gracias por tus consejos y por enseñarme a creer en mí en los momentos en que más lo necesitaba, eres como un padre para mí. A mis hermanos Tito, Ivette y Aixa, por su afecto y apoyo en todo momento.

A mi novia Ana María Ruíz gracias a su continuo apoyo y compañía que fueron una fuente inagotable de motivación para llegar a la culminación de este logro.

Gracias a mis compañeros Armando Rúa, Joaquín Aparicio, Carlos Pitre, por su ayuda y consejos en el transcurso de esta investigación.

CONTENIDO

Lista de Tablas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Gráficas	xi
Capítulo I	13
Introducción	13
Capítulo II	16
Mecanismos de excitación de las TR⁺³	16
II-1 Niveles de Energía	16
II-2 Excitación directa	16
II-3 Excitación indirecta	18
Capítulo III	23
III-1 Características y Descripción del GaN	23
Capítulo IV	25
Trabajos previos sobre GaN	25
Capítulo V	27
Fabricación de GaN:TR⁺³	27
Capítulo VI	30
Fabricación	30
VI-1 Descripción de los instrumentos utilizados	30
VI-2 Substrato	33
VI-3 Procedimiento de fabricación para las películas de GaN y GaN:TR ⁺³	34

Capítulo VII	36
Análisis de Resultados	36
VII-1 Introducción	36
VII-2 Películas de nitruro de galio	36
VII-3 Películas crecidas con amortiguador y sin amortiguador	39
VII-4 Resultados para muestra de GaN:TR	51
VII-5 Fotoluminiscencia de GaN:Er	59
Capítulo VIII	70
Conclusiones	70
REFERENCIAS	72

LISTA DE TABLAS

Tabla VII.1	Parámetros de fabricación para GaN	38
Tabla VII-2.	Parámetros usados en la fabricación de GaN dopado con praseodimio ..	52
Tabla VII-3	Datos obtenidos por la microbalanza de cuarzo	54
Tabla VII-4	Parámetros usados en la fabricación de GaN dopado con Erbio	60

LISTA DE FIGURAS

Figura II-1:	Ilustración de una trampa isoelectrónica representada por una elipse. Las energías de banda de conducción y de valencia en el GaN son representadas por E_c y E_v respectivamente. También se ilustran las bandas de aceptación (trampa de huecos) y donación (trampa de electrones) debidas a la presencia de los núcleos isoelectrónicos	17
Figura II-2:	Núcleo de trampa isoelectrónica excitada directamente por un fotón con energía E_p	17
Figura II-3:	Excitación directa de un núcleo isoelectrónico por un electrón caliente	18
Figura II-4:	Un electrón en la banda de valencia sube a la banda de conducción dejando así un par electrón y hueco en la región del núcleo isoelectrónico	19
Figura II-5:	El electrón es capturado por la trampa isoelectrónica y esta se carga negativamente.....	20
Figura II-6:	Creación de un par ligado electrón – hueco por la trampa isoelectrónica cargada negativamente	20
Figura II-7:	La energía del excitón es transferida a los niveles $4f^n$ por un proceso no radiante (efecto de Auger)	21
Figura II-8:	Luego del electrón ser capturado este puede transferir su energía directamente a los niveles internos $4f^n$	22
Figura II-9:	Un electrón en la banda de conducción transfiere su energía a los niveles internos $4f^n$ al ser capturado por un hueco en la trampa isoelectrónica	22
Figura III-1:	Estructura cristalina tipo wurzita de GaN.	23

Figura VI-1:	En el diagrama se ilustra como los crisoles de tántalo son calentados por la incidencia de electrones	31
Figura VI-2:	Evaporador Termal	32
Figura VI-3:	Representación del montaje óptico y de las fuentes de nitrógeno y de las TR ⁺³	32
Figura VII-1:	Foto de GaN/Si(111) tomada con el microscopio óptico a una magnificación de X10. En esta foto se puede apreciar la cantidad excesiva de particulado a causa de rotar el blanco de Ga	44
Figura VII-2:	Foto de GaN/Si(111) tomadas con un microscopio óptico a una magnificación de x10. En esta foto se puede apreciar una disminución considerable del particulado al no rotar el blanco.....	45
Figura VII-3:	Foto de Si(111) tomada con el microscopio óptico a una magnificación x10. En esta foto se puede ver una cantidad considerable de defectos en la superficie del sustrato.....	45
Figura VII-4:	Representación en 2-D y en 3-D de la imagen tomada por el AFM a la muestra n-331. El RMS de la superficie es de 11.1 Å.....	46
Figura VII-5:	Imagen plana del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339.....	47
Figura VII-6:	Imagen en 3D del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339.....	48
Figura VII-7:	Vista lateral del arreglo usado para estimar el material evaporado por el evaporador termal	54
Figura VII-8:	Imagen plana del barrido realizado por el AFM en la muestra N-435.....	64
Figura VII-9:	Imagen en 3D del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339	65

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica VII-1:	Espectro de difracción de XRD de la muestra con amortiguador N-343. El pico que se observa se encuentra en 34.6° correspondiente a la orientación (0 0 0 1), y el pico correspondiente al sustrato no se observa	40
Gráfica VII-2:	Espectro de difracción de XRD de la muestra sin amortiguador N-331. El pico que se observa se encuentra en 34.6° correspondiente a la orientación (0 0 0 1), y el pico que se observa en 41.7° corresponde al sustrato	41
Gráfica VII-3:	Comparación entre el espectro de emisión para una muestra sin amortiguador (a) y con amortiguador (b).....	42
Gráfica VII-4:	Gráficas de luminiscencia vs. largo de onda tomadas en diferentes regiones de la muestra N-331. Mirando las gráficas a, b, c y d podemos ver que la película no es homogénea.....	50
Gráfica VII-5:	Fuerte emisión en 378 nm de la película de GaN:Pr. No se pudo observar un espectro de emisión característico a Pr	52
Gráfica VII-6:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Pr, con un pico en (0 0 2)	55
Gráfica VII-7:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Pr, con un pico ancho y de baja intensidad en (0 0 2). El pico que se observa en el grado 41.7 le corresponde al sustrato de zafiro ...	56
Gráfica VII-8:	Tasa de crecimiento en relación con la corriente de iones del evaporador termal. La tasa de crecimiento se encontró con la ayuda de la microbalanza de cuarzo	58
Gráfica VII-9:	Flujo de Er en relación con la corriente de iones del evaporador termal	58

Gráfica VII-10:	Relación entre la corriente de iones y la corriente de emisión registrada en el evaporador termal.....	59
Gráfica VII-11:	Espectro de fotoestimulación para GaN:Er. Esta película fue crecida con un alto flujo de Er	61
Gráfica VII-12:	Espectro de fotoestimulación para GaN:Er con una concentración atómica de Er baja.....	61
Gráfica VII-13:	Película N-434 de GaN:Er después de calentar a 1,000 °C por una hora en ambiente de N ₂ . El espectro muestra solamente la región de 500 nm a 650 nm.	62
Gráfica VII-14:	Película N-434 de GaN:Er antes de calentar a 1,000 °C	63
Gráfica VII-15:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er, con un pico en (0 0 2).....	66
Gráfica VII-16:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er y se puede observar el pico fino correspondiente al sustrato	67
Gráfica VII-17:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er. Se observan varios picos, incluso cerca de 32° el cual esta relacionado con ErN	68
Gráfica VII-18:	Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er. Esta película fue dopada con una alta concentración de Er, esto explica todos los picos que se observan	69

Capítulo I

Introducción

El estudio de películas delgadas de semiconductores de tipo III-V dopados con tierras raras (TR) es de gran interés por sus propiedades ópticas y electrónicas. En esta investigación se crecieron películas delgadas de GaN usando la técnica de deposición por láser pulsado (DLP) y fueron dopadas *in situ* con TR. Las tierras raras son elementos pertenecientes a la serie de los lantánidos y, de esta serie, los elementos que se encuentran desde Ce hasta Yb tienen un nivel 4f parcialmente lleno que se encuentra protegido por los niveles externos $5s^2 5p^6$. Si son introducidos como impurezas en un material anfitrión entonces al ser excitados emiten luz en el espectro visible como también en el infrarrojo.¹ En GaN las TR usualmente se ubican en la sub-red del catión (Ga); por eso se encuentran en un estado iónico +3 (TR^{+3}). El GaN es un anfitrión de interés para las TR^{+3} debido a que este material es un semiconductor de brecha ancha, lo cual lo hace transparente a la emisión visible de las TR^{+3} , y a su estabilidad química y térmica.² Además, por la ubicación de la mayoría de las TR^{+3} en la sub-red del catión (Ga) a diferencia del caso cuando se usan materiales II-VI como anfitrión, los cuales sufren defectos debido a la falta de neutralidad de carga.³

Debido a que el radio atómico covalente de las TR^{+3} (0.185 nm - 0.157nm) es más grande que el de Ga (0.126 nm) su electronegatividad de Pauli es menor en las TR^{+3} (1.1 – 1.25) que en el catión de Ga (1.81). Estas diferencias pueden crear trampas isoelectrónicas.⁴ Son llamadas isoelectrónicas porque las TR son isovalentes con el catión de Ga, o sea su configuración electrónica externa es la misma en Ga ($3s 3p$) y en

las TR (5s 5p). Se ha demostrado que las trampas isoelectrónicas juegan un papel importante en el mecanismo de excitación de las TR^{+3} .⁴

El GaN:TR⁺³ tiene aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes en los rangos visible e infrarrojo, en dispositivos de almacenamiento óptico de información y para la creación de pantallas planas. En la actualidad existen diversos métodos de crecimiento para películas de GaN y distintos métodos para dopar dichas películas delgadas de GaN con TR⁺³. Las técnicas de crecimiento utilizadas comúnmente son las de “Metal Organic Molecular Beam Epitaxy” (MOMBE), “Chemical Vapor Deposition” (CVD), “Molecular Beam Epitaxy” (MBE) y las películas son dopadas *in situ* por evaporación del elemento dopante o *ex situ* por implantación de iones. Hasta donde el autor conoce, no se ha informado sobre el crecimiento de películas delgadas de GaN:TR⁺³ por el método de deposición por láser pulsado (DLP). Esto nos motiva a implementar una técnica para dopar con TR⁺³ películas de GaN crecidas por deposición por láser pulsado (DPL).

En esta investigación se crecieron películas delgadas de GaN por DLP asistido por un haz de nitrógeno atómico y una serie de estas películas fueron dopadas *in situ* con TR⁺³. Esto se hizo con el propósito de obtener películas de GaN de alta calidad para así al ser dopadas con TR⁺³ emitan luz en el rango visible como también en el infrarrojo. La estructura, morfología y propiedades ópticas de estas películas fueron evaluadas con las siguientes técnicas de caracterización. Para estudiar la estructura cristalina de estas películas se utilizó un difractor de rayos x. Para determinar su luminiscencia las películas fueron fotoestimuladas a temperatura ambiente con un láser de argón Coherent modelo Innova 300. La emisión fue analizada por un espectrofotómetro doble Spex

modelo 1430. La morfología de la superficie de las películas fue estudiada con un microscopio de fuerza atómica (AFM) y un microscopio óptico.

Capítulo I

Introducción

El estudio de películas delgadas de semiconductores de tipo III-V dopados con tierras raras (TR) es de gran interés por sus propiedades ópticas y electrónicas. En esta investigación se crecieron películas delgadas de GaN usando la técnica de deposición por láser pulsado (DLP) y fueron dopadas *in situ* con TR. Las tierras raras son elementos pertenecientes a la serie de los lantánidos y, de esta serie, los elementos que se encuentran desde Ce hasta Yb tienen un nivel 4f parcialmente lleno que se encuentra protegido por los niveles externos $5s^2 5p^6$. Si son introducidos como impurezas en un material anfitrión entonces al ser excitados emiten luz en el espectro visible como también en el infrarrojo.¹ En GaN las TR usualmente se ubican en la sub-red del catión (Ga); por eso se encuentran en un estado iónico +3 (TR^{+3}). El GaN es un anfitrión de interés para las TR^{+3} debido a que este material es un semiconductor de brecha ancha, lo cual lo hace transparente a la emisión visible de las TR^{+3} , y a su estabilidad química y térmica.² Además, por la ubicación de la mayoría de las TR^{+3} en la sub-red del catión (Ga) a diferencia del caso cuando se usan materiales II-VI como anfitrión, los cuales sufren defectos debido a la falta de neutralidad de carga.³

Debido a que el radio atómico covalente de las TR^{+3} (0.185 nm - 0.157nm) es más grande que el de Ga (0.126 nm) su electronegatividad de Pauli es menor en las TR^{+3} (1.1 – 1.25) que en el catión de Ga (1.81). Estas diferencias pueden crear trampas isoelectrónicas.⁴ Son llamadas isoelectrónicas porque las TR son isovalentes con el catión de Ga, o sea su configuración electrónica externa es la misma en Ga ($3s 3p$) y en

las TR (5s 5p). Se ha demostrado que las trampas isoelectrónicas juegan un papel importante en el mecanismo de excitación de las TR^{+3} .⁴

El GaN:TR⁺³ tiene aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes en los rangos visible e infrarrojo, en dispositivos de almacenamiento óptico de información y para la creación de pantallas planas. En la actualidad existen diversos métodos de crecimiento para películas de GaN y distintos métodos para dopar dichas películas delgadas de GaN con TR⁺³. Las técnicas de crecimiento utilizadas comúnmente son las de “Metal Organic Molecular Beam Epitaxy” (MOMBE), “Chemical Vapor Deposition” (CVD), “Molecular Beam Epitaxy” (MBE) y las películas son dopadas *in situ* por evaporación del elemento dopante o *ex situ* por implantación de iones. Hasta donde el autor conoce, no se ha informado sobre el crecimiento de películas delgadas de GaN:TR⁺³ por el método de deposición por láser pulsado (DLP). Esto nos motiva a implementar una técnica para dopar con TR⁺³ películas de GaN crecidas por deposición por láser pulsado (DPL).

En esta investigación se crecieron películas delgadas de GaN por DLP asistido por un haz de nitrógeno atómico y una serie de estas películas fueron dopadas *in situ* con TR⁺³. Esto se hizo con el propósito de obtener películas de GaN de alta calidad para así al ser dopadas con TR⁺³ emitan luz en el rango visible como también en el infrarrojo. La estructura, morfología y propiedades ópticas de estas películas fueron evaluadas con las siguientes técnicas de caracterización. Para estudiar la estructura cristalina de estas películas se utilizó un difractor de rayos x. Para determinar su luminiscencia las películas fueron fotoestimuladas a temperatura ambiente con un láser de argón Coherent modelo Innova 300. La emisión fue analizada por un espectrofotómetro doble Spex

modelo 1430. La morfología de la superficie de las películas fue estudiada con un microscopio de fuerza atómica (AFM) y un microscopio óptico.

Capítulo II

Mecanismos de excitación de las TR^{+3}

II-1 Niveles de Energía

En las películas de $GaN:TR^{+3}$ la transición intraconfiguracional 4f-4f de las TR^{+3} son responsables por la emisión de luz. Estos niveles de energía 4f son afectados por las fuerzas electrostáticas producidas por los átomos de las capas externas y levemente por el cristal anfitrión.⁵ Como los iones de las TR^{+3} crean trampas isoelectrónicas (Figura II-1) los excitones acoplados crean mecanismos de excitación y recombinación diferentes a los casos cuando se tienen excitones acoplados a donantes neutrales o aceptantes.⁴ En el caso de un excitón acoplado a un donante neutral o aceptante el tiempo característico de luminiscencia es del orden de nanosegundos, mientras que en el caso de un excitón acoplado a una trampa isoelectrónica son del orden de miles de nanosegundos. Otra característica de importancia es que las trampas isoelectrónicas de las TR^{+3} dependen poco de la temperatura. Esto se debe al tipo de mecanismo dominante en la excitación de las TR^{+3} .

II-2 Excitación directa

Cuando ocurre fotoexcitación directa los electrones de los niveles 4f en las TR^{+3} absorben fotones con las energías adecuadas para ser excitados (Figura II-2). Lo mismo ocurre en el caso de excitación directa por catodoluminiscencia (CL) y electroluminiscencia (EL) en donde los electrones de los niveles 4f de los núcleos isoelectrónicos de las TR^{+3} son excitados por choques con electrones calientes (Figura

II-3). Este mecanismo de excitación directa no es tan interesante desde el punto de vista de posibles aplicaciones como el caso de excitación indirecta.

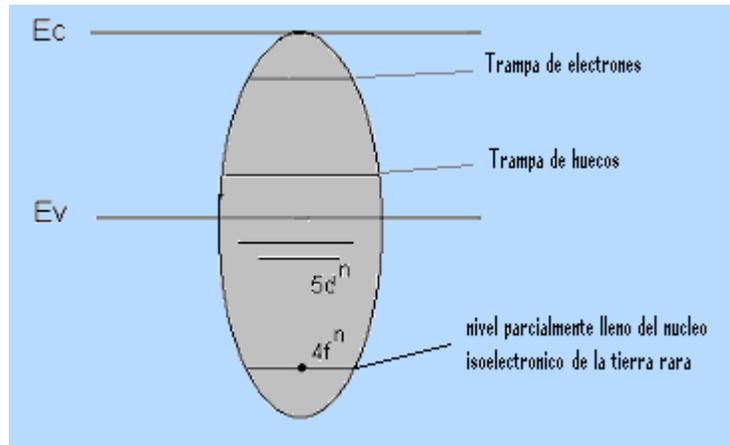


Figura II-1: Ilustración de una trampa isoelectrónica representada por una elipse. Las energías de banda de conducción y de valencia en el GaN son representadas por E_c y E_v respectivamente. También se ilustran las bandas de aceptación (trampa de huecos) y donación (trampa de electrones) debidas a la presencia de los núcleos isoelectrónicos.

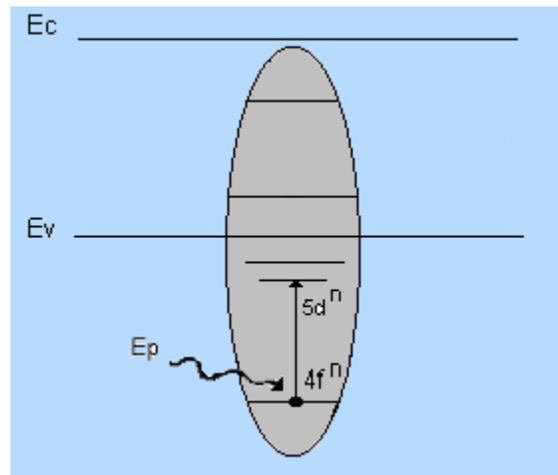


Figura II-2: Núcleo de trampa isoelectrónica excitado directamente por un fotón con energía E_p .

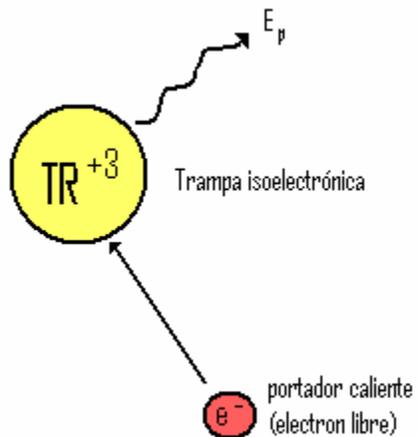


Figura II-3: Excitación directa de un núcleo isoelectrónico por un electrón caliente.

