



VNIVERSITAT E VALÈNCIA

Programa de Doctorat en Física

**Creixement cristal·lí
mitjançant la tècnica MOCVD
i caracterització morfològica i estructural
dels òxids de cadmi i zinc**

TESI DOCTORAL PRESENTADA PER:

Adelaida Huerta i Barberà

I DIRIGIDA PER:

Dr. Vicente Muñoz Sanjosé

València, juny de 2019





VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

En **Vicente Muñoz Sanjosé**, Catedràtic de Física Aplicada a la Universitat de València

INFORMA:

Que la present memòria “Creixement cristal·lí mitjançant la tècnica MOCVD i caracterització morfològica i estructural dels òxids de cadmi i zinc” ha estat realitzada sota la seua direcció al Departament de Física Aplicada de la Universitat de València per la Graduada en Física Na Adelaida Huerta i Barberà, i que constitueix la seua Tesi per a optar al títol de Doctora en Física.

I per a que així conste, en compliment de la legislació vigent, presenta a la Universitat de València la referida Tesi Doctoral.

Burjassot, 17 de juny de 2019

Vicente Muñoz Sanjosé



*A Isabel, Carlos,
Rosa i Jaume.*



Agraïments

Aquest ha estat un camí farcit d'incerteses, aprenentatge i emocions. Camí que he tingut la sort de no recórrer sola. Als que m'heu acompanyat, d'una manera o altra, us vull dedicar unes línies.

En primer lloc, he d'agrair al director d'aquesta tesi, Vicente Muñoz. Primerament, per les seues aportacions científiques, *El famoso libro* i totes les discussions acadèmiques que han nodrit aquest estudi. I per descomptat, per la seua implicació i disponibilitat a tota hora, durant aquests quasi sis anys des que em donà l'oportunitat de treballar amb el grup, i sobretot en aquest tram final. Gràcies per tot Vicent.

A Carmen Martínez, a qui crec necessari reconèixer no solament el seu coneixement i capacitat de visió espacial admirable, sinó la seua tasca. No tinc paraules per a agrair-te totes les vegades que m'has rescatat quan he estat perduda entre plans i difraccions. De la mateixa manera, a Saïd Agouram, per totes les estones de mesura, interpretació dels resultats i consells.

A tots els que han format part en algun moment del grup *Crecycsem*. Començant per Lluís Manel, la mà que mai m'ha faltat i del qual encara no he après tot el que m'agradaria. No queden persones com tu.

Agraïments

Vicent, qui des del primer dia ha estat al peu del canó. Tots dos heu sigut un referent per a mi. Així com Esther, sempre disposada a il·luminar-me amb el seu coneixement i entusiasme pels raigs X i amb tantíssimes altres coses. A Oleksii, *con quien he compartido gran parte del tiempo en el MOCVD y nunca me ha negado su ayuda*. I a Paco, qui probablement m'ha ensenyat més del que jo li he pogut ensenyar a ell. Sense oblidar-me mai d'Antonia, a qui li agraïsc molt més del que ella és capaç d'admetre. No m'haguera imaginat mai arribar onestic sense tu. I finalment, vull estendre aquest agraïment als antics membres del grup i col·laboradors. Als que he tingut la sort de conèixer i als que he descobert a través de la tasca que feren en el seu dia. Tots heu estat molt presents durant el transcurs del meu treball al laboratori.

Als membres del Departament de Física Aplicada i Electromagnetisme, sense distincions. Menció especial mereixen però, Diego Gómez i Juan Damas, la tasca dels quals ha estat clau en in comptables ocasions. Braulio García, pel seu caràcter entranyable i David Vázquez, amb qui ha estat un plaer coincidir part del temps. A Chantal Ferrer, per donar-me l'oportunitat de col·laborar en l'organització de les darreres edicions d'*Experimenta*. Sense oblidar a la resta de companys que sempre han tingut unes paraules amables i no han dubtat en tirar-me una mà quan ha sigut necessari, fer una llista seria temerari per la meua part.

Al profesor Adrián Hierro de la Universidad Politécnica de Madrid, a quien debo agradecerle sobretodo su ayuda durante el primer año de doctorado y las enriquecedoras discusiones que hemos mantenido durante todo este tiempo. Así mismo, al profesor Elías Muñoz, cuya visión experta ha permitido pulir los trabajos en común. Y a todos los

Agraïments

miembros de su grupo, en particular a Julen Tamayo, con quien he vivido toda esta experiencia de manera paralela y cuyo trabajo ha sido fundamental en este marco de colaboración.

Una menció especial mereix el Servei de Suport a la Investigació Experimental pel seu paper fonamental en aquesta i en tantíssimes altres recerques. I no solament per la quantitat de recursos al seu abast, sinó per la qualitat de les persones que el formen. Concretament vull agrair a tot el personal que forma i ha format part de la secció de microscòpia durant tots aquests anys, i en especial a Enrique, Toni, Pilar i Rafa, els qui més m’han patit. Teniu tota la meua admiració. A Alicia de la secció de raigs-X en pols, qui m’ha ajudat tant en tot aquest temps. I com no, a les meues companyes a la secció d’espectroscòpia atòmica i molecular, Salomé i Eva, les quals han viscut de ben a prop el final d’aquesta tesi. Moltes gràcies per la vostra empatia i serenitat.

De la mateixa manera, he d’agrair a tota la gent del meu àmbit més personal que ha sigut fonamental perquè haja arribat fins ací. Per descomptat, a les meues amigues i amics, pels seus ànims incessants, la seua comprensió i paciència. A Míriam, a qui no sols li agraiisc haver-me passat al L^AT_EX, sinó haver estat un suport clau en molts moments. A tot el *Senat*, i especialment a Martín qui m’ha suportat des del batxillerat i durant gairebé tots els laboratoris de la carrera. I sobretot, a aquells a qui sense mencionar explícitament han sigut essencials durant tots aquests anys.