II-3 Excitación indirecta

Cuando las TR^{+3} son excitadas indirectamente estas son estimuladas por un par de electrón y hueco generado por un fotón con energía mayor que la de brecha de banda, o por un electrón caliente en CL , o inyectado como en el caso cuando tenemos una unión p-n por “forward bias”. Tomaremos de ejemplo el caso cuando las trampas isoelectrónicas son estimuladas por un fotón .⁴

Primero el material es estimulado por un fotón con una energía mayor que la de brecha de banda. La absorción del fotón hace que un electrón en la banda de valencia suba a la banda de conducción, dejando así un hueco en la banda de valencia (Figura II-4).

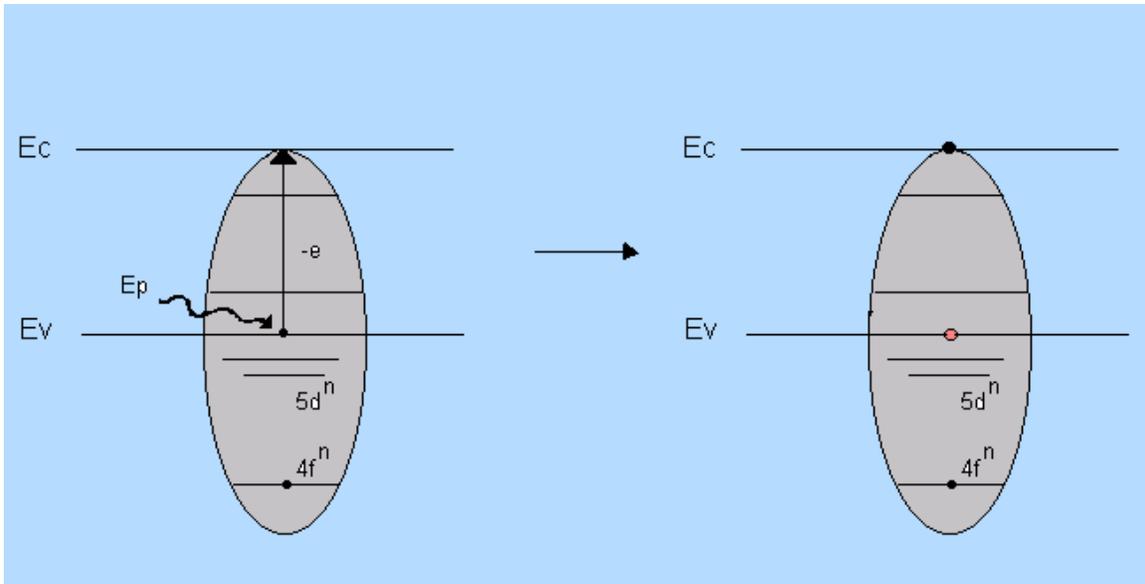


Figura II-4: Un electrón en la banda de valencia sube a la banda de conducción dejando así un par electrón y hueco en la región del núcleo isoelectrónico.

Si una trampa isoelectrónica captura este electrón esta se carga negativamente (Figura II-5). Luego, por las fuerzas electrostáticas producidas por este exceso de carga, esta captura un portador con carga opuesta (o sea un hueco) y se crea un par ligado electrón - hueco o excitón (Figura II-6)

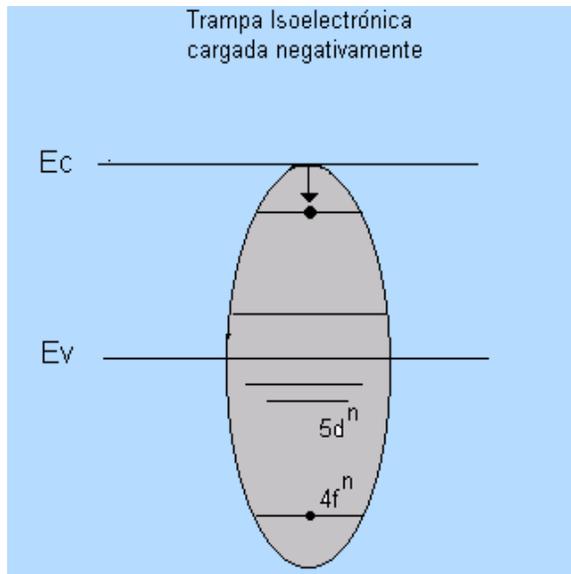


Figura II-5: El electrón es capturado por la trampa isoelectrónica y esta se carga negativamente.

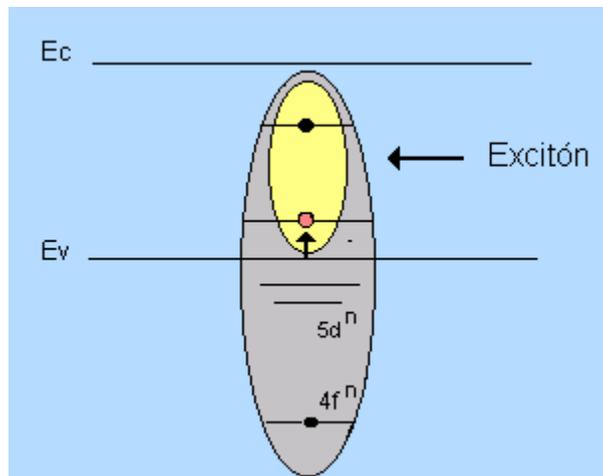


Figura II-6: Creación de un par ligado electrón – hueco por la trampa isoelectrónica cargada negativamente.

Luego de formarse este excitón la energía puede ser transferida a los niveles $4f$ por el efecto de Auger (proceso no radiante). (Figura II-7)

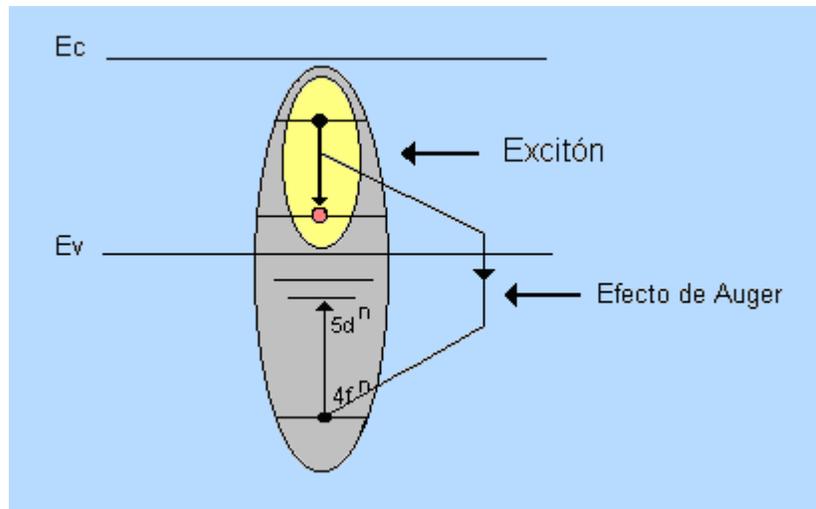


Figura II-7: La energía del excitón es transferida a los niveles $4f^n$ por un proceso no radiante (efecto de Auger).

Otro mecanismo de transferencia de energía a niveles internos se tiene cuando las trampas isoelectrónicas capturan un electrón y el electrón a su vez es capturado por un hueco libre en la banda de valencia. Luego este puede transferir su energía a los niveles $4f^n$ por medio del efecto de Auger (Figura II-8). También puede ocurrir por la transferencia de energía de un electrón libre en la banda de conducción a un hueco creado por la trampa isoelectrónica. (Figura II-9)

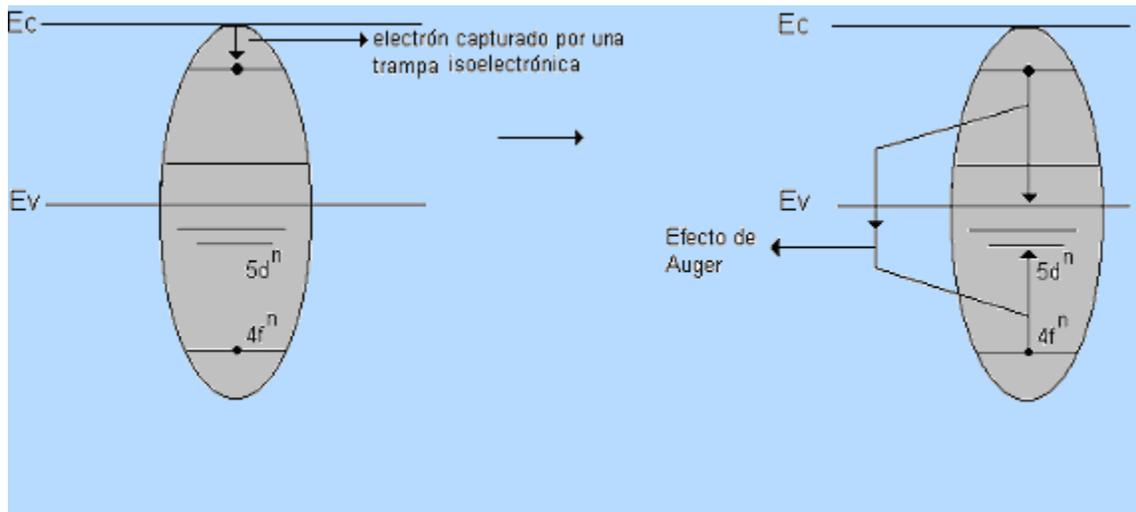


Figura II-8: Luego del electrón ser capturado este puede transferir su energía directamente a los niveles internos 4fⁿ.

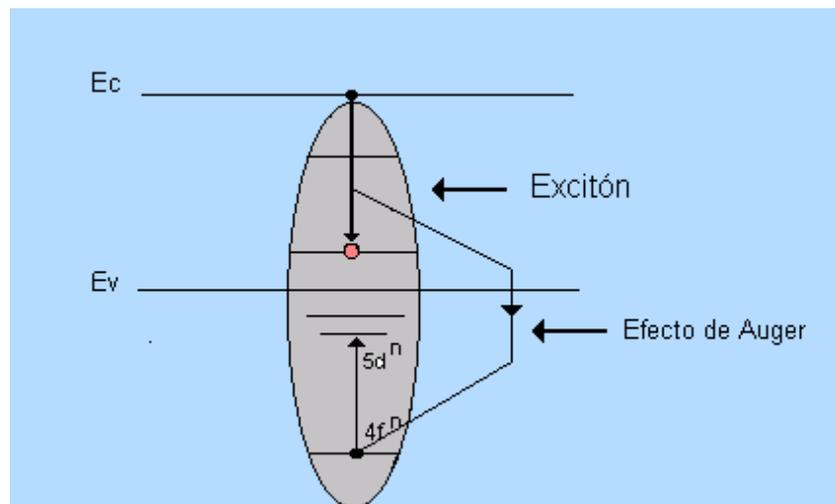


Figura II-9: Un electrón en la banda de conducción transfiere su energía a los niveles internos 4fⁿ al ser capturado por un hueco en la trampa isoelectrónica.

Capítulo III

Características y Descripción del GaN

El GaN es un semiconductor de brecha ancha (3.4 eV) perteneciente a los nitruros III-V, con enlace químico sp^3 y coordinación tetrahedral. Este enlace del GaN no es covalente puro y presenta una ionicidad de 35% debido al fuerte enlace con el anión de N.⁶ Su estructura cristalina es la de la wurzita, que consiste de dos subredes hexagonales interpenetradas (hcp). Una de las subredes tiene átomos de Ga y la otra átomos de nitrógeno (Figura III-1), con una secuencia de apilamiento ABABAB entre las bicapas en la dirección $\langle 0001 \rangle$.

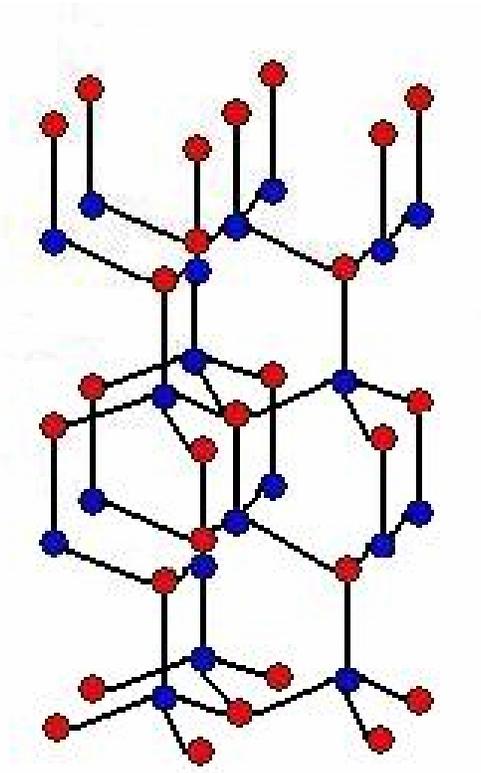


Figura III-1: Estructura cristalina tipo wurzita de GaN.⁷

El GaN es un semiconductor de transición directa, o sea que no necesita de un fonón para recombinarse a través de la brecha entre la banda de conducción y la banda de valencia. A consecuencia de ser un semiconductor de transición directa el número estados que logran recombinarse es mayor. Además, el tiempo de recombinación es menor, ya que no se necesita de un fonón en el proceso de recombinación, a diferencia de los semiconductores de transición indirecta como Si. Otra propiedad de importancia para su uso en dispositivos optoelectrónicos es que este material exhibe altos niveles de actividad óptica aún con una alta densidad de defectos ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).⁸

Algunas de sus aplicaciones en la industria lo son en diodos emisores de luz azul, verde y blanca, en láser de emisión azul y ultravioleta (que pueden ser usados en tecnología de almacenaje y lectura de información) y en dispositivos electrónicos con capacidad de resistir altas temperaturas y distintos tipos de radiación.

Capítulo IV

Trabajos previos sobre GaN

Para antes del 1989 los dispositivos emisores de luz (DEL) de GaN no eran posibles debido a que era muy difícil crear películas de GaN con conductividad de tipo p. No fue hasta el 1989 que Isamu Akasaki et al.⁹ e Hiroshi Amano et al.¹⁰ obtuvieron por primera vez GaN con conductividad tipo-p. Con esto se demostró que era posible el desarrollo de dispositivos emisores de luz (DEL) con GaN ya que era posible hacer una unión p-n, la cual es necesaria en la fabricación de DEL. Luego de esto se desarrollaron dispositivos emisores de luz amarilla, verde y azul por Shuji Nakamura. Para finales del 1995 el Dr. Nakamura reporta sobre el primer diodo láser azul de GaN usando pozos cuánticos múltiples de InGaN crecidos sobre un sustrato de zafiro.¹¹ Una aplicación importante para el láser de emisión azul y UV es en la tecnología de almacenaje y lectura de discos ópticos y magneto – ópticos, mejorando así la capacidad de almacenamiento debido a su corto largo de onda. Recientemente el primer detector de CDs comercial basados en estos emisores de luz azul fue introducido en el mercado por la compañía Sony.

Existen varias técnicas de crecimiento de películas de GaN, como lo son “Reactive Molecular Beam Epitaxy” (RMBE), “Metal Organic Vapor Phase Epitaxy” (MOVPE), “Molecular Beam Epitaxy” (MBE), “Metal Organic Molecular Beam Epitaxy” (MOMBE), y “Chemical Vapor Deposition” (CVD). Por su capacidad para cubrir grandes áreas las técnicas más utilizadas en la industria lo son RMBE y MOVPE. Una de las desventajas al utilizar estas técnicas son las altas temperaturas necesarias para la deposición, lo cual impide su uso en algunas aplicaciones. El mecanismo de crecimiento

utilizado en esta investigación fue el de DLP, que a diferencia de las técnicas antes mencionadas no necesita de altas temperaturas para su operación.

Varios grupos han informado sobre el crecimiento de películas delgadas de GaN por deposición por laser pulsado (DLP). Uno de los primeros fue R.F. Xiao y su grupo de trabajo, quienes para el 1996 intentaron crecer películas delgadas de GaN sobre un sustrato de sílica y un amortiguador de óxido de zinc.¹² Para esto usaron un blanco líquido de Ga y se introdujo amoníaco (NH_3) en la cámara como fuente de nitrógeno. Luego en el 1997 R.D. Vispute creció películas de GaN usando un blanco de GaN y también inyectó NH_3 en la cámara al momento de deposición.¹³ Los resultados obtenidos fueron comparables a los ya logrados por MOCVD y MBE. Para el 2000, F.E. Fernández y su grupo reportan sobre el crecimiento de películas de GaN/zafiro por el método de DLP asistido por una fuente de radio frecuencia, la cual rompe las moléculas de nitrógeno (N_2) para conseguir átomos de nitrógeno, que son mucho más reactivos.¹⁴ Las películas obtenidas fueron de alta calidad, con orientación del eje c paralelo al eje (0001) de zafiro. Se encontró que al fotoestimar el GaN con un láser de Ar (351.6nm), hubo fotoluminiscencia en el rango del amarillo-verde (550-560nm) y se detectó también emisión cerca del ultravioleta (365nm) correspondiente a la transición directa entre la banda de conducción y la de valencia.

K.W. Mah et al. fueron exitosos en crecer películas de GaN sobre sustratos de zafiro (0001) y GaAs (001) usando un blanco de Ga líquido asistido por una fuente de nitrógeno molecular (N_2) en una cámara a presión relativamente alta (5torr).¹⁵ Al fotoestimar las películas crecidas a 800°C observaron dos picos de emisión, en 3.368eV y 3.310 eV, en especial para las películas crecidas sobre GaAs(001).

Capítulo V

Fabricación de GaN:TR⁺³

El GaN:TR⁺³ ha demostrado gran promesa para el desarrollo de dispositivos emisores de luz. Estos podrían ser utilizados en el desarrollo de pantallas planas, gracias a que se pueden desarrollar dispositivos electroluminiscentes para obtener emisión en los 3 colores primarios; rojo (Eu, Pr), verde (Er) y azul (Tm).¹ Wilson et al. en el 1996 observaron una fuerte emisión en el infrarrojo centrada en 1.54 μm para una película delgada de GaN/zafiro dopada con Er.¹⁶ Esta fue depositada por MOMBE y dopada con Er por el método de implantación de iones y se encontró que su activación óptica mejoraba al codoparla con oxígeno. Steckl y Birkhahn fueron los primeros en reportar emisión en el rango visible para películas de GaN/zafiro. Estas fueron crecidas por la técnica de MBE y dopadas in-situ por una fuente sólida de Er.¹⁷ Estos reportaron la emisión de luz verde al fotoestimar las películas. Poco después Birkhahn y Steckl reportaron sobre la emisión de un verde visible a simple vista en películas de GaN:Er crecidas sobre Si(111) al ser fotoestimulada. Con esto demostraron la posibilidad del uso de estas películas en tecnología de silicio.¹⁸ A.J. Steckl y su grupo encontraron que las películas de GaN:Er / Si(111)¹⁹ pueden ser estimuladas eléctricamente utilizando contactos Schottky de aluminio. Se observó una emisión en el verde sin la ayuda de sensores. Luego se encontró que utilizando contactos de óxido-indio-estaño (ITO) en vez de contactos de metal la intensidad de luz emitida aumentaba.²⁰

Otros colores como el rojo y el azul se han obtenido con películas de GaN con impurezas de Pr, Eu y Tm como lo indican las investigaciones citadas a continuación. Se ha encontrado que las películas de GaN/Si al ser dopadas con Pr o Eu pueden emitir en el

rojo.^{21,22} El método de crecimiento de estas películas fue por MBE y fueron estimuladas por electroluminiscencia y fotoluminiscencia. Para obtener el color azul el GaN fue dopado con Tm.²³

Otro método de excitación utilizado fue el de catodoluminiscencia (CL) para películas de GaN implantadas con Dy, Er y Tm.²⁴ El mecanismo utilizado para dopar las películas fue el de implantación de iones. Esta fue la primera ocasión en que se reporta emisión en el rango visible para las películas de GaN dopadas por el método de implantación de iones.

Colores como azul verdoso y amarillo se han obtenido al codopar Tm y Er²⁵, y Er y Eu²⁶ respectivamente. Esto demuestra que es posible obtener cualquier color en el espectro visible con la combinación adecuada de emisores basados en GaN:TR⁺³.

D. S. Lee y A.J. Steckl demostraron que era posible la integración lateral de GaN:TR⁺³ para dispositivos electroluminiscentes.²⁷ Estos autores reportaron la integración lateral de GaN:Er y GaN:Eu sobre un substrato de Si (111). Con este dispositivo obtuvieron independientemente el color rojo por emisión del Eu y verde por emisión del Er. En este dispositivo resultó posible obtener el color rojo o el verde en la emisión aplicando voltajes de polarización opuestos.

Luego Y.Q. Wang y A.J. Steckl reportaron sobre la integración lateral para los tres colores primarios, rojo Eu (621nm), verde Er (537nm,558 nm) y azul Tm (477nm) en películas electroluminiscentes de GaN depositadas por MBE sobre Si(111).²⁸ Comparando los largos de onda obtenidos con la gráfica de cromaticidad y tomando en cuenta su relativamente sencilla fabricación se puede apreciar la capacidad de estos dispositivos para implementación en pantallas planas.

Algunos trabajos recientes sobre GaN:TR⁺³ se concentran en la optimización de estos materiales para su utilización en dispositivos prácticos. Ejemplo de esto es el trabajo de D.S. Lee and A.J. Steckl²⁹ sobre el crecimiento de películas de GaN dopadas con Eu, Er, Tm sobre silicio, crecidas a temperatura ambiente. La intención al crecer películas a temperatura ambiente y sobre silicio es que resulta ser un proceso de bajo costo y simple, con posible utilidad en circuitos basados en silicio.

También se ha estudiado la relación entre el flujo de Ga, N y el dopante para así mejorar la calidad de las películas.³⁰ Se encontró que al ser crecidas bajo un alto flujo de N con una concentración de aproximadamente 1% atómico de Er se obtenían películas con una mejor calidad.

Otro trabajo de importancia fue sobre dispositivos electroluminiscentes de GaN:Er que pueden ser excitados usando voltajes bajos (5V-6V) lo cual es ventajoso.³¹

Se ha encontrado que al codopar Er con Mg o Er con C y O su actividad óptica incrementa y mejora su estabilidad térmica.^{32,33}

Uno de los problemas que enfrenta el proceso de implantación de iones son los daños en la estructura cristalina. Debido a esto, las películas tienen que ser calentadas a altas temperaturas para reorganizar su estructura cristalina. Con esta técnica se calienta toda la muestra, inclusive las áreas no dopadas, causando difusión de átomos entre las capas. Para evitar este efecto indeseado se ha desarrollado una técnica en donde se usa un láser para calentar la muestra que luego es enfriada por conducción. Los resultados fueron películas con mejores cualidades cristalinas.³⁴ Sin embargo, es deseable el dopaje *in situ* por su simplicidad y porque se espera una cantidad menor de defectos que los ocasionados por la implantación.

Capítulo VI

Fabricación

VI-1 Descripción de los instrumentos utilizados

Para depositar las películas utilizamos la técnica de deposición por láser pulsado (DLP) implantada con una cámara de alto vacío y un láser de exímeros Lambda Physik Compex 110 (KrF, $\lambda = 248$ nm). La cámara de alto vacío tiene forma esférica y está hecha de acero inoxidable con una aleación de acero 304. Con la ayuda de una bomba turbomolecular Varian modelo V550 fue posible llegar a presiones del orden de 10^{-8} torr. Estas presiones de alto vacío eran medidas por un sensor de cátodo desnudo de tipo Bayard-Alpert. Para medir presiones en el rango de 760 a 10^{-3} torr se usó un sensor Convectron. El blanco usado fue de Ga líquido el cual era colocado horizontalmente. Si se deseaba, el blanco podía ser rotado por un motor externo a la cámara.

Para proveer el nitrógeno se usó una fuente de nitrógeno atómico Oxford Applied Research modelo MDP21. Esta fuente de nitrógeno atómico disocia las moléculas diatómicas de nitrógeno acoplando a estas una señal de RF de alta potencia. Para dopar las películas con tierras raras se usó un evaporador termal de crisoles marca Oxford Applied Research modelo EGCO4. Antes de colocar las tierras raras en el evaporador termal estas eran limpiadas en una solución de agua y 10% de ácido nítrico. Luego eran colocadas en forma de tiras de metal en el crisol de tántalo y se calentaban para ser evaporadas. En el interior del crisol hay una vasija de alumina con paredes muy finas con el fin de evitar el contacto directo entre el metal a ser evaporado y el tántalo, evitándose así la formación de aleaciones. El crisol era calentado por la incidencia de electrones emitidos por un filamento de tungsteno que eran acelerados hacia el crisol a través de una

diferencia de potencial 2KV (Figura VI-1). El flujo del material evaporado es medido indirectamente por un sensor que mide la corriente de material ionizado que sale del crisol y esto nos da una idea de cuánto material es vaporizado. Para controlar este flujo la temperatura del crisol era controlada variando la corriente aplicada al filamento. De esta manera, el flujo de evaporación podía ser controlado directamente a través de la fuente de potencia o por medio de un programa especializado. Otra opción que nos ofrece este instrumento es la posibilidad de evaporar hasta 4 materiales a la vez gracias a que tiene cuatro bolsillos en donde se encuentran los crisoles (Figura VI-2).

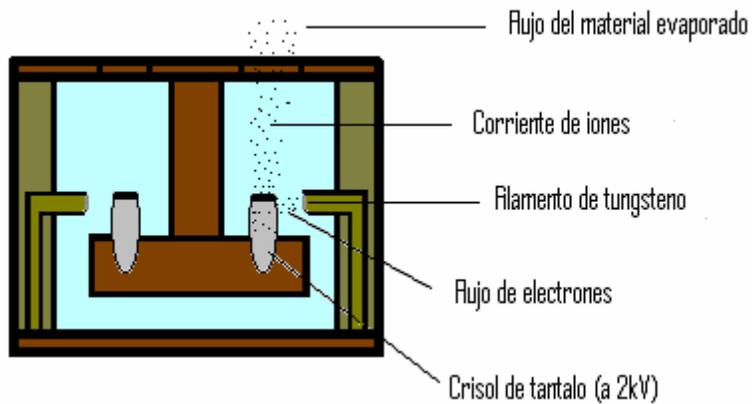


Figura VI-1: En el diagrama se ilustra como los crisoles de tántalo son calentados por la incidencia de electrones

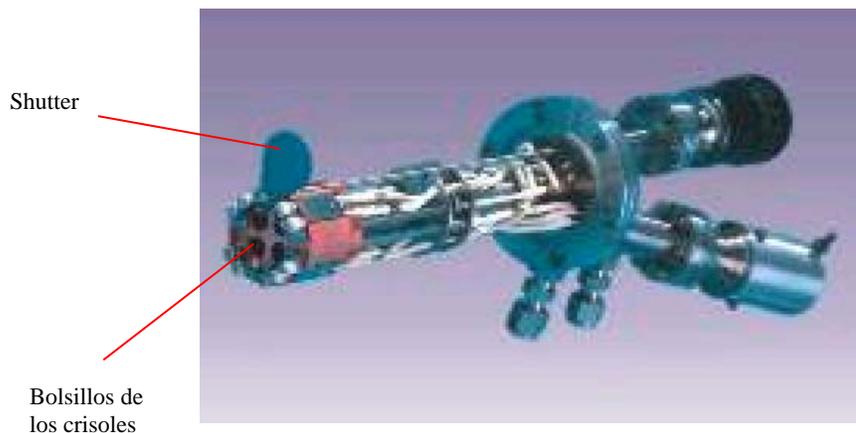


Figura VI-2: Evaporador Termal

El arreglo óptico para hacer llegar la luz del láser al blanco como también el montaje de la fuente de nitrógeno atómico y la fuente de vapor para las tierras raras se ilustra en la Figura VI-3.

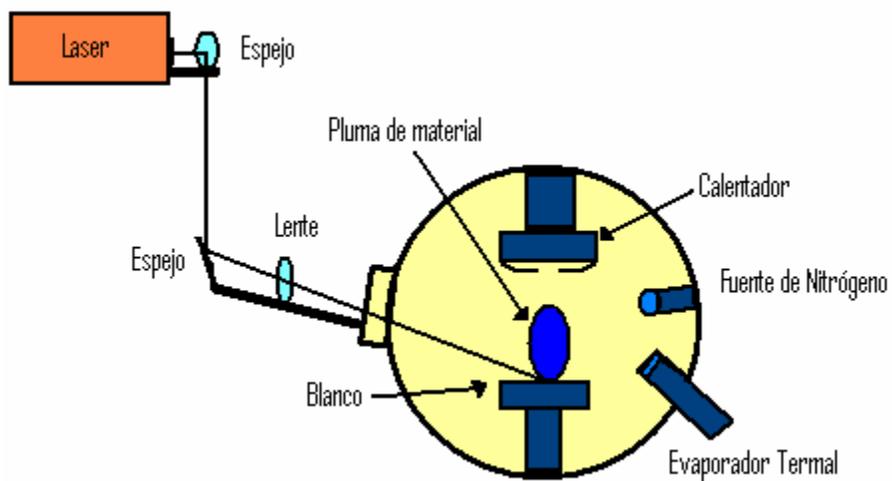


Figura VI-3: Representación del montaje óptico y de las fuentes de nitrógeno y de las TR⁺³.

VI-2 Substrato

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de zafiro (0001) porque su estructura cristalina es similar a la de GaN y por su estabilidad térmica. Sin embargo, se tiene la indeseable situación en donde las redes cristalinas tienen tamaños muy distintos y esto produce dislocaciones.

Como es necesario una superficie lo más limpia posible, los sustratos fueron limpiados en un baño ultrasónico con tricloroetileno (TCE) por 10 min.; luego, para eliminar los residuos de TCE en la superficie se limpió en un baño ultrasónico de acetona por 10 min. y por último era limpiado en un baño de ultrasonido con metanol por 10 min. y se secaba con nitrógeno gaseoso³⁵. Luego se desgastaron los sustratos por 20 min. en una solución de 3 partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y una parte de ácido fosfórico (H_3PO_4) a una temperatura de 300°C. Luego eran enjuagados por 5 minutos con agua deionizada y se secaban nuevamente con nitrógeno gaseoso. Estos sustratos eran colocados en un calentador y porta sustratos Surface Interface que nos permite calentar el sustrato en un rango de 150°C a 1000°C.

VI-3 Procedimiento de fabricación para las películas de GaN y GaN:TR⁺³

- a. Antes de depositar la película de GaN, el substrato de zafiro (0001) era calentado en una rampa de 30 min. hasta 850°C. Una vez a 850°C se encendía la fuente de nitrógeno y se nitridaba por 10 min.
- b. Después de los 10 min. de nitridación la temperatura era bajada a 350°C en una rampa de 30 min., mientras se continuaba la nitridación. Como se deseaba llegar a una temperatura de 200°C o ambiente el calentador y la fuente de nitrógeno eran apagados por más de 3 hr.
- c. Luego se depositaba una capa intermediaria amorfa de GaN en un rango de temperatura de 27°C – 170°C en un lapso de tiempo entre 45 min. y 1 hr. En todas las ocasiones la muestra era nitridada por 10 min. antes y después de la deposición.
- d. Para cristalizar la capa depositada, esta era calentada a 900°C en una rampa de 40 min. y se mantenía a esta temperatura por 45 min. Luego se procedía a bajar la temperatura a 600°C en una rampa de 20 min.
- e. Una vez la muestra se encontraba a 600°C se depositaba una película de GaN por 3 - 5 hr., tiempo que depende del espesor deseado. Esta película también era nitridada por 10 min. antes y después de la deposición.
- f. Después de depositar la película, se apagaba la fuente y se bajaba la temperatura a 350°C en una rampa de 30 min.

El proceso antes mencionado fue utilizado para la mayoría de las películas. En el caso que no se desease una capa intermediaria se comenzaba el proceso desde el paso 4, o

sea el substrato era calentado a 900°C en una rampa de 40 min. y se depositaba como se menciona en los pasos 5 y 6.

El proceso de crecimiento para las películas de GaN:TR⁺³ es el mismo mencionado excepto que el evaporador termal era usado para dopar las películas con TR⁺³ durante toda la deposición.

Capítulo VII

Análisis de Resultados

VII-1 Introducción

En esta investigación se fabricaron películas delgadas de GaN y de GaN dopadas con Pr y Er. Las películas fueron caracterizadas para determinar su morfología, estructura cristalina, constantes ópticas, su fotoluminiscencia y su espesor. Se usó el microscopio óptico para observar la presencia de particulado, la rugosidad y la morfología de las películas a una escala de orden de un micrón o mayor. Para determinar su rugosidad, el tamaño de granos y su morfología a escalas de tamaños menores se usó el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). La estructura cristalina fue determinada con un difractómetro de rayos X modelo Discover D8, en configuración $\Theta - 2\Theta$. Para detectar la presencia de tierras raras (TR) en las películas, como también conocer su composición química se usó la técnica de RBS. Las películas fueron fotoestimuladas con un láser de argón Coherent modelo Innova 300 para determinar su luminiscencia con un espectrómetro doble Spex modelo 1430. Se hizo uso de un perfilómetro de aguja, para determinar el espesor de las películas. Con los resultados obtenidos se determinó la tasa de deposición para cada caso.

VII-2 Películas de nitruro de Galio

El propósito de esta investigación era desarrollar una técnica para fabricar películas delgadas de GaN dopadas *in situ* con TR mediante deposición por láser pulsado.

Se intentó mejorar además la estructura cristalina de las películas y sus cualidades ópticas.

Para esto se tiene que tomar en consideración los siguientes factores:

- La tasa de deposición
- El flujo de nitrógeno atómico
- La fluencia del láser
- La temperatura y estructura cristalina del sustrato

Para fabricar las películas GaN se tomaron como punto de partida los parámetros utilizados por M.E. Pumarol ³⁵. Como se quería crecer el GaN sin rotar el blanco con el fin de disminuir el particulado se buscó la fluencia del láser para la cual la pluma de Ga era parecida al caso cuando el blanco era rotado. Esto se hizo variando la distancia lente-ventana y la energía de los pulsos. Los parámetros usados se muestran en la tabla (Tabla VII-1).

Las características de las películas que resultan dependen fuertemente de los sustratos usados. El caso ideal se daría al crecer directamente sobre sustratos de GaN, pero hasta el momento no ha sido posible la comercialización de cristales de GaN. Algunos investigadores han tenido éxito en la fabricación de cristales de GaN pero sus procesos son muy complejos y costosos. En parte por esta razón se utilizan otros materiales cristalinos como sustratos para la fabricación de GaN, algunos de los cuales tienen una estructura bastante distinta a la de GaN. Entre los sustratos más utilizados están los de Si(111) para la estructura wurzita. Con estos sustratos no se obtienen los

mejores resultados pero son de bajo costo y pueden ser utilizados en tecnologías basadas en silicio.

Tabla VII-1 Parámetros de fabricación para GaN

PARÁMETRO	ROTACIÓN DEL BLANCO FIJA	NO SE ROTÓ EL BLANCO
Distancia substrato-blanco (cm)	4.5	4.5
Distancia lente-ventana (cm)	8.9	10.16
Frecuencia de los pulsos (Hz)	5	5
Energía de pulsos (mJ)	255	330
Fluencia (J/cm^2)	5.6	14.8
Monitor Óptico (V)	1.800	1.800
Potencia de RF entregada (W)	410	410
Temperatura del substrato ($^{\circ}C$)	600	600

Un substrato en el que se han obtenidos buenos resultados es SiC, ya que este material tiene estructura cristalina tipo wurzita, como la del GaN, y tamaño de red similares, sin embargo los cristales de este material son costosos. El substrato utilizado principalmente en esta investigación fue el de zafiro (Al_2O_3) que tiene estructura cristalina de wurzita, pero nos encontramos con la indeseable situación de que las redes cristalinas tienen tamaños muy distintos a las de GaN con un desencaje de 13.5% con respecto al plano base de la celda unitaria de zafiro y los coeficientes de expansión térmica son distintos. Estas diferencias inducen defectos en las películas de GaN que afectan su estructura cristalina y por consiguiente sus propiedades ópticas, como la

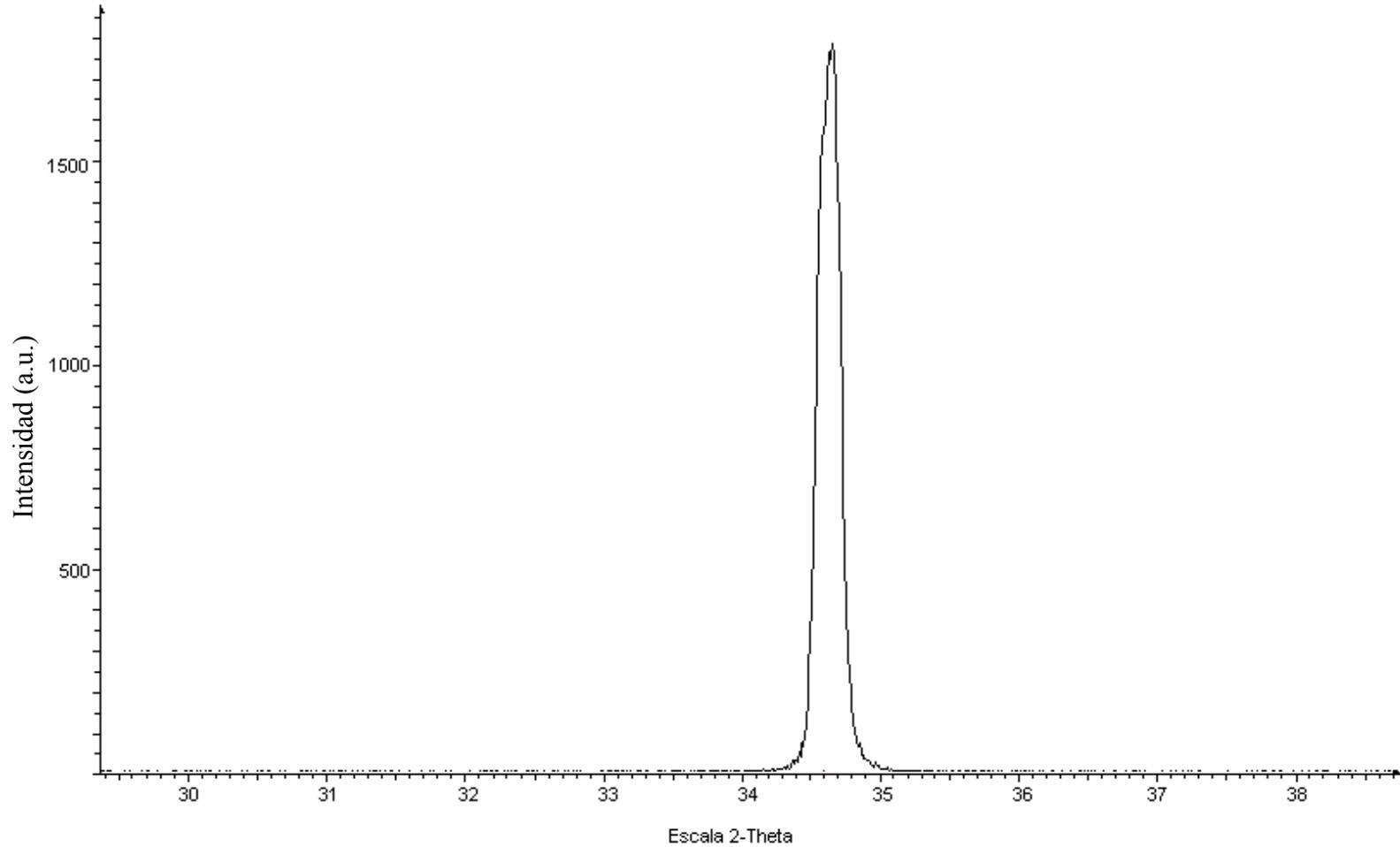
luminiscencia. Para lograr buenas propiedades cristalinas y ópticas de GaN es necesario preparar adecuadamente la superficie del sustrato. Los sustratos usados en el presente trabajo eran limpiados con la técnica descrita en el capítulo VI, sección VI-2, en donde la superficie era desgastada con una solución ácida. Luego la película de GaN era depositada como se describe en el procedimiento del capítulo VI, sección VI-3.