Finalment, a la meua família, el nucli ferm del qual mai podré desprendre’m. A tota. I en especial al meu germà i als meus pares, per totes les lliçons que no caben als llibres.

Agraïments

I als que, amb certesa, mai es buscaran entre aquestes línies però han deixat una petjada inesborrable en aquest camí.

A totes i tots, moltes gràcies.

Índex

Agraïments	I
1 Introducció	1
2 Els òxids de cadmi i zinc	9
2.1 CdO	10
2.2 ZnO	14
2.3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$; $0 \leq x \leq 1$	18
3 Creixement cristal·lí	21
3.1 La tècnica MOCVD	22
3.2 Precursors	35
3.3 Substrats	39
3.4 Consideracions prèvies	42
4 Tècniques de caracterització	47
4.1 Difracció de raigs X	48
4.1.1 Fonaments de la tècnica	48
4.1.2 Difractòmetre convencional	50
4.1.3 Difractòmetre d'alta resolució	51
4.1.4 Particularitats de l'alta resolució	53
	V

Índex

4.2	Microscòpia electrònica	58
4.2.1	SEM	61
4.2.2	TEM	63
4.2.3	EDX	66
5	Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn	67
5.1	CdO	68
5.1.1	Creixement de capes micromètriques	68
5.1.2	Influència dels paràmetres de creixement sobre el gruix de les capes	70
5.1.3	Formació de les capes	75
5.1.4	Estratègies alternatives per a l'obtenció de capes nanomètriques	78
5.1.5	Qualitat estructural	81
5.1.6	Resultats addicionals	91
5.2	ZnO	92
5.2.1	Orientació en funció de la temperatura	92
5.2.2	Formació de les capes	98
5.2.3	Reducció del gruix	99
5.2.4	Altres possibilitats per a l'obtenció de capes nanomètriques	104
5.2.5	Qualitat estructural	110
6	Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn	117
6.1	$Zn_{1-x}Cd_xO$	118
6.1.1	Generalitats del creixement	119
6.1.2	Caracterització morfològica en funció de la temperatura de creixement	121

6.1.3	Incorporació de cadmi en funció de la temperatura de creixement	123
6.2	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$	127
6.2.1	Generalitats del creixement	127
6.2.2	Evolució de les capes en funció del contingut en cadmi	130
6.2.3	Qualitat estructural	139
6.2.4	Aplicació com a òxid conductor transparent	145
7	Conclusions	149
7.1	Òxids binaris	149
7.1.1	CdO	149
7.1.2	ZnO	150
7.2	Aliatge ternari	151
7.2.1	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	151
7.2.2	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$	152
7.3	Conclusions generals	153
A	Alguns conceptes bàsics de cristal·lografia	155
A.1	Índexs de Miller	155
A.1.1	Sistema cúbic	156
A.1.2	Sistema hexagonal	156
A.2	Espai recíproc	158
B	Fitxes cristal·logràfiques	161
B.1	CdO	161
B.2	ZnO	162
B.3	Safir	163



Capítol 1

Introducció

La capacitat de comprendre els fenòmens naturals comença amb l'observació dels mateixos i s'assoleix en el moment que som capaços d'explicar-los i predir-los. Així, la contemplació de la natura ha estat el primer pas per tal d'induir l'impuls necessari per a l'avanç del coneixement de les diferents civilitzacions.

L'astrònom i matemàtic Johannes Kepler va publicar l'any 1611 un dels primers estudis sobre el flocc de neu de sis puntes "*De nive sexangula*" on ja apuntava a una possible agrupació hexagonal de partícules, més menudes del que era capaç d'observar, que donaria lloc a aquella geometria simètrica que tant havia meravellat històricament a artistes i científics. Aquesta hipòtesi va sembrar la noció que va donar lloc als inicis de la cristal·lografia: les formes macroscòpiques dels cristalls tenen el seu origen en l'ordenament periòdic dels seus elements constituents.

Capítol 1. Introducció

Etimològicament, la paraula *cristall* prové del terme llatí *crystallus* que al seu torn procedeix del grec *krýstallo*, derivada de *krýos* que significa fred glacial, fent referència a l'estat de formació d'aquestes estructures. No obstant això, la varietat de formes geomètriques que la natura ens ofereix per a cada floc de neu ve determinada en cada cas per les condicions ambientals en el moment de la seua creació. De la mateixa manera, en cada material cristal·lí, les condicions de formació seran claus per al conjunt de les seues característiques. Així, el creixement cristal·lí naix de la necessitat d'obtenir estructures cristal·lines com les que trobem a la natura, actuant sobre les condicions per a aconseguir-ho en una escala de temps raonable, a més d'assolir la producció artificial de nous materials de manera que aquests reunisquen les propietats desitjades en cada cas. I en aquest sentit, el creixement cristal·lí obri un munt de portes tant en l'àmbit acadèmic com en les aplicacions tecnològiques comercials.

Seguint amb la necessària pràctica d'esguardar la natura, al segle XIX els mineralogistes s'adonaren que, de vegades, dos materials de diferent naturalesa creixien junts mantenint una certa relació d'orientació definida. Aquestes observacions portaren a part de la comunitat científica, una vegada més, a tractar de reproduir i estudiar l'efecte artificialment al laboratori. Així el físic, geògraf i cristal·lògraf alemany Moritz Ludwig Frankenheim, va publicar en 1836 el creixement de nitrat de sodi sobre calcita a partir d'una dissolució^[1]. Al seu treball, Frankenheim es limitava a parlar del creixement d'un cristall sobre altre. No fou fins a 1928 quan L. Royer va introduir el terme *epitàxia* per a referir-se a aquest tipus de creixement^[2], terme que hui en dia encara necessita ser matisat.

Amb la invenció del transistor a desembre del 1947^[3], la tecnologia va experimentar un punt d'inflexió. William Shockley, Walter Houser Brattain i John Bardeen, qui foren guardonats amb el Premi Nobel en Física el 1956 per aquest descobriment, obriren la porta a tota una revolució tecnològica en la qual seguim immersos el dia de hui.