VII-3 Películas crecidas con amortiguador y sin amortiguador

Los resultados obtenidos fueron usados para comparar las películas crecidas sin amortiguador y con amortiguador de GaN. En ambos procesos obtuvimos películas con una orientación en la dirección (0001) como se puede ver en la gráfica VII-1 para la película N-343, crecida con amortiguador, y la gráfica VII-2 correspondiente a la película N-331 crecida sin amortiguador.

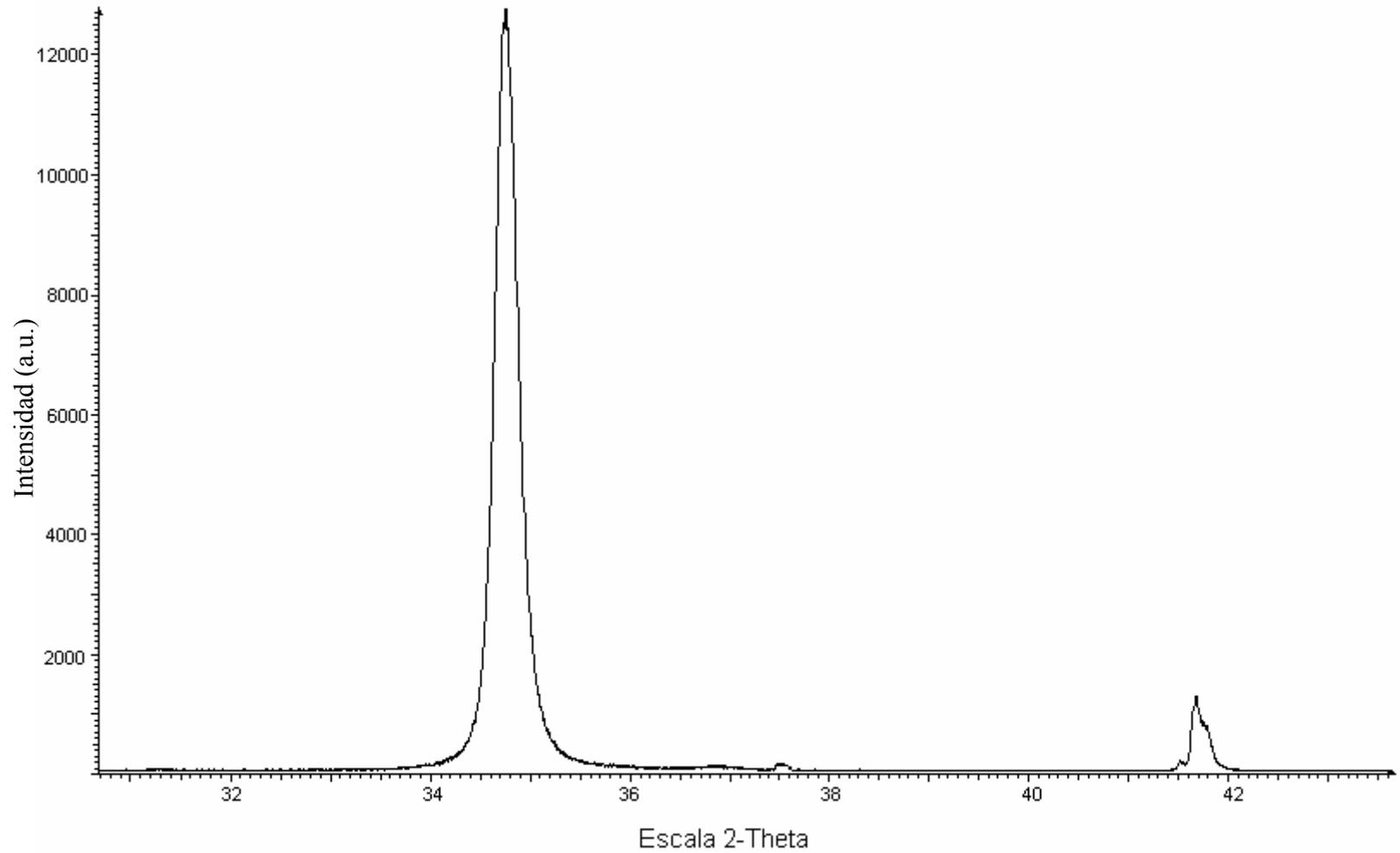
Al observar las películas con el microscopio óptico se encontró un alto contenido de particulado atribuido a gotas de GaN en la muestra (Figura VII-1). El origen de estas gotas se atribuye a una capa de GaN que se forma en la superficie del blanco de Ga líquido al reaccionar con el N atómico que hay en la cámara. Para eliminar este particulado el blanco de Ga no fue rotado evitando así la formación de una capa de GaN en la superficie que es irradiada por el láser. La opción de no rotar el blanco es posible para blancos líquidos porque en estos no se forman cráteres en la superficie del blanco que tuercen la pluma del material como en el caso de los blancos sólidos. Se encontró que fue posible eliminar una cantidad considerable de particulado como se puede ver en las figuras VII-1 y VII-2. Los puntos negros y líneas que se ven en la película se atribuyen a defectos en el sustrato de silicio (Figura VII-3). El particulado es reducido

N343



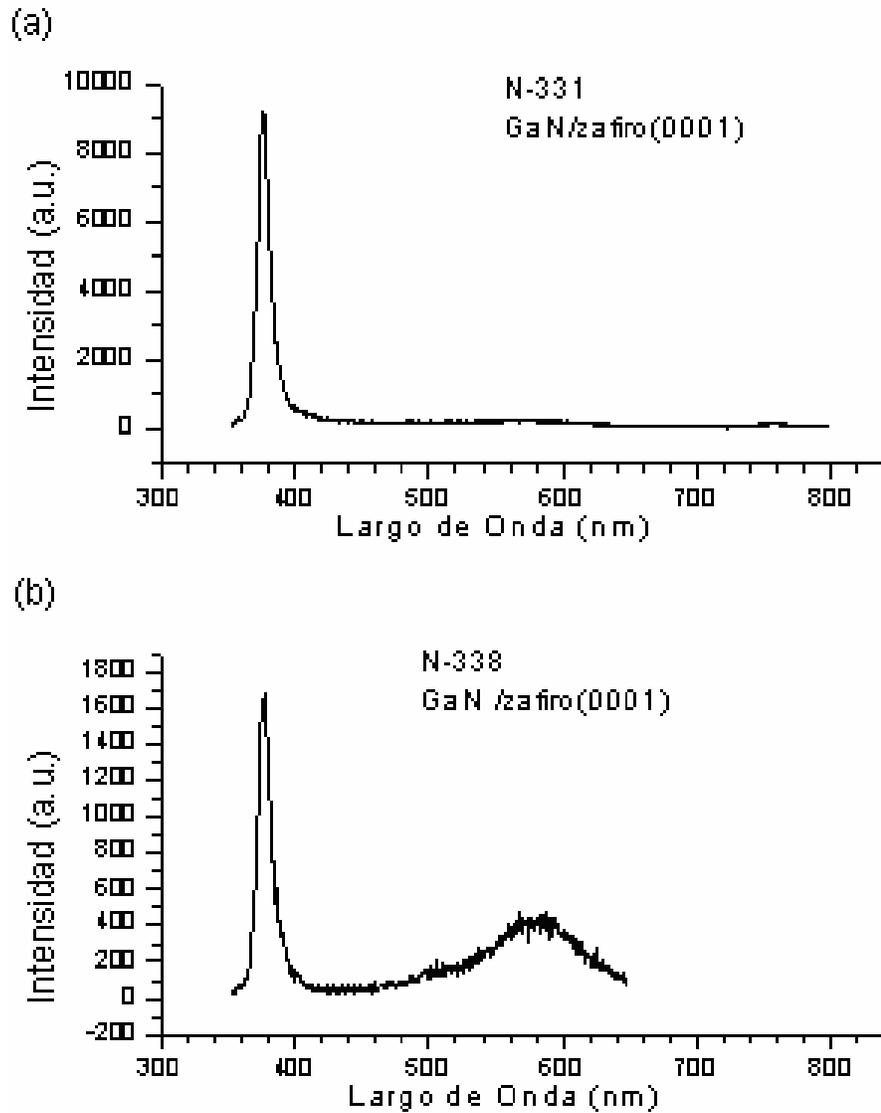
Gráfica VII-1: Espectro de difracción de XRD de la muestra con amortiguador N-343. El pico que se observa se encuentra en 34.6° correspondiente a la orientación (0 0 1), y el pico correspondiente al sustrato no se observa.

N331



Gráfica VII-2: Espectro de difracción de XRD de la muestra sin amortiguador N-331. El pico que se observa se encuentra en 34.6° correspondiente a la orientación (0 0 0 1), y el pico que se observa en 41.7° corresponde al sustrato.

considerablemente, pero la fluencia necesaria para evaporar el blanco de Ga sin rotar es alta (14.5 J/cm^2) con una tasa de deposición de 1000 \AA/hr .



Gráfica VII-3: Comparación entre el espectro de emisión para una muestra sin amortiguador (a) y con amortiguador (b).

Con el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM) determinamos la rugosidad y la morfología de las películas de GaN crecidas sin amortiguador y con amortiguador. Al hacer un barrido con el microscopio de fuerza atómica (AFM) sobre la película N-331 crecida sin amortiguador encontramos una distribución uniforme de granos bastantes regulares, con un tamaño promedio de 700 Å (Figura VII-4). La rugosidad RMS (root mean square) de esta muestra es de solo 11.1 Å lo cual nos dice que es una película suave y plana. Luego de hacerle un barrido a la muestra N-339 crecida con amortiguador se pudo ver una distribución uniforme con granos bastante regulares con un tamaño promedio de 600 Å y una rugosidad RMS de 9.18 Å. Estos valores son muy parecidos a los encontrados en la muestra N-331 que fue crecida sin amortiguador.

Los resultados de luminiscencia para las películas crecidas con amortiguador y sin amortiguador no fueron muy diferentes, como se puede ver en los espectros de emisión (Gráfica VII-3). Los picos que se observan en $\sim 370\text{nm}$ corresponden a transiciones a través de la brecha entre bandas. Los picos que se encuentran a $\sim 560\text{nm}$ (color amarillento) se atribuyen a defectos en el cristal. En la mayoría de los casos los picos estaban corridos del valor atribuido a la transición entre bandas que se encuentra entre 364nm – 365nm. Este corrimiento en los picos se atribuye a niveles superficiales en las bandas de conducción y de valencia.

Como se obtuvieron buenos resultados para la muestra N-331 se quiso determinar si su luminiscencia era homogénea. Para esto se fotoestimuló en diferentes regiones a lo largo del eje horizontal pasando por el centro de la película. Los puntos se tomaron a una

distancia 2 mm entre ellos. Al hacer el barrido sobre la película N-331 y otras se encontró que la fotoluminiscencia no era homogénea a través de toda la película (Gráfica VII-4). Encontramos que los mejores resultados fueron tomados en el centro de la muestra. Esto se puede deber a que las películas son mas gruesas en el centro y por consiguiente la aportación de los defectos a su luminiscencia es menor.

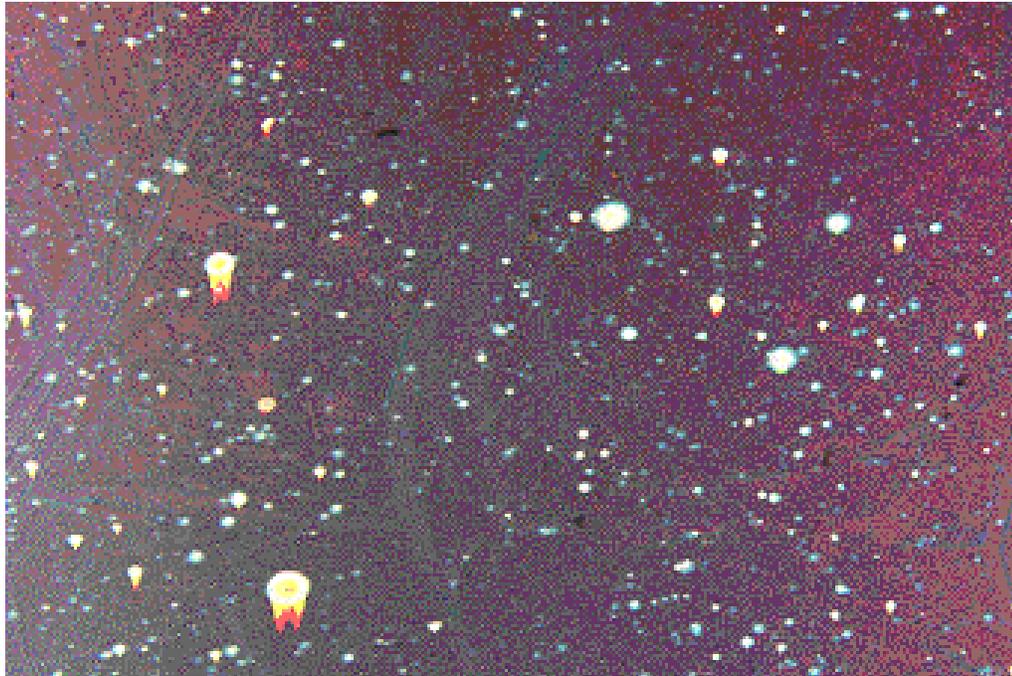


Figura VII-1: Foto de GaN/Si(111) tomada con el microscopio óptico a una magnificación de X10. En esta foto se puede apreciar la cantidad excesiva de particulado a causa de rotar el blanco de Ga.

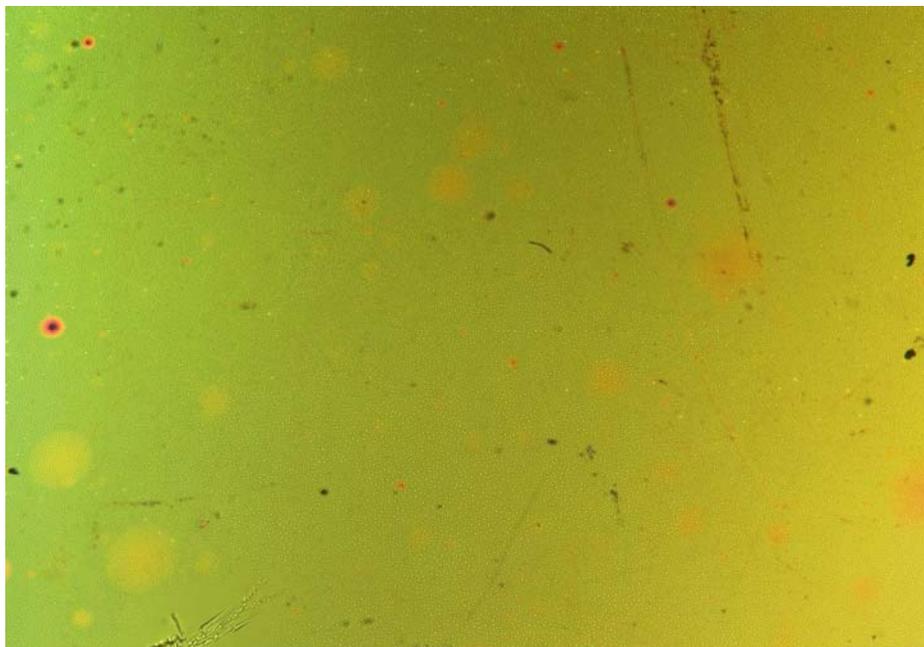


Figura VII-2: Foto de GaN/Si(111) tomadas con un microscopio óptico a una magnificación de x10. En esta foto se puede apreciar una disminución considerable del particulado al no rotar el blanco.



Figura VII-3: Foto de Si(111) tomada con el microscopio óptico a una magnificación x10. En esta foto se puede ver una cantidad considerable de defectos en la superficie del sustrato.

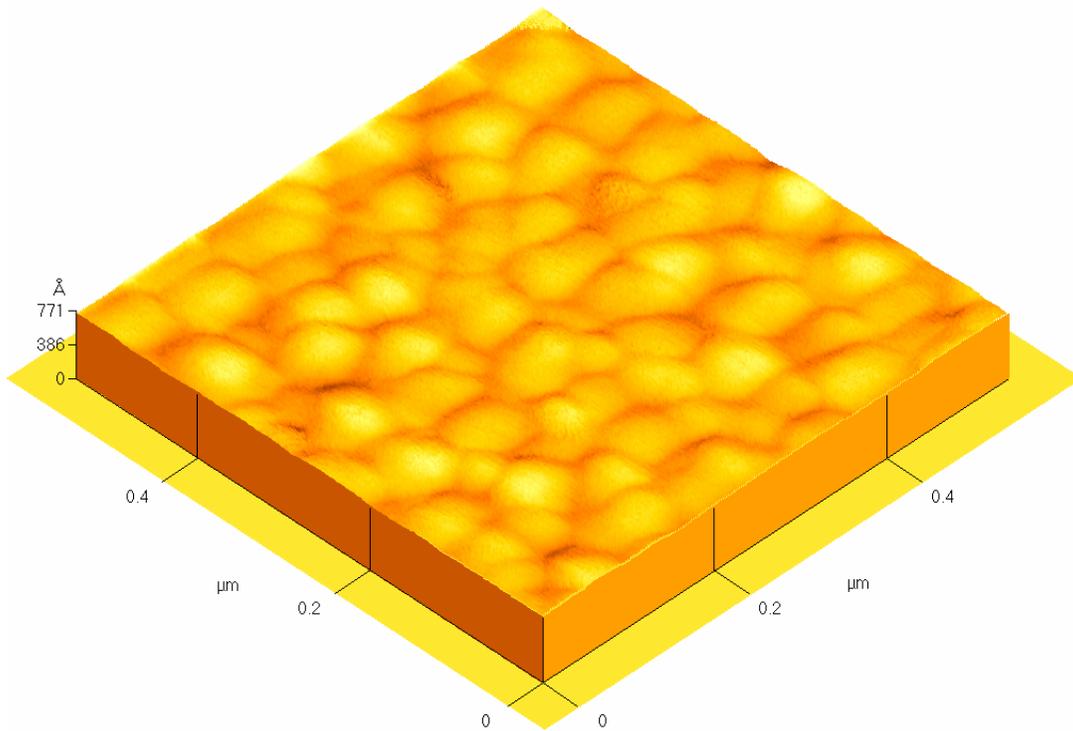
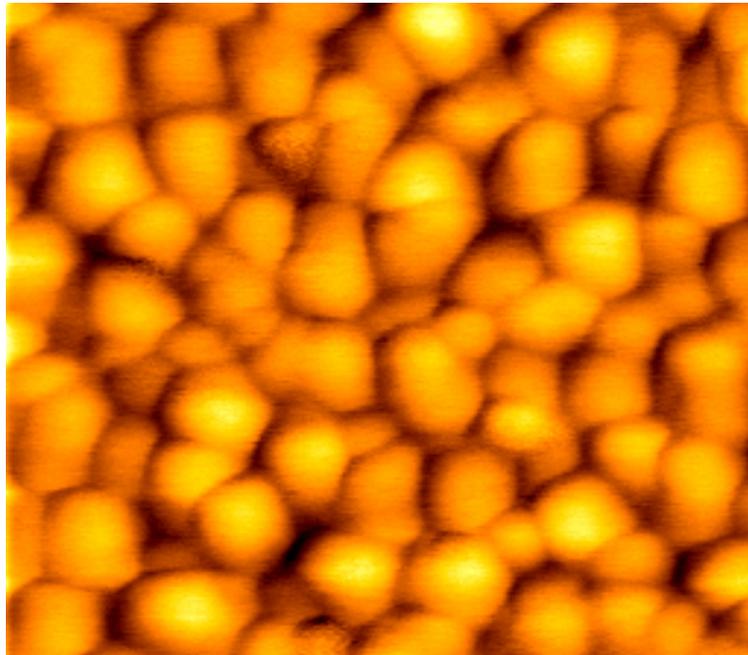


Figura VII-4: Representación en 2-D y en 3-D de la imagen tomada por el AFM a la muestra n-331. El RMS de la superficie es de 11.1 \AA .

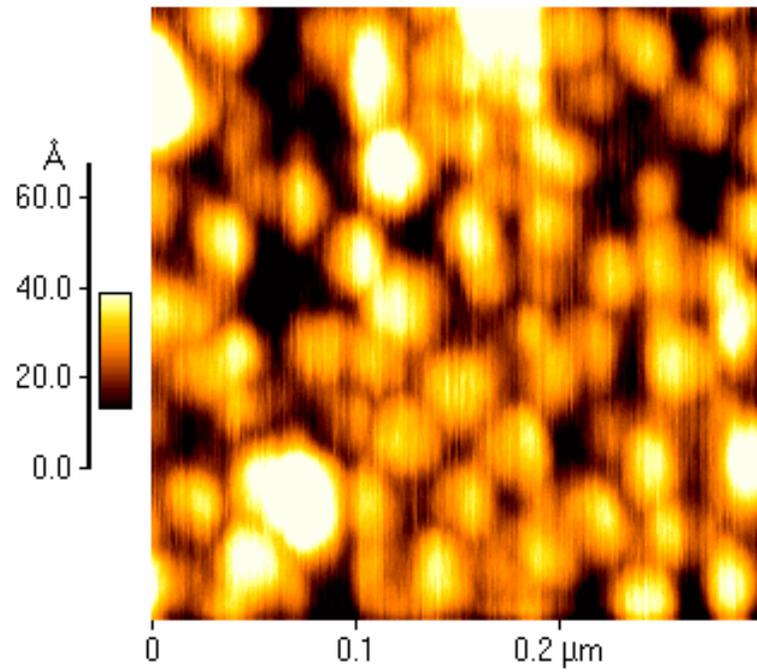
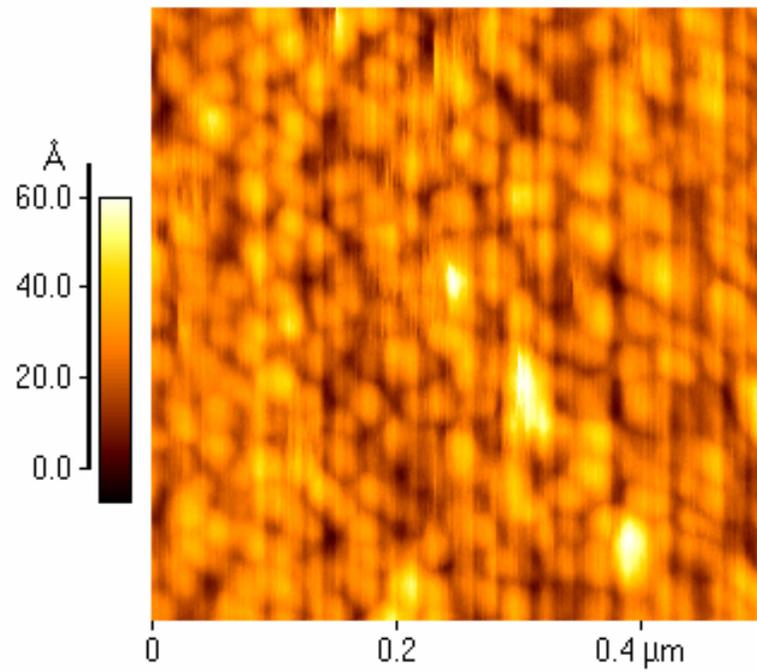


Figura VII-5: Imagen plana del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339.

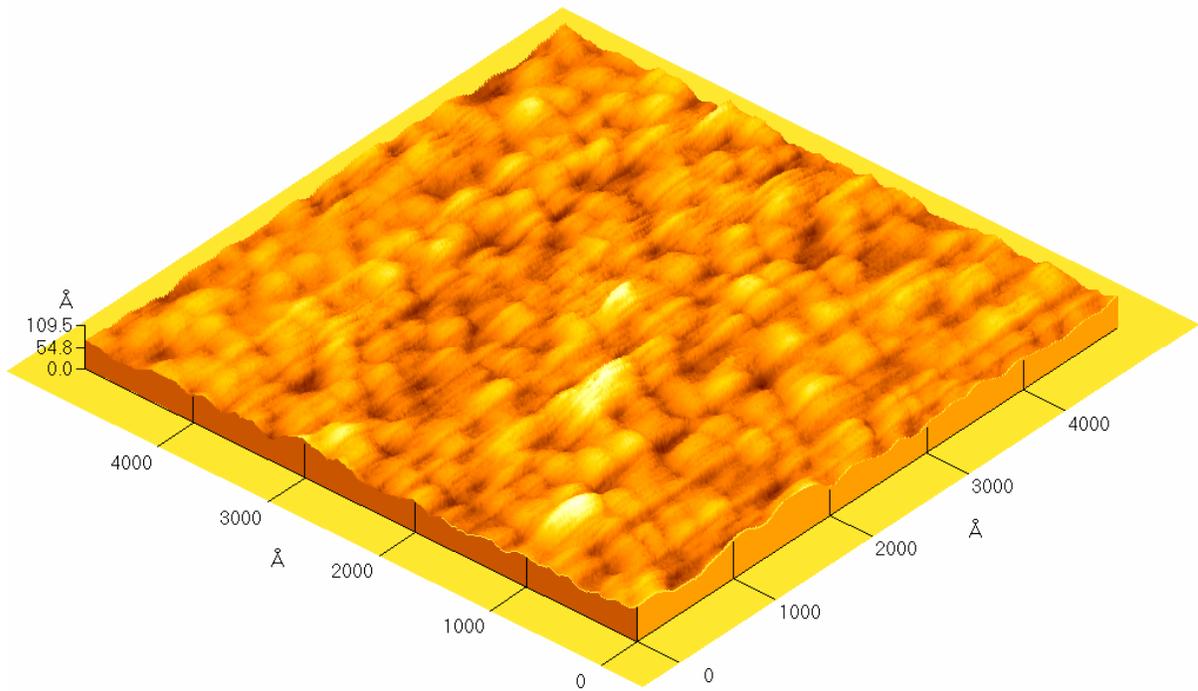
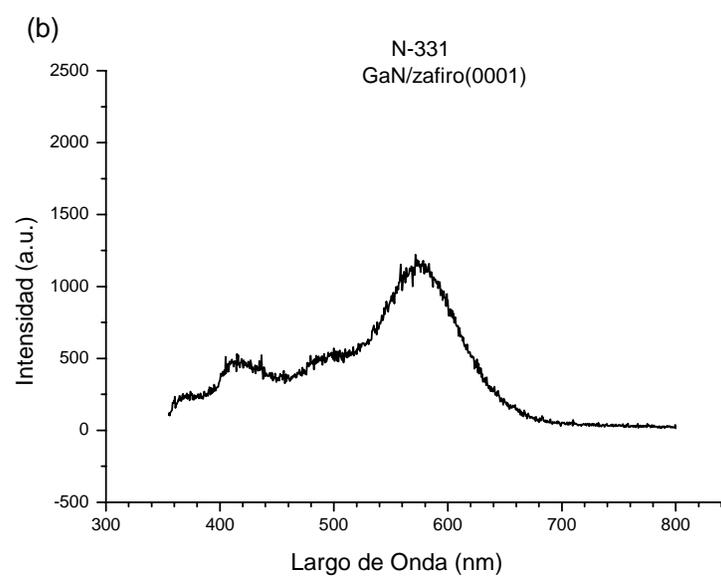
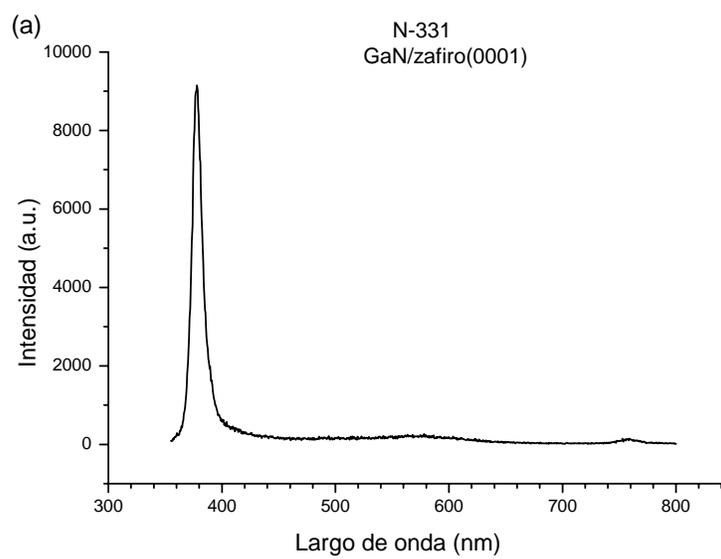
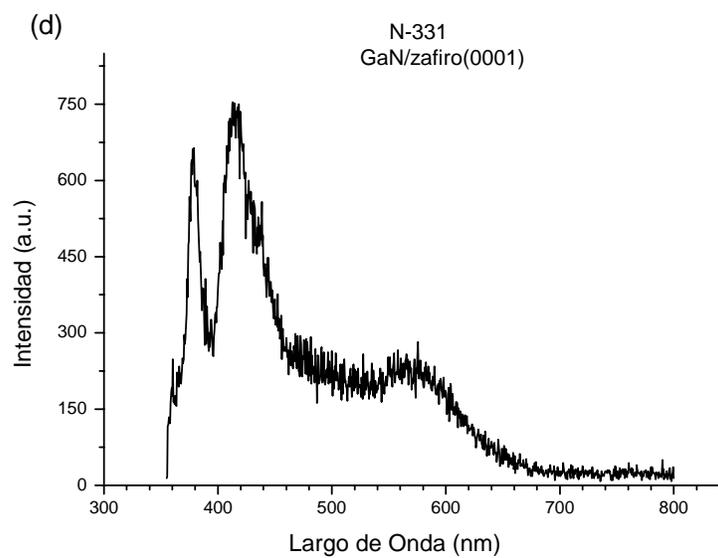
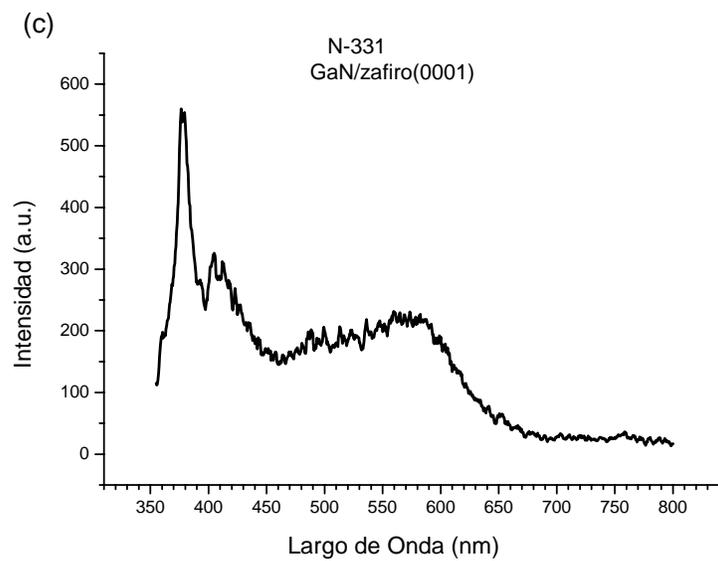


Figura VII-6: Imagen en 3D del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339.





Gráfica VII-4: Gráficas de luminiscencia vs. largo de onda tomadas en diferentes regiones de la muestra N-331. Mirando las gráficas a, b, c y d podemos ver que la película no es homogénea.

VII-4 Resultados para muestra de GaN:TR

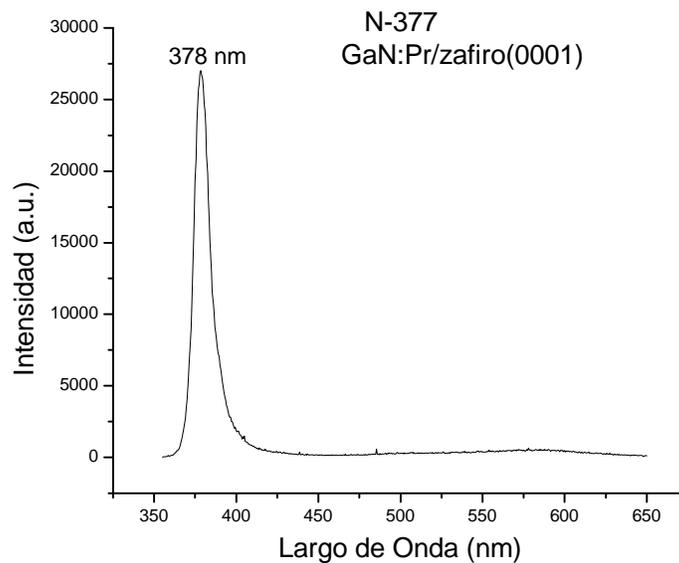
Se ha encontrado que la TR de praseodimio (Pr) crea trampas isoelectrónicas al ser dopadas en GaN debido a que la electronegatividad de Pauling para Pr^{3+} (1.13) es menor que la de Ga (1.81) y su radio iónico (1.00Å) con carga $+3$ es más grande que el de Ga (0.62 Å). Si estos núcleos isoelectrónicos se encuentran activados entonces se espera que al ser fotoestimulados su emisión sea en el espectro visible e infrarrojo. Esto significa que el praseodimio se encuentra sustituyendo al catión de Ga en un estado iónico $+3$ (Pr^{3+}) por su nivel interno 4f parcialmente lleno en los cristales de GaN. Del nivel 4f surge un estado base $^3\text{H}_4$ y los estados excitados $^3\text{H}_{5,6}$; $^3\text{F}_{2,3,4}$; $^1\text{G}_4$; $^1\text{D}_2$; $^3\text{P}_{0,1}$; $^1\text{I}_6$; $^3\text{P}_2$ y $^1\text{S}_0$ para Pr^{3+} como ion libre². Zavada³⁶ et al., como también otros investigadores, fueron exitosos en encontrar emisiones en 650nm (rojo) atribuidas a una transición interna f-f de la vacante interna $^3\text{P}_0$ con energía de 2.528 eV al estado $^3\text{F}_2$ con energía de 0.6018 eV. Como también en el infrarrojo y cerca de este encontraron emisiones con largos de onda de 956nm, 1,303nm y en 1,914nm atribuidas a las siguientes transiciones: del nivel $^1\text{D}_2$ (2.063 eV) al nivel $^3\text{F}_3$ (0.775 eV) para una emisión en 956 nm, de $^1\text{G}_4$ (1.203 eV) al nivel $^3\text{H}_5$ (0.263 eV) para, emisión 1,303 nm y del estado $^1\text{G}_4$ al estado $^3\text{H}_6$ (0.534 eV) para una emisión en 1,914 nm.

Usando esta información se procedió a crecer y caracterizar películas de GaN dopadas con praseodimio. Primero se crecieron varias películas de GaN dopadas con praseodimio usando diversos parámetros en el evaporador termal (Tabla VII-2).

Tabla VII-2. Parámetros usados en la fabricación de GaN dopado con praseodimio

Numero de muestra	Corriente de iones (nA)	Corriente de emisión (mA)	Corriente del filamento (A)
N-377	650	17.5	3.92
N-378	412	23.4	3.81
N-382	51	12.8	3.92
N-384	51	14.16	3.88
N-385	52	14.6	3.83

Al fotoestimular las películas de GaN:Pr a temperatura ambiente, sin embargo no se observó emisión en el rojo (650 nm) correspondiente al dopante (Gráfica VII-5).



Gráfica VII-5: Fuerte emisión en 378 nm de la película de GaN:Pr. No se pudo observar un espectro de emisión característico a Pr.

A la muestra N-384 se le hicieron estudios de su composición por RBS y no fue posible detectar Pr en la película. Esto implica que la concentración de Pr, si en efecto estaba presente en la muestra, era inferior a .1% lo cual podría explicar por qué no fue posible observar picos de emisión para GaN:Pr en 650 nm. También puede ser posible que por tener Pr un radio iónico mayor que el de Ga se dificulta su sustitución de este catión, o sea, su solubilidad en el cristal de GaN es baja y por lo tanto el Pr se puede segregar en los contornos de los granos cristalinos. Al tomarles medidas de difracción por rayos X se pudo observar que en las películas N-382 y N-378 se muestran picos cerca de 34.6° correspondiente a la orientación (0 0 0 1) de GaN, aunque si los picos se encuentran un poco corridos posiblemente debido al efecto del Pr en la película (Gráfica VII-6 y Gráfica VII-7).

Al no encontrar un espectro de emisión característico de GaN:Pr⁺³ se procedió a crecer GaN:Er por ser un material de gran interés y porque su solubilidad en GaN es mayor que en el caso de Pr⁺³ debido a que su radio iónico es menor que el de Pr (0.96 Å para Er y 1.00 Å para Pr). Para determinar si el evaporador termal era capaz de evaporar erbio (Er) se usó una microbalanza de cuarzo Maxtek modelo TM 100 y esta fue colocada a unos 17.5 cm del evaporador termal (Figura VII-7). Para evitar la obstrucción por el calentador este fue sacado de la cámara. Con los datos obtenidos (Tabla VII-3) para la microbalanza de cuarzo se procedió a estimar cuánto material era evaporado.