L'any 1971, N.E. Promisel al seu article de revisió publicat al *Journal of the Electrochemical Society*^[4] recull una cita del qui també va rebre el Nobel en 1937, George Paget Thomson:

“Des de fa temps, hem etiquetat les civilitzacions pel material principal que han utilitzat: l'Edat de Pedra, l'Edat de Bronze i l'Edat del Ferro (...) Una civilització està desenvolupada i limitada pels materials que hi ha al seu abast (...) Avui, l'home viu en el límit entre l'Edat del Ferro i l'Edat dels Nous Materials.”

D'acord amb l'afirmació de Thomson, ens trobem immersos en una era relativament nova en la que qualsevol avanç en el coneixement científic dins del camp del creixement cristal·lí serà de potencial interès per a les generacions que esdevindran.

La maduració de les teories de creixement i nucleació al darrer segle, ajudaren a comprendre molts dels conceptes de la que actualment segueix sent una ciència amb molt de camí per davant^[5]. Tota la tecnologia que implica el creixement cristal·lí de capes primes ha experimentat un fort desenvolupament recentment. El progrés en l'obtenció i optimització dels materials ha permès que camps com la microelectrònica, la nanotecnologia, les telecomunicacions o l'energia solar, entre altres, hagen experimentat un sobtat avanç en les últimes dècades.

Capítol 1. Introducció

Dins d'aqueix marc general, el creixement de semiconductors en capes primes va començar a prendre un paper molt important amb el desenvolupament de les tecnologies basades en els materials del grup IV com el germani (Ge) o el silici (Si). Però a la vista de les limitacions intrínseques d'aquests materials en el camp de l'optoelectrònica, les famílies de compostos binaris es presentaren com una alternativa.

Els semiconductors de les famílies III-V van irrompre amb força ja a la segona meitat del segle passat, donant lloc a tota una tecnologia de làsers d'estat sòlid i díodes emissors de llum (LED, de l'anglès *light emitting diode*), entre altres aplicacions. Dins d'aquesta família trobem, a tall d'exemple, el nitrur de gal·li (GaN), l'arseniur de gal·li (GaAs) o el nitrur d'alumini (AlN).

Més recentment, els semiconductors del grup II-VI s'ofereixen com una altra possibilitat que els presenta com a potencials candidats en aquest marc^[6]. El tel·lurur de cadmi (CdTe) és probablement el material més conegut dins d'aquesta família per la seua utilització en detectors d'infraroig i en cèl·lules solars^[7]. No obstant això, els òxids II-VI han emergit en els darrers anys per la potencialitat tecnològica de les seues propietats.

En el cas de l'òxid de zinc (ZnO), la seua energia de banda prohibida (*bandgap* o simplement *gap*, en anglès), junt amb l'energia de lligadura de l'excitó, han fet d'aquest material un dels semiconductors més prometedors^[8]. L'àmplia varietat d'estructures/dimensionalitats de ZnO que s'han obtingut^[9] ha aconseguit explotar, encara més, el seu potencial tecnològic^[10].

D'altra banda trobem l'òxid de cadmi (CdO) que, encara que en menor mesura, també ha rebut l'interés de la comunitat científica en els darrers anys^[11]. Les seues propietats com a òxid conductor transparent (o TCO, de les seues sigles en anglès *Transparent Conductive Oxide*), han fet del CdO un bon candidat per a una gran varietat d'aplicacions, des del seu ús com a contactes transparents en panells tàctils fins a la seua implementació en dispositius fotovoltaics, entre d'altres.

Tant el ZnO com el CdO presenten un caràcter intrínsec de tipus *n*, és a dir, amb un excés d'electrons sense dopatge intencionat a més de permetre un bon grau de transparència òptica combinat amb una controlable densitat de portadors.

En aqueix context, el creixement de l'aliatge ternari entre els òxids de cadmi i zinc cobra encara més importància. Aquest compost ha sigut motiu d'estudi en les dues últimes dècades, però encara resulta un repte hui en dia^[12] sobretot a causa de la diferència d'estructures entre el ZnO i el CdO, que resulta ser un dels principals inconvenients en el procés de creixement^[13].

La possibilitat de sintonitzar el *gap* del ZnO en un ampli rang de l'espectre canviant el contingut *x* de l'aliatge ternari $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, passant així de la regió ultraviolada a la visible^[14], va motivar l'interés inicial en l'estudi de la regió rica en Zn. Si bé, encara queden alguns aspectes en el seu creixement que són motiu d'estudi. Mentre que la regió rica en cadmi de l'aliatge $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, que històricament ha rebut poca atenció per part de la comunitat científica, emergeix gràcies a la potencialitat tecnològica de les seues propietats com a òxid conductor transparent.

Capítol 1. Introducció

A més a més, aquests compostos tenen una projecció en el camp de la plasmònica on podrien aportar la solució d'alguns problemes que presenten les actuals tecnologies en la detecció del rang de longituds d'ona de l'infraroig mitjà (m-IR)^[15]. Aquesta regió de l'espectre presenta una àmplia gamma d'aplicacions industrials, de seguretat, vigilància, medi ambient i espectroscòpia, fins i tot en aplicacions mèdiques com la termografia.

Tanmateix, els detectors comercials de m-IR en l'actualitat presenten una relació senyal/soroll inherentment baixa, que necessita ser millorada amb el refredament a temperatures criogèniques. En aqueix sentit, la plasmònica s'ha plantejat com a crucial per a la pròxima generació de fotodetectors en el m-IR^[16] i els TCOs com el CdO o el ZnO han estat assenyalats com bons competidors dels metalls per a certes aplicacions plasmòniques en l'infraroig^[17].

D'altra banda, la junció formada per materials de la mateixa estructura cristal·lina però amb propietats lleugerament diferents, com seria el cas de la unió hexagonal $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{ZnO}$ o la cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}/\text{CdO}$, resulta també motiu d'estudi pels seus possibles efectes de transició intersubbanda, on es necessiten capes de l'ordre de la desena dels nanòmetres. Així, el creixement dels diferents materials en forma d'heteroestructures també pot ser considerat i s'ha de tenir en compte que tan important és l'optimització i el coneixement del creixement del material en qüestió directament sobre el substrat, com la combinació entre capes dels diferents materials^[18].

En qualsevol cas, durant el procés de creixement de capes nanomètriques, és important tractar de mantenir sempre la qualitat cris-

tal·lina d'aquestes en comparació amb capes més gruixudes perquè les propietats del material no es veuen minvades en el mateix procés de creixement. Així, comença un camí d'optimització, que depenent de cada material, substrat i mètode, tindrà les seues peculiaritats.

S'ha de significar que la reducció del gruix de les capes està directament correlacionada amb els mecanismes de creixement. Aquest procés, que a primera vista pot semblar trivial, no ho és, i encara menys quan la capa i el substrat són de diferent natura. Si bé és cert que per a determinades aplicacions requerim capes molt primes o fins i tot la reducció del seu gruix comporta a escala industrial un estalvi en la despesa total de la producció, aquest tret pot afectar a la qualitat de les capes, i per tant a l'eficiència dels dispositius. En aqueix sentit, les dificultats per controlar els paràmetres de creixement amb la intenció d'estimular el creixement lateral han estat un punt clau en la limitació dels gruixos mínims assolits històricament.

El creixement cristal·lí dels òxids de cadmi i zinc es pot estudiar des del punt de vista de diferents mètodes. D'entre totes les tècniques que s'han emprat per al creixement de capes dels òxids anteriorment citats destaca la deposició química en fase de vapor emprant precursors organometàl·lics (MOCVD, de la seua nomenclatura anglesa *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), per la seua versatilitat i capacitat de producció a gran escala.

El nostre objectiu serà per tant, fer un pas més enllà en el coneixement del creixement d'aquests materials mitjançant la tècnica MOCVD. Per una banda, optimitzant les condicions de creixement del CdO i el ZnO, per tal de reduir el gruix de les capes, tot mantenint una bona qualitat

Capítol 1. Introducció

crystal·lina. Així, una vegada controlat el creixement d'aquests binaris, podrem estudiar l'aliatge ternari, analitzant la influència d'alguns paràmetres clau del creixement com la temperatura i posant especial interès en l'estudi de la fase cúbica del ternari $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, tan poc estudiada a la literatura.

Amb tot això, s'ha estructurat la tesi en 7 capítols. El primer capítol ha estat una introducció al tema que hem abordat, així com la presentació dels objectius principals. Al segon capítol abordarem els materials motiu d'estudi, parlant sobre la rellevància de les seues propietats i fent un repàs a l'estat de l'art des del punt de vista del seu creixement. Al tercer capítol parlarem tant dels fonaments de la tècnica de creixement, com de l'adaptació d'aquests al nostre equip MOCVD, fent especial èmfasi en els precursors i substrats emprats, introduint a més alguns aspectes de les nostres condicions de creixement generals. Els fonaments de les tècniques de caracterització necessàries per a l'optimització del creixement seran repassats al capítol 4, especificant en cada cas les condicions emprades en el nostre estudi. Ja al cinqué capítol abordarem el creixement i la caracterització dels materials binaris, CdO i ZnO , tenint sempre en compte l'interès de reduir el gruix de les capes tot mantenint una bona qualitat crystal·lina. Una vegada explorats els límits particulars en aquest sentit, passarem en el sisé capítol a l'estudi del compost ternari al qual donen lloc aquests materials, explorant els dos extrems del rang de concentracions, ambdós rellevants per les seues diferents potencials propietats. Finalment, al seté i últim capítol, presentarem les conclusions més rellevants que es desprenen d'aquest treball.

Capítol 2

Els òxids de cadmi i zinc

En aquest capítol, contextualitzarem el nostre treball en el marc actual fent un breu repàs de les característiques més destacables de cadascun dels materials motius d'estudi així com de l'estat de l'art del seu creixement en capes primes.

Els òxids semiconductors han rebut una gran part de l'atenció dins del camp de la ciència dels materials. Els reptes fonamentals en el creixement plantejats en cada cas per les propietats piezoelèctriques, magnètiques o optoelectròniques junt amb un ampli ventall d'aplicacions, han impulsat aquest interès en la seua investigació.

Tot i que l'òxid d'indi i estany (ITO) ha estat l'òxid conductor transparent més explotat en l'àmbit industrial, els òxids de cadmi i zinc, estan prenent un paper important dins d'aquest camp en els últims anys. A banda dels problemes intrínsecs a l'obtenció de l'ITO, la casuística particular en cada aplicació serà un factor determinant per a l'elecció òptima del material de les capes als TCO.

Capítol 2. Els òxids de cadmi i zinc

Pel que fa a l'optimització d'aquestes capes, el seu gruix juga un rol fonamental, tal com apuntàvem al capítol anterior. Ja no solament per l'abaratiment en els costos de producció o la reducció del pes i la mida final en la integració en dispositius, o fins i tot per les noves opcions que l'escala nanomètrica pot oferir, sinó també per les possibles millores relacionades amb les seues propietats tal com Chan *et al.*^[19] reportaren a 2015 en el seu treball sobre l'obtenció de capes d'ITO per sota dels 40 nm.

En aqueix sentit, i fins i tot amb pretensions més genèriques, un atractiu reptu està en l'obtenció de capes primes del material en qüestió, tot mantenint una bona qualitat cristal·lina per tal de reduir la presència de defectes que puguen afectar en les potencials aplicacions optoelectròniques derivades.