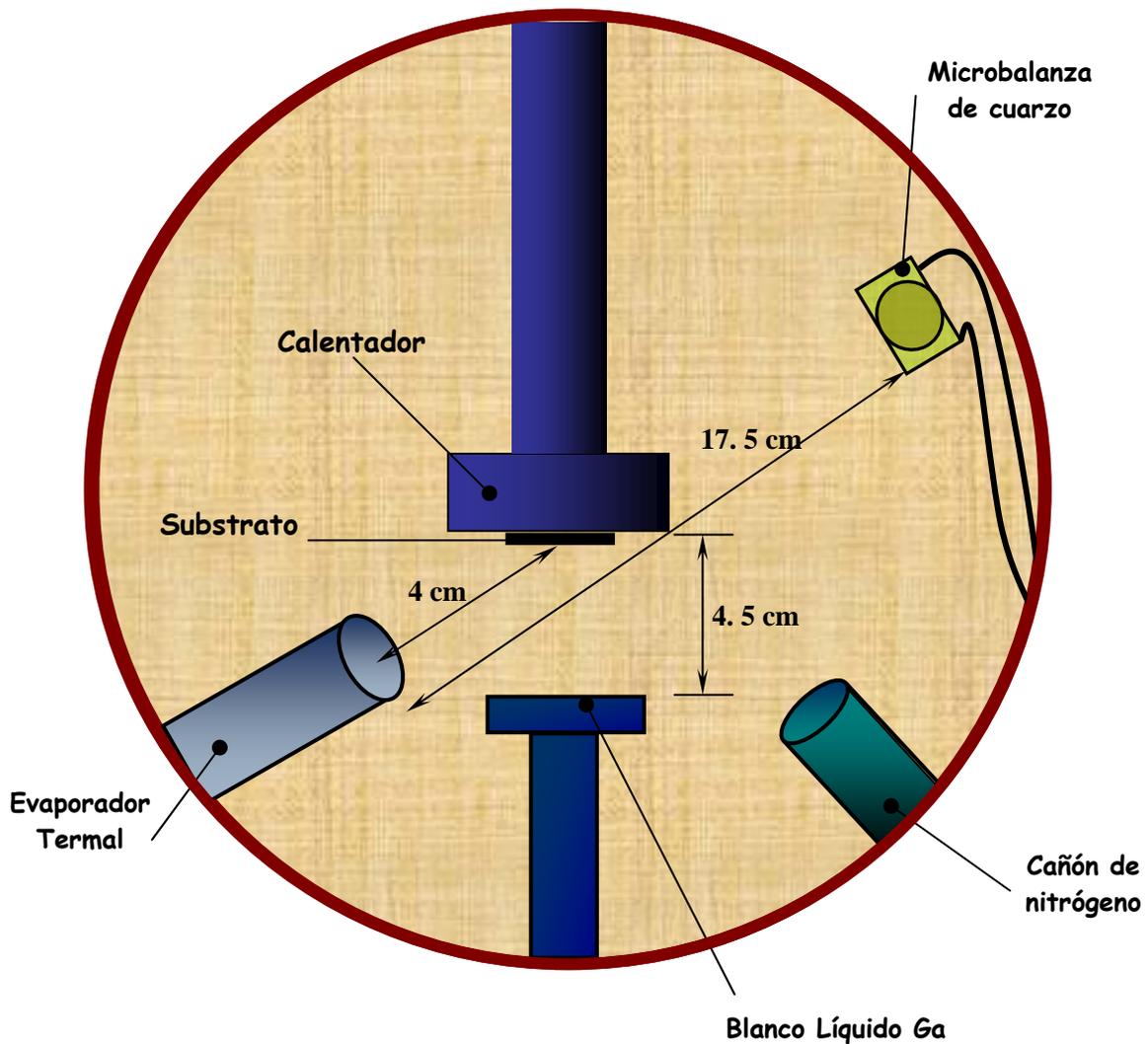
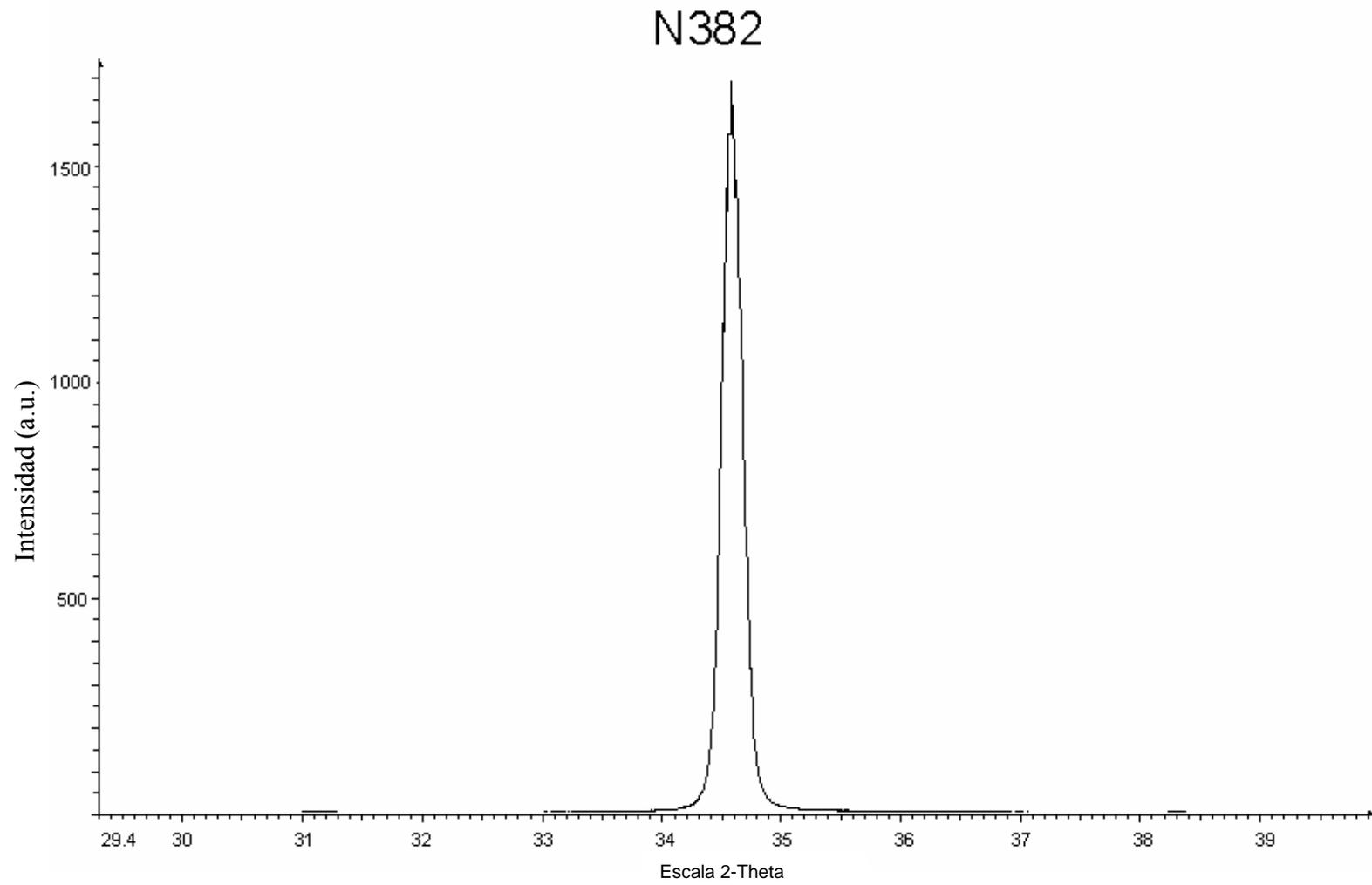


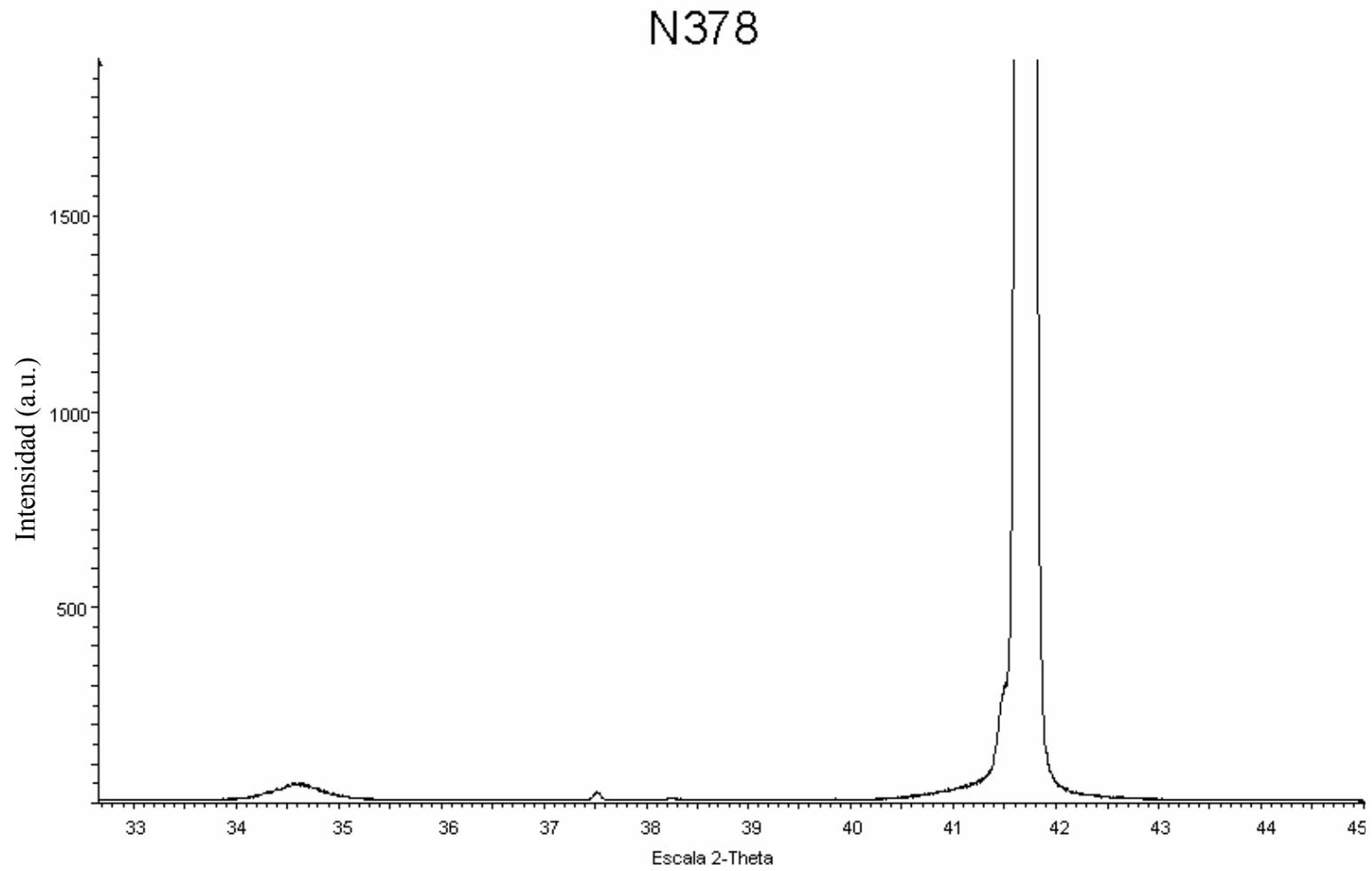
Figura VII-7: Vista lateral del arreglo usado para estimar el material evaporado por el evaporador termal.

Tabla VII-3 Datos obtenidos por la microbalanza de cuarzo

Evaporador Termal			Microbalanza de Cuarzo		
corriente de iones (nA)	corriente de emission (mA)	corriente del filamento (A)	Espesor (Å)	Tiempo (min.)	Tasa (Å/min.)
11.50	11.73	3.83	2.00	20.00	0.10
13.00	12.20	3.84	3.00	21.38	0.14
16.30	13.27	3.86	1.00	5.00	0.20
21.50	14.00	3.87	1.00	3.50	0.30
25.00	14.65	3.88	2.00	5.00	0.40
43.57	15.09	3.89	3.00	6.32	0.50
50.00	18.35	3.90	3.00	3.17	1.00

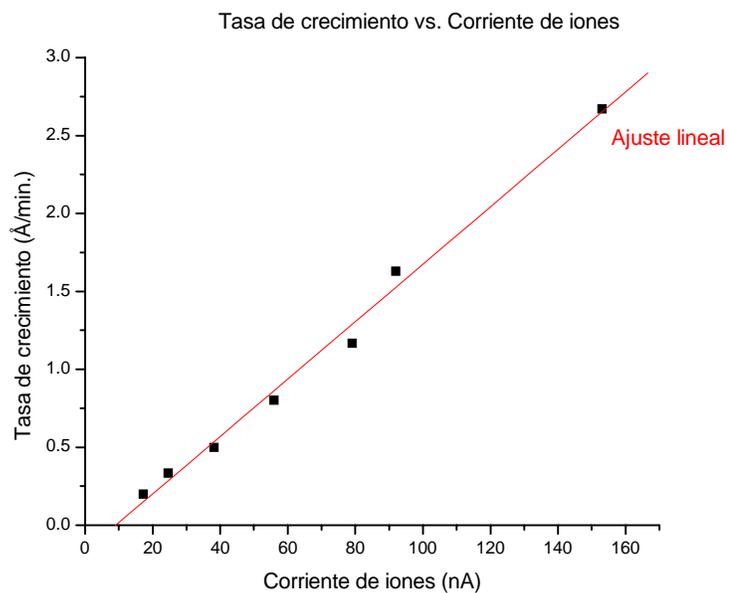


Gráfica VII-6: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Pr, con un pico en (0 0 2).

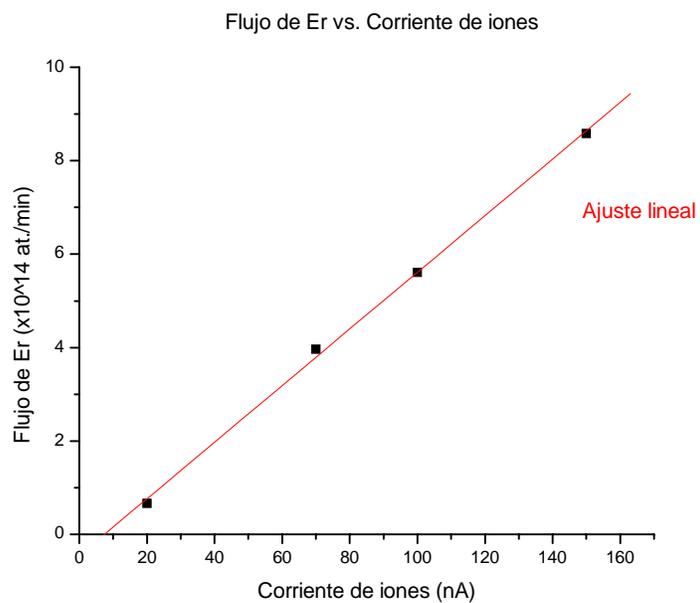


Gráfica VII-7: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Pr, con un pico ancho y de baja intensidad en 36.4°. El pico que se observa en el grado 41.7 le corresponde al sustrato de zafiro.

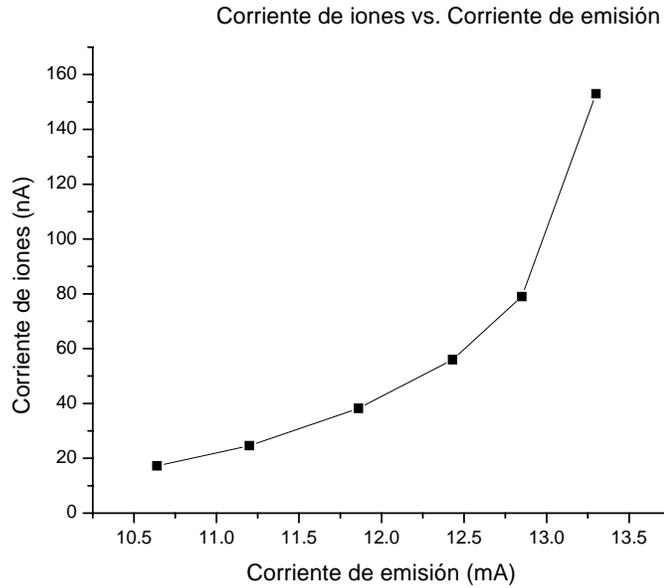
Si se grafica la tasa de crecimiento con respecto a la corriente de iones se puede apreciar que existe una relación lineal entre estos, o sea que la corriente de iones puede ser utilizada como una medida indirecta de la cantidad de material que es evaporado (Gráfica VII-8). También se pudo estimar el flujo de átomos de Er que sale del evaporador termal. Para esto se tomó el espesor registrado por la microbalanza en cada caso y se calculó el volumen de la película de Er sobre la microbalanza. Este valor era multiplicado por la densidad numérica de Er (3.3×10^{22} at./cm³) para determinar cuántos átomos de Er llegaron a la microbalanza. Al dividir entre el tiempo de deposición el número de átomos podemos obtener la cantidad de átomos por minuto que llegan a la microbalanza (Gráfica VII-9). Con este valor se puede estimar el porcentaje atómico de Er en la muestra. Es importante tener en cuenta que estos valores son una aproximación de lo que está sucediendo en la superficie del substrato debido a que la microbalanza se encuentra a unos 13 cm más lejos del evaporador termal. Se espera que el número de átomos de Er por unidad de tiempo que llega al substrato sea bastante mayor que el detectado por la microbalanza. En la gráfica VII-10 se muestra la relación entre la corriente de iones y la corriente de emisión.



Gráfica VII-8: Tasa de crecimiento en relación con la corriente de iones del evaporador termal. La tasa decrecimiento se encontró con la ayuda de la microbalanza de cuarzo.



Gráfica VII-9: Flujo de Er en relación con la corriente de iones del evaporador termal.



Gráfica VII-10: Relación entre la corriente de iones y la corriente de emisión registrada en el evaporador termal.

VII-5 Fotoluminiscencia de GaN:Er

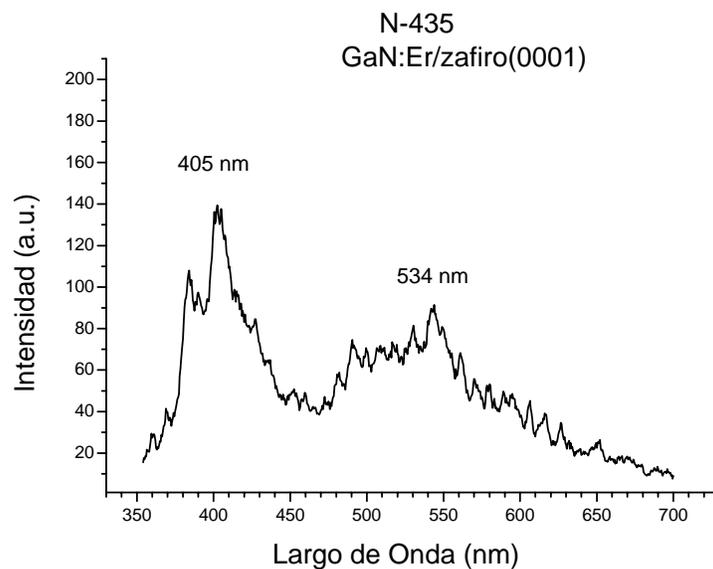
Una de las tierras raras más estudiadas ha sido el erbio (Er) por su emisión en la región del infrarrojo ($1.54 \mu\text{m}$) con aplicaciones para fibras de telecomunicación y por su emisión en el verde (537nm y 558nm) con aplicaciones en dispositivos emisores de luz. Estas emisiones son atribuidas a transiciones internas f-f del orbital interno $^4I_{13/2}$ (0.805 eV) al estado base $^4I_{15/2}$ para una emisión en $1.54 \mu\text{m}$ y de los orbitales $^2H_{11/2}$ (2.309 eV), 4S_3 (2.222 eV) al estado base $^4I_{15/2}$ para emisiones con largos de onda de 537 nm y 558 nm respectivamente²⁰.