2.1 CdO

El cas de l'òxid de cadmi (CdO) és particularment interessant. Entre els seus usos comuns destaca la galvanoplàstia i el seu ús en esmalts ceràmics i pigments^[20]. Tanmateix, les seues aplicacions tecnològiques despertaren l'interés científic a l'inici del darrer segle. Ja en 1907 Bädeker^[21] va estudiar les propietats elèctriques d'aquest compost binari centrant l'atenció en les seues qualitats com a òxid conductor transparent. El seu caràcter intrínsec de tipus *n*, amb concentracions d'electrons de l'ordre dels 10^{19} cm^{-3} sense dopatge intencionat^[22], combinat amb un *bandgap* directe $\Gamma - \Gamma$ de 2.16 eV a temperatura ambient^[23] el fan un potencial candidat a TCO en la regió del l'infraroig i part del visible.

2.1. CdO

CdO		
Estructura cristal·lina		<i>Rocksalt</i>
Densitat		8.15 g/cm ³
Energia de banda prohibida (<i>gap</i>)	indirecta	0.84 eV
	directa	2.16 eV
Paràmetre de xarxa		4.689 Å
Coeficient d'expansió tèrmica α		14·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Temperatura de fusió		>1500 °C

Taula 2.1: Algunes característiques i propietats de l'òxid de cadmi. Extretes del manual de dades sobre els semiconductors del Prof. Dr. Otfried Madelung^[22] (pàgines 218-220).

Sota condicions estàndard, el CdO presenta una estructura cristal·lina cúbica de tipus *rocksalt* (Figura 2.1). Aquesta estructura es pot interpretar com dues xarxes cúbiques centrades a les cares amb àtoms del mateix element i desplaçades entre si una distància igual a la mitat del paràmetre de xarxa. És l'estructura típica del compost de la sal (NaCl), sent aquest l'origen de la seua denominació.

D'entre les propietats i paràmetres recollits a la Taula 2.1, pel que fa al creixement cristal·lí heteroepitaxial és important destacar el seu paràmetre de xarxa, idealment únic per a totes les direccions, al voltant dels 4.689 Å.

Capítol 2. Els òxids de cadmi i zinc

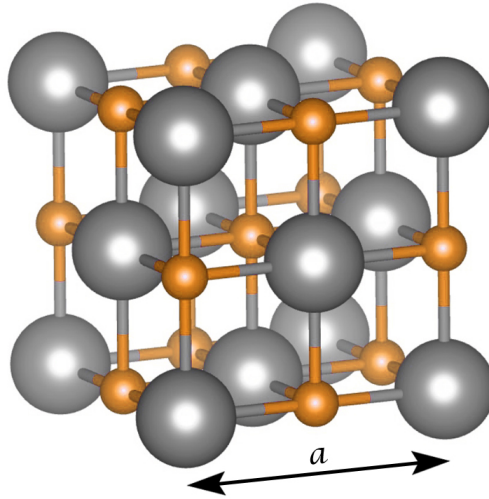


Figura 2.1: Diagrama de l'estructura *rocksalt*.

D'altra banda, el coeficient d'expansió tèrmica α i la temperatura de fusió, ens asseguren una alta estabilitat tèrmica del material ja crescut en les aplicacions industrial relacionades.

El ventall de tècniques que s'han emprat per a l'obtenció de capes de CdO és molt ampli^[11] però en la majoria dels casos les capes resultants presenten un caràcter policristal·lí. És el cas per exemple dels creixements de Zaien *et al.*^[24] per evaporació tèrmica i Zhou *et al.*^[25] mitjançant processos de polvorització catòdica reactiva, on les capes resultants presenten diferents orientacions, entre les que predominen la [111] i la [002]. De la mateixa manera, aquest caràcter policristal·lí ha estat reportat també per Bakke *et al.*^[26] per a capes de CdO crescudes sobre substrats de silici amb una de les tècniques més sofisticades hui en dia com és la deposició de capes atòmiques.

Dins de tot aquest context, la tècnica MOCVD destaca per la qualitat cristal·lina de les capes resultants sota condicions experimentals optimitzades. L'experiència del nostre grup d'investigació en el creixement de CdO d'alta qualitat cristal·lina sobre substrats de safir serà el punt de partida en el coneixement i control d'aquestes condicions.

Tal com Zúñiga-Pérez *et al.* ja demostraren, les propietats morfològiques i estructurals de capes micromètriques de CdO depenen en gran mesura de l'orientació dels substrats^[27]. Obtenint CdO amb una única orientació segons la direcció [002] sobre safir-*r*, on el bon ajust dels paràmetres de xarxa entre la capa i el substrat desemboca en una morfologia superficial plana de les capes obtingudes^[28].

Tot i que el gruix d'aquestes capes esdevé un dels factors més importants en les seues aplicacions industrials com a òxid conductor transparent, al marge dels treballs desenvolupats en aquesta tesi, no s'han reportat capes de CdO de bona qualitat cristal·lina per sota dels 100 nm de gruix, fins on el nostre coneixement de la literatura arriba.

La manca de treballs en aquesta línia, podria ser conseqüència directa de les dificultats per controlar els paràmetres de creixement per tal d'estimular el creixement lateral del CdO sobre substrats de diferent natura. En el cas concret del safir-*r*, d'acord amb el treball de Rajappan-Achary *et al.*^[29] utilitzant esprai piròlisi, la dificultat d'obtenir una alta densitat de partícules aïllades de CdO és deguda al particular procés de creixement d'aquest material sobre el substrat. Per al cas que ens ateny, aquest procés de creixement podria resultar una limitació en el gruix de capes planes i compactes de CdO i ha de ser estudiat.

2.2 ZnO

L'òxid de zinc presenta una àmplia versatilitat pel que fa a les seues aplicacions. Els beneficis de la pols d'aquest compost són ben coneguts en la indústria farmacèutica, en cosmètica i en la indústria metal·lúrgica, on s'utilitza des de fa anys. En l'àmbit del creixement cristal·lí, l'òxid de zinc estava contemplat inicialment com un substrat per al creixement del nitrur de gal·li i els seus aliatges, però les seues propietats com a semiconductor han fet que la comunitat científica recuperara en els últims anys l'interés en l'estudi del seu creixement, fins i tot plantejant el ZnO com una alternativa d'aquest mateix compost III-V.

D'una banda, gràcies a la seua energia de lligadura de l'excitó (60 meV a temperatura ambient), que va motivar l'interés en el creixement d'aquest material obrint un ampli camí en perspectives al desenvolupament de les tecnologies basades en aquests efectes de recombinació excitònica^[8].

D'altra banda, el seu *bandgap* de 3.3 eV situat en la regió ultraviolada de l'espectre electromagnètic, l'ha postulat com un dels materials més prometedors per a la fabricació de dispositius optoelectrònics, on a més a més la seua estabilitat tèrmica juga un paper fonamental (Taula 2.2).

Si bé les dificultats relacionades amb l'obtenció de ZnO de tipus *p*, a causa del seu marcat caràcter intrínsec *n*, podrien semblar un obstacle per a l'explotació d'aquest material en la tecnologia *LED* en el blau i UV, la possibilitat d'heterojunció amb altres materials de tipus *p* obri noves sendes.

ZnO		
Estructura cristal·lina		<i>Wurtzita</i>
Densitat		5.68 g/cm ³
<i>Gap</i> directe		3.3 eV
Paràmetre de xarxa	<i>a</i>	3.249 Å
	<i>c</i>	5.204 Å
Coeficient d'expansió tèrmica	$\alpha_{\parallel c}$	29.2·10 ⁻⁷ K ⁻¹
	$\alpha_{\perp c}$	47.5·10 ⁻⁷ K ⁻¹
Temperatura de fusió		1970 °C

Taula 2.2: Algunes característiques i propietats de l'òxid de zinc. Extretes del manual de dades sobre els semiconductors del Prof. Dr. Otfried Madelung^[22] (pàgines 194-200).

La seua potencialitat com a òxid conductor transparent no ha passat tampoc desapercebuda entre la comunitat científica, tot i la insuficient concentració d'electrons que presenta sense dopatge intencionat (de l'ordre dels 10¹⁵-10¹⁶ cm⁻³)^[22]. Ja a principis de la dècada dels 80 del darrer segle, Webb *et al.*^[30] posicionaren el ZnO com un potencial competidor de l'ITO, justificant la viabilitat d'aquesta aposta amb bons resultats en la caracterització elèctrica de les capes crescudes sota condicions específiques per tal d'incorporar vacants d'oxigen, tot reportant valors de transmitància per dalt del 90% en l'espectre visible.

Capítol 2. Els òxids de cadmi i zinc

Aquest ampli rang d'aplicacions, ha obert multitud de vies pel que fa al creixement del ZnO. Els primers treballs de ZnO en MOCVD se centraven en l'elecció de precursors per tal de prevenir pre-reaccions degudes a l'alta reactivitat dels precursors organometàl·lics de Zn amb l'oxigen^{[31],[32]}. Més recentment, els esforços se centren en potenciar les propietats desitjades, per a cada aplicació concreta del ZnO en forma de capes primes o nanoestructures.

Si bé en el cas de les nanoestructures la dimensió de les mateixes és crítica, aquesta consideració ha passat més desapercebuda en el cas de les capes primes on, tanmateix, el seu gruix també resulta ser un factor clau en les propietats com a òxid conductor transparent. Tal com Kuo *et al.*^[33] reporten per a capes de ZnO dopat amb molibdè, on l'estrés acumulat a les capes més grosses resulta un inconvenient per a la mobilitat dels portadors.

La possibilitat d'aliatge amb altres elements del grup II per a formar compostos ternaris, ha fet necessària, a més, l'optimització del creixement de ZnO per tal de controlar les propietats desitjades en cada cas. El *bandgap* del ZnO es pot eixamplar mitjançant l'aliatge amb Mg, o bé reduir amb l'aliatge amb Cd. Els compostos ternaris derivats, $Zn_{1-x}Mg_xO$ i $Zn_{1-x}Cd_xO$, han estat estudiats principalment en la seua regió rica en Zn, però actualment el creixement d'aquests compostos encara presenta punts febles degut sobretot a la incompatibilitat d'estructures entre els corresponents òxids binaris.

En aqueix sentit, l'estructura cristal·lina és clau per a l'estudi del procés de creixement. Per al cas del ZnO, aquesta pot variar segons les condicions de creixement, especialment amb la pressió i

temperatura^[34]. Així, tot i que és possible aconseguir ZnO amb estructures cúbiques com la *zincblenda* o la *rocksalt*, en condicions ambientals de pressió i temperatura l'estructura termodinàmicament estable és l'estructura hexagonal *wurtzita* (Figura 2.2) amb paràmetres de xarxa al voltant dels 3.249 Å (a) i 5.204 Å (c)^[22].

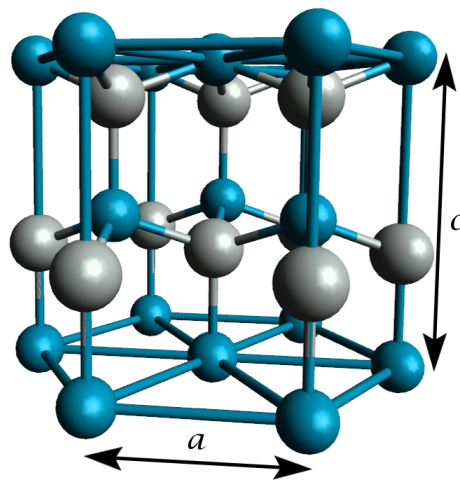


Figura 2.2: Diagrama de l'estructura *wurtzita*.