Con la ayuda de los datos obtenidos por la microbalanza se procedió a fabricar películas de GaN:Er usando los parámetros mostrados en la Tabla VII-4.

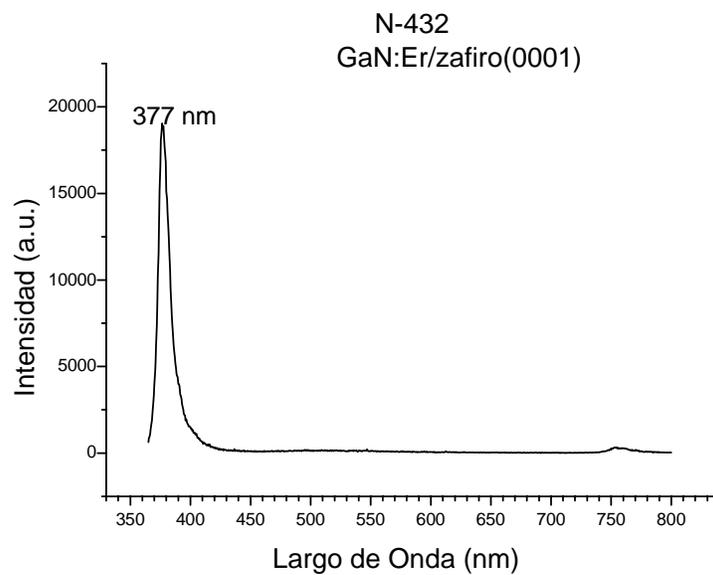
Tabla VII-4. Parámetros usados en la fabricación de GaN dopado con Erbio

Numero de muestra	Corriente de iones (nA)	Corriente de emisión (mA)	Corriente del filamento (A)
N-429	80 – 200	9.5	3.69
N-430	18.8 – 25	6.52	3.71
N-431	14 – 15	4.07	3.60
N-432	12.08	2.44	3.48
N-433	12.07	2.06	3.48
N-434	12.08	3.68	3.61
N-435	20.0	5.07	3.65
N-436	71	21.0	3.80
N-440	80 – 110	25.25	3.94

Estas películas fueron fotoestimuladas a temperatura ambiente con energías menores y mayores a la brecha entre bandas (363.8 nm y 351.2 nm respectivamente). En ningún caso fue posible observar el espectro de emisión correspondiente a Er, aunque los espectros de emisión, resultaron afectados por la concentración atómica de Er en cada película. La gráfica VII-11 nos ilustra el caso cuando la concentración atómica de Er era alta y la gráfica VII-12 se tiene la situación cuando la concentración atómica de Er era baja. En el caso de la gráfica VII-11 su espectro es muy pobre y la emisión de transición entre bandas no se puede apreciar. Para la gráfica VII-12 el espectro de emisión de la muestra es prácticamente el observado cuando GaN no es dopado. Por lo tanto, se puede decir que sí hay Er en las películas pero su espectro de emisión pobre o inexistente indica que la función del Er en la película es mayormente una de impureza y no de dopante. Otra posible explicación es que los picos característicos de emisión para Er en el verde a 537 nm y 558 nm se encuentren absorbidos por la emisión ancha de GaN en ~560 nm.

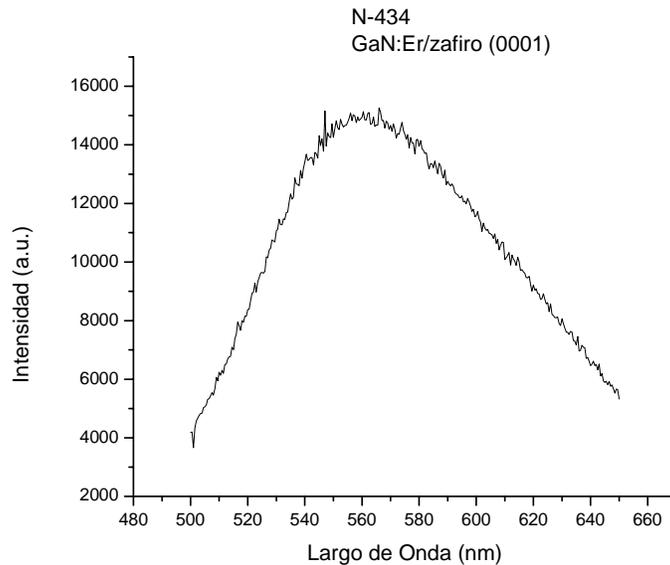


Gráfica VII-11: Espectro de fotoestimulación para GaN:Er. Esta película fue crecida con un alto flujo de Er.



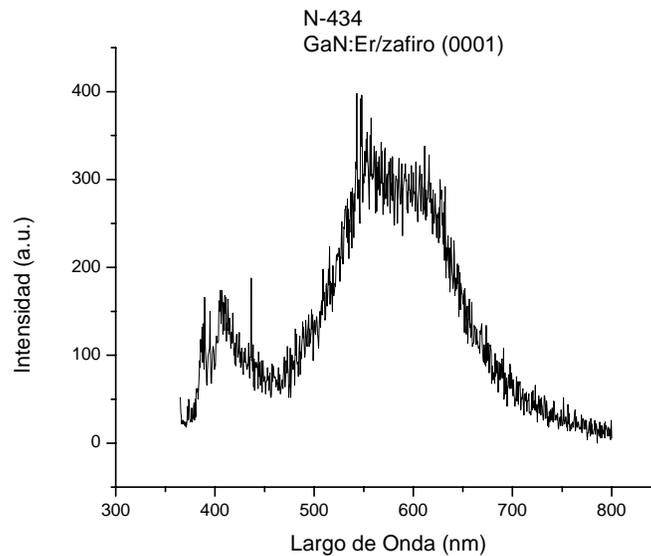
Gráfica VII-12: Espectro de fotoestimulación para GaN:Er con una concentración atómica de Er baja.

Una manera de activar las TR que se encuentran en los contornos de los granos de los cristales de GaN es calentando las películas a altas temperaturas. Este proceso puede permitir que las TR emigren de los contornos del cristal y sustituyan al catión de Ga para adquirir un estado de ionicidad +3. Por esta razón se procedió a calentar una serie de muestras de GaN dopadas con Er, a temperaturas de 1,000 °C y a 1,100 °C, en un ambiente de N₂, por 1 hr. Estos parámetros fueron escogidos ya que resultaron apropiados resultados en las investigaciones realizadas por J. H. Kim et al.³⁷ Luego de completar este proceso se repitieron los experimentos de fotoestimulación, pero no fue posible encontrar emisión en 537 nm ni 558 nm (Gráfica VII-13).



Gráfica VII-13: Película N-434 de GaN:Er después de calentar a 1,000 °C por una hora en ambiente de N₂. El espectro muestra solamente la región de 500 nm a 650 nm.

Comparando estos resultados de fotoluminiscencia con los obtenidos antes de calentar, se puede observar que la emisión característica a los defectos de GaN se corrió hacia la izquierda (Gráfica VII-14). El calentamiento afectó la fotoluminiscencia de las películas, pero no de la manera esperada.



Gráfica VII-14: Película N-434 de GaN:Er antes de calentar a 1,000 °C.

La orientación cristalina en estas películas es en la dirección (0 0 1) como es de esperarse en las películas crecidas con buena calidad cristalina (Gráfica VII-13 y VII-14). A diferencia de las muestras N-429 y N-431 que fueron dopadas con una alta concentración de Er, donde su estructura cristalina se ve afectada (Gráfica VII-15 y VII-16). La calidad cristalina de estas películas no es responsable de que no se haya encontrado un espectro de emisión en 537 nm y 558 nm. Al observar su superficie de la

muestra N-435 con el AFM se encontró que su rugosidad RMS era de 28.8\AA un poco mayor que el caso cuando fueron dopadas. Con un tamaño promedio de grano de $1,000\text{\AA}$, este valor también es mayor en comparación con las muestras N-331 y N-339 que no fueron dopadas (Figura VII-8 y Figura VII-9).

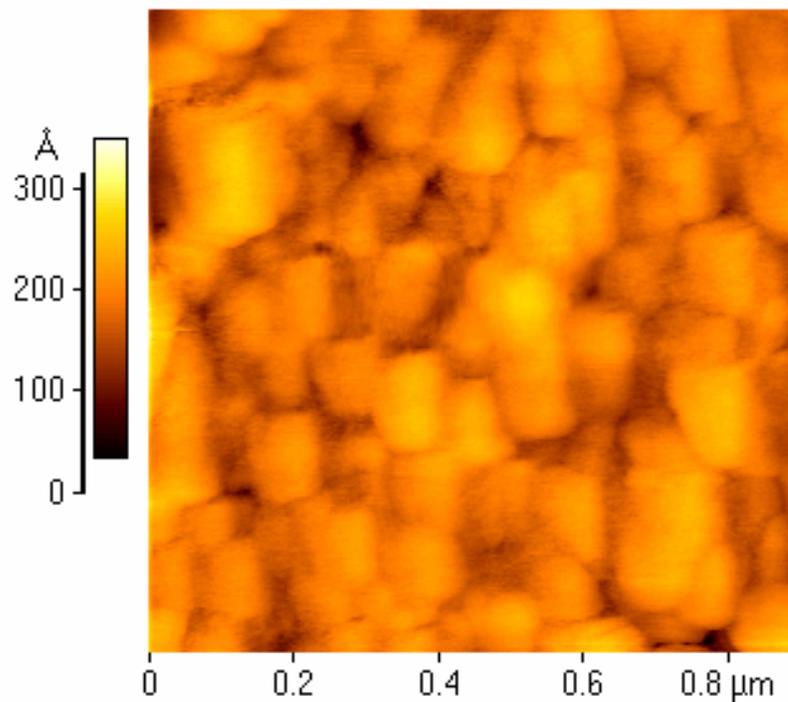


Figura VII-8: Imagen plana del barrido realizado por el AFM en la muestra N-435.

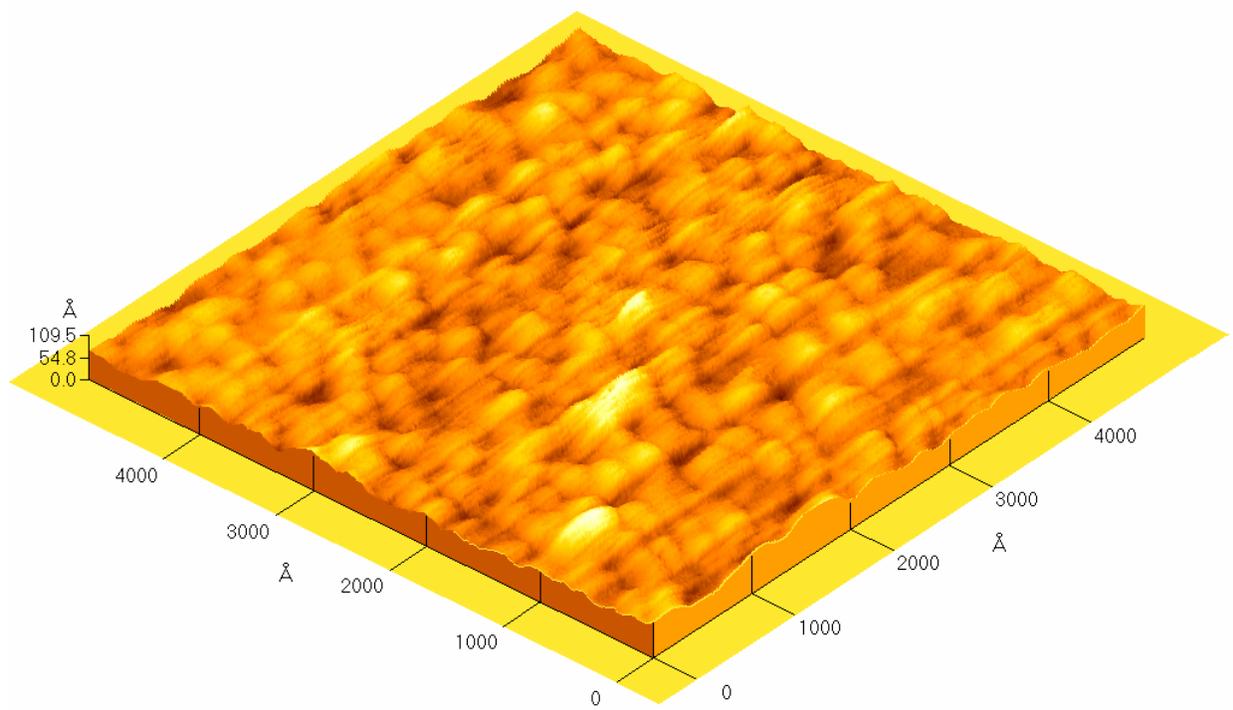
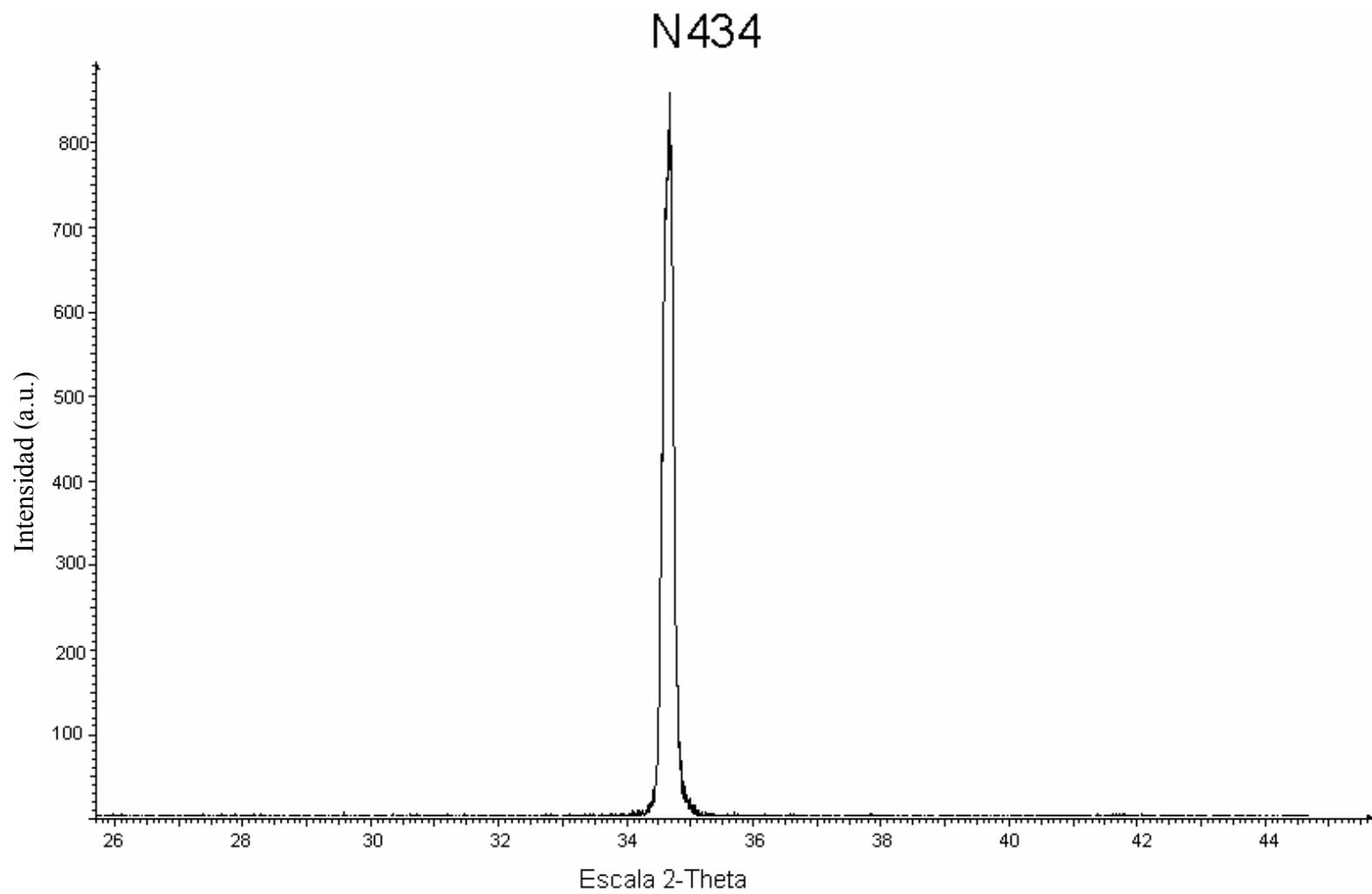
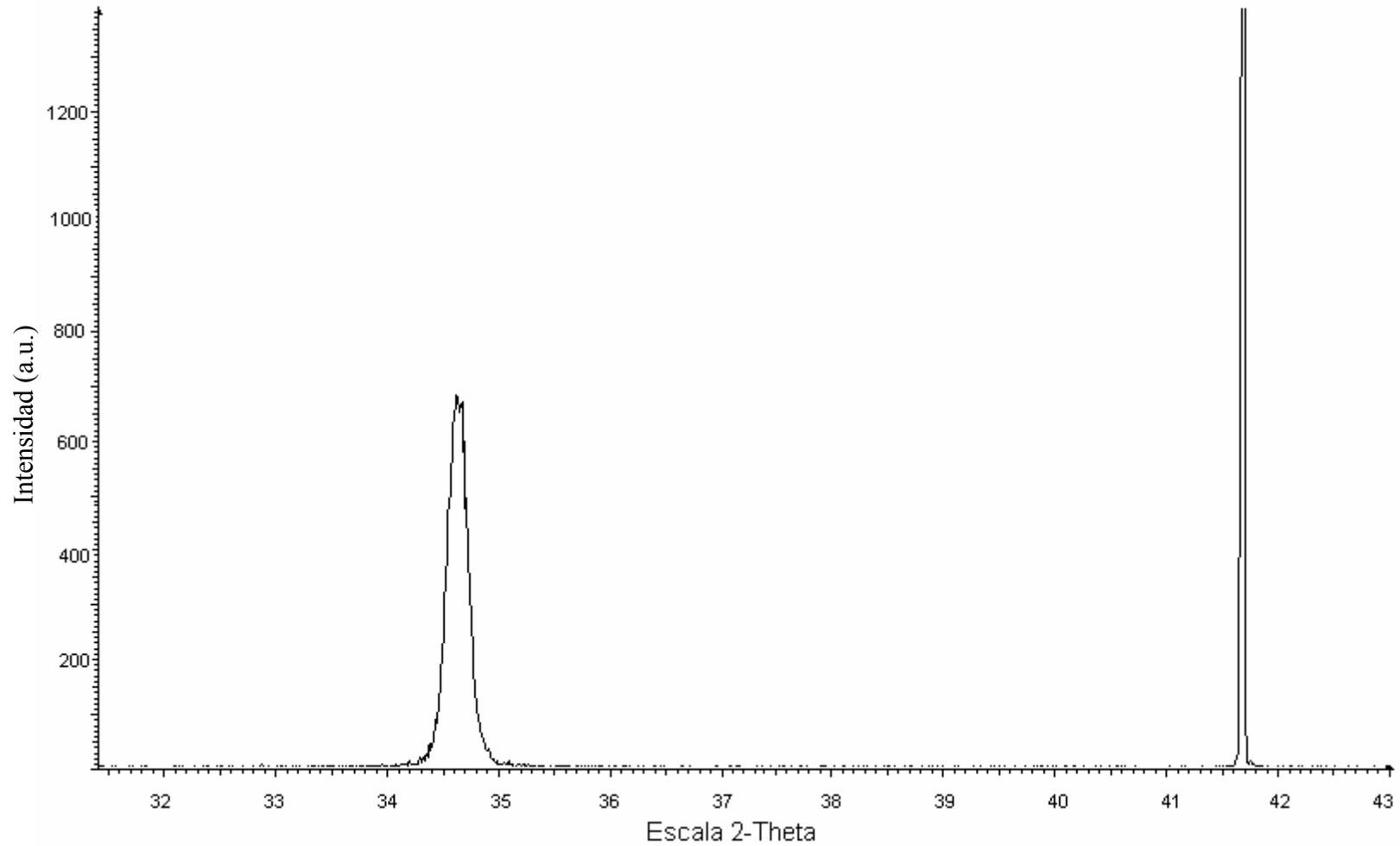


Figura VII-9: Imagen en 3D del barrido realizado por el AFM en la muestra N-339.



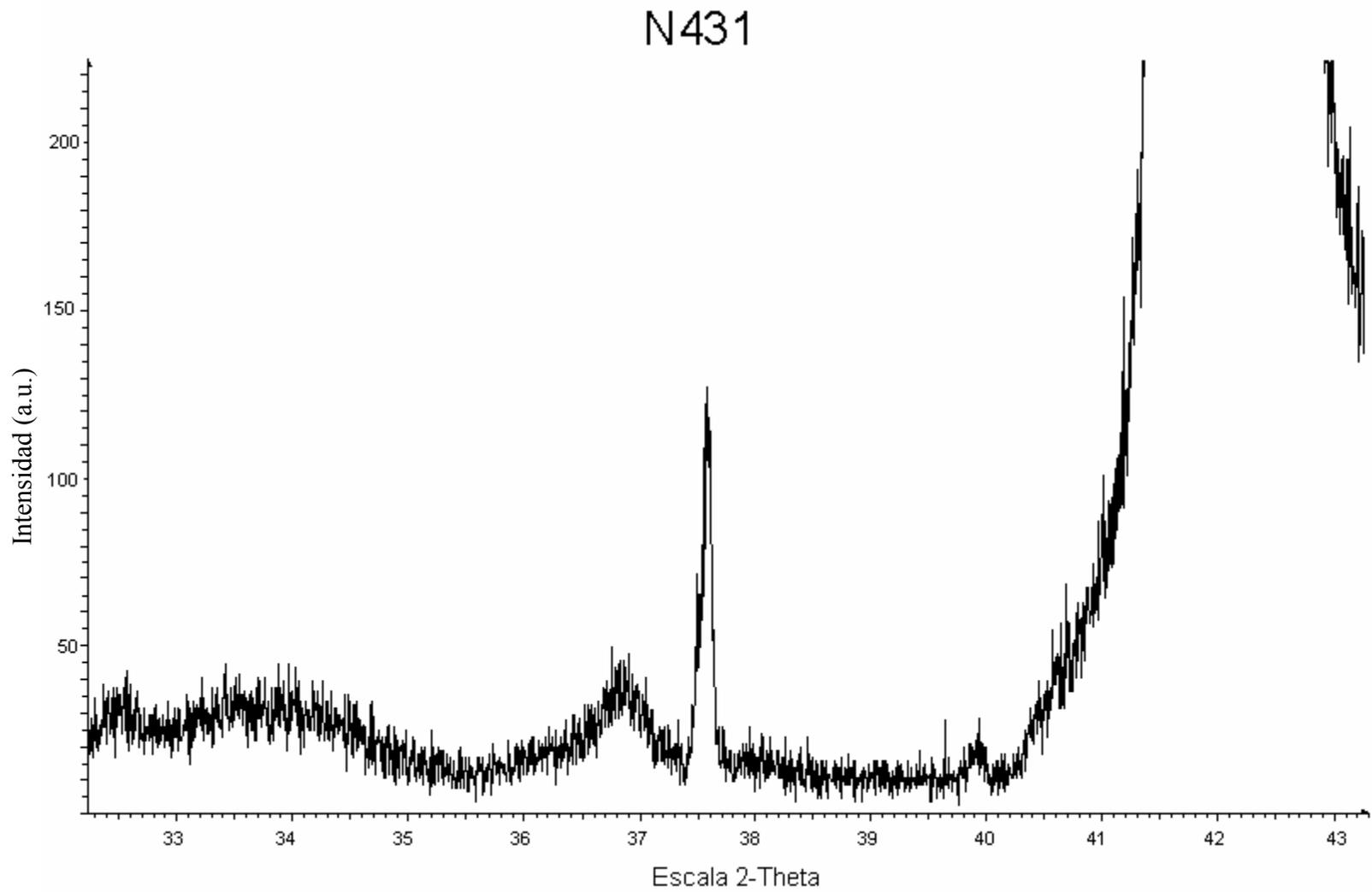
Gráfica VII-15: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er, con un pico en (0 0 2).

N435

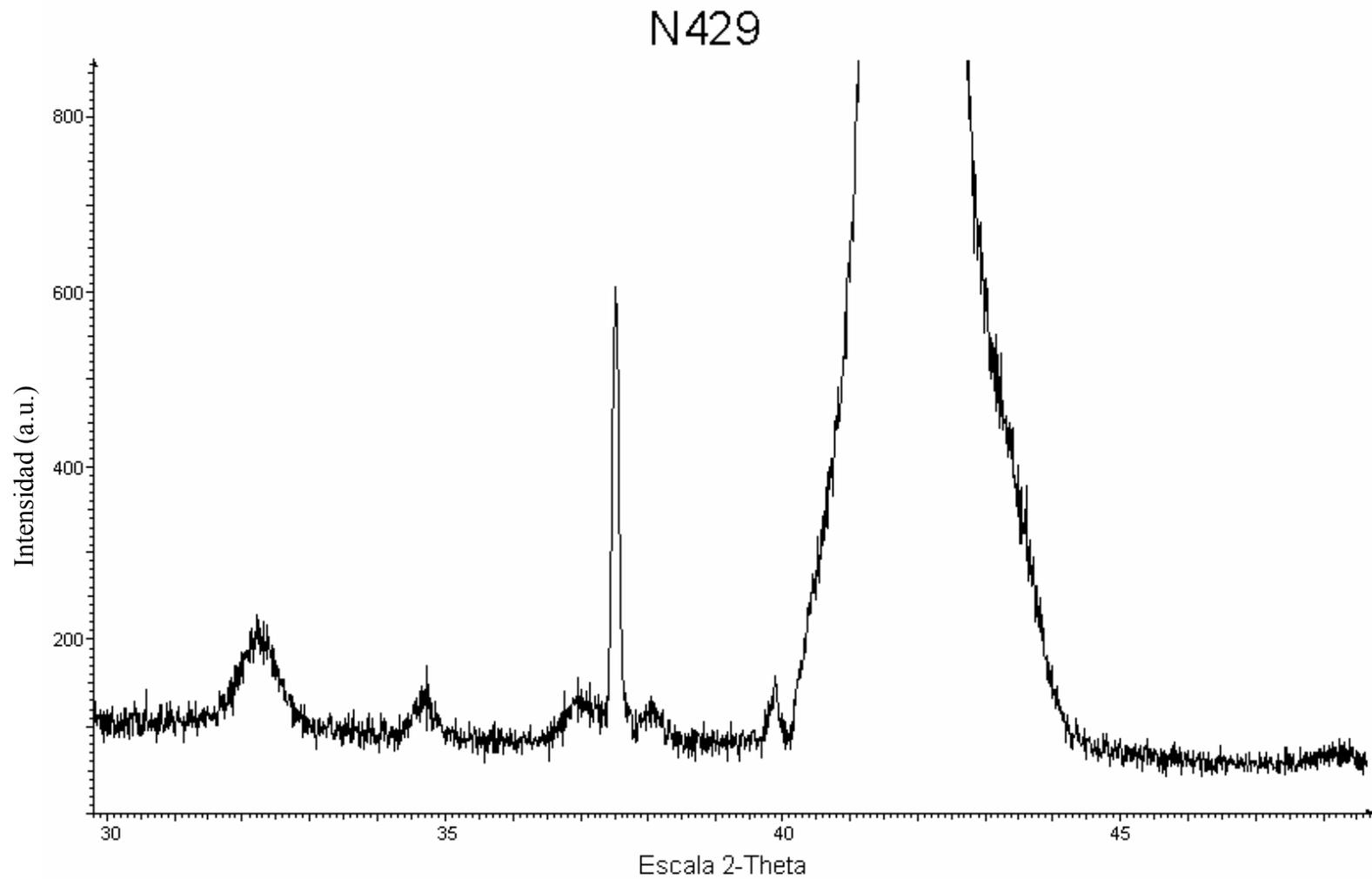


67

Gráfica VII-16: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er y se puede observar el pico fino correspondiente al sustrato.



Gráfica VII-17: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er. Se observan varios picos, incluso cerca de 32° el cual está relacionado con ErN



Gráfica VII-18: Espectro de difracción de XRD de la película de GaN dopada con Er. Esta película fue dopada con una alta concentración de Er, esto explica todos los picos que se observan.

Capítulo VIII

Conclusiones

Fue posible crecer películas delgadas de GaN usando una fase intermedia de GaN y sin fase intermedia. Los resultados obtenidos de las caracterizaciones hechas por XRD muestran que en ambos procesos se consiguieron películas con una buena orientación cristalina. Con la técnica de AFM fue posible observar granos de forma circular e incluso en algunos casos forma hexagonal y rugosidades RMS tan bajas como del orden de 10\AA . Con los estudios de fotoluminiscencia fue posible encontrar espectros de emisión directa entre bandas y en la región cercana a los 560nm, asignada esta última a defectos en la estructura cristalina. También se encontró que la fotoluminiscencia en estas películas no era homogénea y en algunos casos la emisión en la región de 560nm desaparecía por completo, esto también se observó en la región de transición de brecha de banda. Los resultados de los dos procesos utilizados fueron prácticamente los mismos.

Con la técnica implementada para dopar GaN con tierras raras por el método *in situ* no fue posible obtener los resultados deseados, ya que al momento de fotoestimular las películas no fue posible encontrar emisiones características de los elementos de Er y Pr. Se puede decir que en efecto se encontraban tierras raras en las películas, prácticamente en el caso de GaN:Er porque su luminiscencia y estructura cristalina eran afectadas por la concentración de estas. Pero no fue posible determinar la ubicación de las tierras raras en estas películas. El no haber encontrado emisión característica a las tierras raras, sugiere que los átomos de estos elementos se encuentran

agregados en los contornos de los granos cristalinos de GaN, y no sustituyendo el catión de Ga como se ha logrado en otros trabajos usando otras técnicas. Una de las razones por las cuales es tan difícil lograr dopar tierras raras en GaN mediante la técnica *in situ* es debido a la baja absorción de estas en los cristales de GaN.

Para el crecimiento de las películas dopadas con tierras raras no se realizaron estudios de la relación entre el flujo de nitrógeno atómico y Ga. Sería interesante en un futuro poder controlar estas relaciones y así mejorar la luminiscencia del GaN dopado con tierras raras. Es necesario tomar en consideración los parámetros de flujo de Ga, flujo de N y flujo de tierras raras, con el fin de establecer las condiciones ideales para lograr la luminiscencia característica de Er y Pr.

El espectrómetro usado para determinar la emisión de las películas al ser fotoestimuladas era capaz de observar en la región del ultravioleta y el espectro visible. Esto nos impidió observar la región del infrarrojo en donde Er y Pr también emiten. Sería interesante observar si ocurre foto emisión en estas regiones, ya que otros investigadores han tenido éxito en encontrar la emisión en esta región y no en el espectro visible, ya que la pérdida de luminiscencia por excitación termal y la alta concentración son menos aparentes en esta región. En cuanto al problema de la perdida por excitación termal, estas películas podrían ser fotoestimuladas a bajas temperaturas y no tan solo a temperatura ambiente como se hizo.

Referencias

- 1- A.J Steckl y J.M Zavada. *Photonic applications of rare-earth-doped materials*. MRS Bull. **24**, 33 (1994)
- 2- P.N. Favennec, H.L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, y Y. Le Guillou. *Luminescence of erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials*. Electron. Lett. **25** p.718 (1989)
- 3- H.J. Lozykowski, W.M.Jadwisienniczak y I.Brown. *Photoluminescence and cathodoluminescence of GaN doped with Pr* . J. Appl. Phys. ,**88**, p.210 (2000)
- 4- H.J. Lozykowski. *Kinetics of luminescence of isoelectronic rare-earth ions in III-V semiconductors*. Physical Review B, **48**, p.17 758 (1993)
- 5- J.B. Gruber, B.Zandi, H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, I. Brown. *Crystal-field splitting of Pr^{3+} ($4f^2$) energy levels in GaN*. J.Appl. Phys. **89**, p.7973 (2001)
- 6- Nakamura, S. 1997. *InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1568
- 7- Compound Semiconductor Laboratory, III-Nitride Compounds. Estructura wurzita. www.csl.usc.edu/Research/GaN/GaN.html
- 8- Ponce F.A. 1997. *Defects and Interfaces in GaN epitaxy*. MRS bull. February, 51
- 9- I. Akasaki, T. Kozowa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, Y. Ishii: J. *Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN*. Luminescence **40,41**, p.121 (1988)
- 10- H. Amano , M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. *P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam radiation (LEEBI)*. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989)
- 11- S. Nakamura, 1997 . *InGaN / GaN / AlGaN – based laser diodes with modulations-doped strained –layer superlattices*. Jpn. J. Appl. Physics. **36**, L 1568.
- 12- R.F. Xiao, H.B. Liao, y N.Cue. *Growth of c-axis oriented gallium nitride thin films on an amorphous substrate by the liquid-target pulsed laser deposition technique*. J. Appl. Phys. , **80**, p.4226 (1996)

- 13- R.D. Vispute, V. Talyansky, R.P. Sharma, S. Choopun, M. Downes, T. Venkatesan, K.A. Jones, A.A. Iliadis, M. Khan, M. Asif, J.W. Yang. *Growth of epitaxial GaN films by pulsed laser deposition*. Appl. Phys. Lett. **71** , p. 102 (1997)
- 14- F.E. Fernandez , E. Rodríguez, M. Pumarol, T. Guzman , W. Jia , A. Martínez. *Nitride thin films grown by pulsed laser deposition assisted by atomic nitrogen beam*. Thin Solid Films 377-378 ,781-787 (2000)
- 15- K.W. Mah , J.P. Mosnier, E. Mc Glynn, M.O. Henry, D. O'Mahony and J.G. Lunney. *Study of photoluminescence at 3.310 and 3.368 eV in GaN/sapphire(0001) and GaN/GaAs(001) grown by liquid-target pulsed-laser deposition*. Appl. Phys. Lett. **80** , p. 3301 (2002).
- 16- R.G. Wilson, R.N. Schwartz, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T.Fu and J.M. Zavada. *1.54- μ m photoluminescence from Er-implanted GaN and AlN*. Appl. Phys. Lett. **65**(8), p.992 (1994).
- 17- A.J. Steckl y R. Birkhahn. *Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **73** p.1700 (1998)
- 18- R.Birkhahn y A.J. Steckl. *Green emission from Er-doped GaN grown by molecular beam epitaxy on Si substrates*. Appl. Phys. Lett. **73** , num. 15 , p. 2143 (1998)
- 19- A.J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn y J. Scofield. *Green electroluminescence from Er-doped GaN Schottky barrier diodes*. Appl. Phys. Lett. **73**, num.17, p.2450 (1998)
- 20- M.Garter , J. Scofield, R. Birkhahn y A.J. Steckl. *Visible and infrared rare-earth-activated electroluminescence from indium tin oxide Schottky diodes to GaN:Er on Si*. Appl. Phys. Lett. **74**, num.2 , p. 182 (1999)
- 21- R. Birkhahn , M. Garter y A.J. Steckl. *Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999) p.2161
- 22- J. Heikenfeld, M. Garter , D.S. Lee, R. Birkhahn y A.J. Steckl. *Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN*. Appl. Phys. Lett. Vol. **75**, num.9 p.1189 (1999)
- 23- A.J. Steckl, M. Garter, D.S. Lee, J. Heikenfeld y R.. Birkhahn. *Blue emission from Tm-doped GaN electroluminescent devices*. Appl. Phys. Lett. **75** ,(15) ,p.2184 (1999)
- 24- H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisieniczak y I. Brown. *Visible cathodoluminescence of GaN doped with Dy, Er, and Tm*. Appl. Phys. Lett. , **74**, num.8 , p. 1129 (1999)
- 25- R. Birkhahn, M.Garter, J. Heikenfeld, D.S. Lee y A.J. Steckl (se menciona en la ref.1)

- 26- D.S. Lee, J. Heikenfeld, R. Birkhahn, M. Garter B.K. Lee y A.J. Steckl. *Voltage-controlled yellow or orange emission from GaN codoped with Er and Eu*. Appl. Phys. Lett. , **76**, num. 12 p.1525 (2000)
- 27- D.S. Lee y A.J. Steckl. *Lateral color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films*. Appl. Phys. Lett. ,**80** , num. 11, p. 1888 (2002)
- 28- Y.Q. Wang y A.J. Steckl. *Three-color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films*. Appl. Phys. Lett. ,**82**, num.4 p.502 (2003)
- 29- D.S. Lee y A.J. Steckl. *Room-Temperature-grown rare-earth-doped GaN luminescent thin films*. Appl. Phys. Lett. ,**79** , num.13 p. 1962 (2001)
- 30- D.S. Lee y A.J. Steckl. *Ga flux dependence of Er-doped GaN luminescent thin films*. Appl. Phys. Lett. ,**80** , num.5, p. 728 (2002)
- 31- J. Heikenfeld, D.S. Lee, M. Garter , R. Birkahahn y A.J. Steckl. *Low-voltage GaN:Er green electroluminescent devices*. Appl. Phys. Lett. , **76** , num. 11 p.1365 (2000)
- 32- S. Kim, S.J. Rhee, X.Li, J.J. Coleman, y S.G. Bishop. *Selective enhancement of 1540nm Er³⁺ emission centers in Er-implanted GaN by Mg codoping*. Appl. Phys. Lett. , **76**, num. 17 p.2403 (2000)
- 33- J. Devin Mackenzie, C. R. Abernathy, S.J. Pearton. *Er doping of GaN during growth by metalorganic molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **72**, num.21 , p. 2710 (1998)
- 34- S. J. Rhee, S. Kim, C. W. Sterner, y J. O. White , S. G. Bishop. *Excimer laser annealing of Er-implanted GaN*. J. Appl. Phys, **90**, p.2760 (2001)
- 35- M.E. Pumarol , *Deposición por láser pulsado y caracterización de películas delgadas de nitruros semiconductores*. Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. (1999).
- 36- J. M. Zavada, R. A. Mair, C. J. Ellis, J. Y. Lin, H. X. Jiang, R. G. Wilson, P. A. Grudowski, y R. D. Dupuis. *Optical transition in Pr-implanted GaN*. Appl. Phys. Lett. **75**, p.790 (1999).
- 37- J. H. Kim, N. Shepherd, M. Davdson, y P. H. Holloway. *Sputter deposited GaN doped erbium thim films: Photoluminescence and 1550 nm infrared electroluminescence*. Appl. Phys. Lett. ,**83** , num.4, p. 641 (2003)