Aquesta estructura particular permet diferents orientacions de creixement per al ZnO. La diferència d'electronegativitats entre els àtoms de Zn i O, combinada amb el baix grau de simetria en algunes direccions cristal·logràfiques, dóna lloc a polaritzacions espontànies. És el cas de la direcció de creixement al llarg de l'eix vertical " c ", i per això és comú denominar aquesta direcció com la direcció polar del ZnO. D'altra banda, per a les direccions perpendiculars a l'eix vertical, com serien les corresponents als plànols " a " i " m " (apèndix A), les distribucions de càrrega són simètriques i parlem de ZnO no-polar.

Capítol 2. Els òxids de cadmi i zinc

Des del punt de vista de l'obtenció de capes primes de ZnO amb una morfologia superficial plana, les orientacions no-polars esdevenen la millor opció. En aqueix sentit, resulta especialment interessant l'orientació no-polar "a" del ZnO, obtinguda amb MOCVD sobre safir-*r*, tal com s'ha reportat a la bibliografia^{[35],[36]}. Tot i que cal focalitzar en el procés de la reducció de gruix de manera que la seua qualitat cristal·lina no es veja dràsticament minvada.

2.3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$; $0 \leq x \leq 1$

Si bé la seua fórmula química és la mateixa, i a la bibliografia es fa un ús indiscriminat dels termes $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ o $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ per a referir-se a l'aliatge dels dos binaris ZnO i CdO per a qualsevol x , en el present treball discernirem entre els dos termes per a cada extrem de concentracions, donant-li a cadascun d'ells una entitat pròpia.

L'interés en el compost ternari $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ va nàixer sobretot per la possibilitat de desplaçar el *bandgap* original del ZnO amb el contingut x cap a la regió visible de l'espectre^[37], però hui en dia el seu potencial s'ha vist incrementat.

Tot i la versatilitat del compost ternari, no es pot parlar de valors concrets per a les diferents propietats i paràmetres, ja que aquests dependran en forta mesura, tant de la composició parcial de cadmi i zinc, com de les condicions experimentals en el moment de la seua obtenció. Si bé és cert, que es poden esperar valors al voltant dels coneguts per als compostos binaris.

2.3. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$; $0 \leq x \leq 1$

En les dues últimes dècades s'han publicat alguns treballs sobre el creixement del ternari $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ^{[38],[39],[40]}, però pocs d'ells centrant-se directament en la regió cúbica, tot i el seu potencial com a òxid conductor transparent^[41].

Tot i això, la fase *rocksalt* d'aquest compost ha estat reportada des de l'ús de tècniques de baix cost com l'esprai piròlisi^[42] o la tècnica sol-gel^{[43],[44]}, a d'altres com la deposició mitjançant arc catòdic^[45], fins i tot amb la ja mencionada deposició de capes atòmiques^[26], però en tots els casos les capes resultants presenten un marcat caràcter policristal·lí.

Per altra banda, Zhang i Kuznetsov^[46] reportaren el creixement de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ en un ampli rang de concentracions emprant la tècnica MOCVD. Però les capes resultants solament presenten una única orientació cristal·lina per a concentracions de zinc per sota del 7% incorporat a la xarxa cúbica.

Una de les principals causes de la baixa qualitat cristal·lina de les capes d'aquest compost en la fase cúbica podria raure justament en l'ús de les mateixes condicions de creixement per al ternari en tot el seu rang de composicions.

Malgrat això, hui en dia la majoria dels treballs envers el ternari segueixen la tendència original, centrant-se en la regió *wurtzita* rica en Zn i el potencial d'aquest compost ternari com a TCO no ha estat suficientment explotat^[12].

Capítol 2. Els òxids de cadmi i zinc

Així, una vegada enumerades algunes de les propietats i resumit l'estat actual dels diferents materials sobre els quals se sustenta aquest treball, passarem al detall de les tècniques de creixement i caracterització emprades per al seu estudi al llarg d'aquesta tesi.

Capítol 3

Creixement cristal·lí

El creixement cristal·lí dels òxids de cadmi i zinc ha sigut àmpliament estudiat en les últimes dècades des de l'obtenció dels materials en volum fins a l'assoliment de nanoestructures unidimensionals sota tècniques molt diverses. Cada tècnica presenta unes qualitats singulars, i l'elecció de la mateixa vindrà motivada per les característiques i propietats desitjades en cada cas.

En el marc del creixement de capes, l'epitàxia de feixos moleculars o MBE (de les seues sigles en anglés) i la deposició química en fase de vapor emprant precursors organometàl·lics (MOCVD) han jugat un rol molt competitiu pel que fa a l'obtenció de capes d'alta qualitat cristal·lina. Tot i que la MBE permet un major control sobre els paràmetres de creixement, presenta una velocitat lenta i també requereix condicions molt restrictives com ho és l'alt buit sota el que es treballa. Per contra, amb la MOCVD és possible treballar a diferents nivells de buit moderat, fins i tot a pressió atmosfèrica, a un cost més reduït i un fàcil escalat industrial.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

En aquest capítol, detallarem els fonaments generals de la tècnica MOCVD concretant en aquells aspectes particulars del nostre sistema experimental. A més, discutirem algunes de les propietats dels precursors organometàl·lics i els substrats emprats per a l'elaboració del present estudi.

3.1 La tècnica MOCVD

Com ja hem dit, d'entre les tècniques més recurrents per al creixement d'òxids de cadmi i zinc trobem la tècnica MOCVD^[47], sigles de la seua nomenclatura anglesa *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*. Tot i que l'ús del terme MOVPE (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) s'ha generalitzat per a referir-se a la mateixa tècnica, aquesta denominació hauria d'estar restringida al cas particular de creixement estrictament epitaxial, el qual matisarem a la secció 3.3.

Aquesta tècnica està basada en la deposició en fase de vapor (CVD)^[48] amb la particularitat d'emprar precursors organometàl·lics. La primera patent es remunta al 1954^[49], mentre que els primers treballs a la literatura científica no es publicaren fins uns 15 anys després^[50, 51, 52].

Com ja havíem avançat, ens trobem enfront d'una tècnica d'un gran escalat industrial i versàtil, tant per la gran quantitat de materials que podem créixer gràcies a la vasta disponibilitat dels precursors organometàl·lics existents, com per l'ampli ventall de paràmetres sobre els quals podem actuar.

3.1. La tècnica MOCVD

Així mateix, al llarg de tots aquests anys s'han desenvolupat diversos dissenys convencionals de reactors horitzontals i verticals, des d'instrumental comercial fins a equips casolans i han sorgit diferents variants pel que fa a la tècnica^[53].

La LP-MOCVD (de les seues sigles en anglés *Low Pressure*), per exemple, és la versió de treball a baixa pressió. Aquesta adaptació de la tècnica original ha estat plantejada a la literatura per tal de controlar més acuradament les reaccions químiques implicades en el procés de deposició i millorar l'homogeneïtat del dipòsit resultant amb la barreja dels gasos més a prop del substrat, gràcies a l'augment de la velocitat i la disminució del temps residual de les molècules de material precursor al reactor^[54].

Altres adaptacions estan relacionades amb processos assistits^[55]. D'una banda, tenim els processos foto-assistits com una alternativa per tal de modificar la cinètica del procés en creixements a baixa temperatura. D'altra banda, els processos assistits amb plasma com el RPE-MOCVD (de l'anglés *Remote Plasma Enhanced*) amb l'objectiu d'induir la formació d'espècies actives com a resultat de la col·lisió de les partícules del precursor amb els electrons del plasma, així com millorar els processos superficials amb aquesta aportació energètica extra.

En qualsevol cas, el principi bàsic de la MOCVD clàssica rau en la piro-lització de les molècules dels distints materials precursors en la cambra de reacció a causa de l'alta temperatura del substrat, donant lloc a la formació del nou material. Les molècules que contenen cadascun dels elements atòmics involucrats, surten dels borbolladors individuals i són arrossegades fins a la cambra de reacció per un gas de transport.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

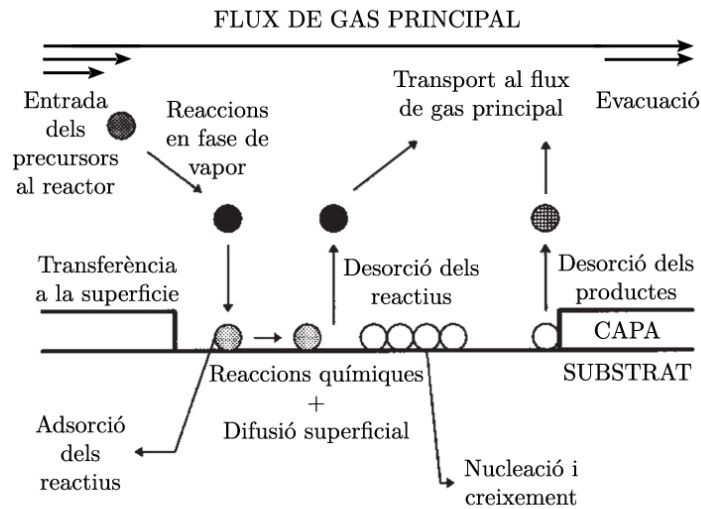


Figura 3.1: Esquema del procés de creixement de capes per MOCVD en un reactor horitzontal. Adaptació de Fig 1.2 a la referència [47].

En el transcurs de tot el creixement ocorren una sèrie de passos que podem veure representats esquemàticament a la Figura 3.1 i que enumerem a continuació:

1. Entrada dels precursors a la zona de reacció a través del flux de gas principal.
2. Reaccions en fase de vapor amb la conseqüent ruptura total o parcial dels precursors per a produir reactius intermedis i productes gasosos.
3. Transferència dels reactius a les proximitats del substrat.
4. Adsorció dels reactius a la superfície.

3.1. La tècnica MOCVD

5. Reaccions químiques i processos superficials com difusió, nucleació o incorporació a la xarxa, que contribueixen a la formació de les capes.
6. Desorció dels productes generats i dels reactius no adsorbits o que no han reaccionat.
7. Transport màssic de tots els productes restants al flux de gas principal.
8. Evacuació fora de la regió de creixement.

En tractar-se d'una seqüència consecutiva de passos, el pas més lent serà el que determine la velocitat del procés global en l'equilibri. Així, es poden distingir tres principals règims de creixement en un procés MOCVD estàndard, que estan estretament lligats amb la temperatura de creixement^[53].

S'anomena règim cinètic a aquell en el qual la velocitat de creixement està limitada per la cinètica de les reaccions involucrades en els passos 4, 5 i 6. En aquest règim, el substrat juga un paper fonamental, ja que de les seues característiques dependran en gran mesura els processos superficials que podrien limitar la reacció. És el règim associat als creixement a baixes temperatures.

Per contraposició, trobem el règim d'altres temperatures. És en aquest règim on apareix una disminució de la taxa de creixement a causa de factors termodinàmics, reaccions homogènies^[56] o fins i tot per l'esgotament dels reactius o re-evaporació del dipòsit, provocats per l'alta temperatura.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

I finalment, per a temperatures de creixement intermèdies, anomenem règim difusiu o de transport de massa a aquell en el qual la velocitat de creixement està limitada pel transport de matèria. Dins d'aquest règim es poden distingir dos tipus^[57].

El primer tipus estaria relacionat amb el transport de material al reactor i implicaria els passos 1 i 8, els quals sota les condicions habituals de flux en un sistema MOCVD no resulten ser mai limitants. El segon tipus, considerat règim difusiu pur, és aquell en el qual la velocitat de creixement està limitada per la transferència d'espècies entre el flux principal i la superfície de creixement (*i.e.* passos 3 i 7). Aquest règim és el més interessant per al nostre propòsit, ja que la taxa de creixement és independent de la temperatura de creixement o l'orientació del substrat^[53] i seran les condicions hidrodinàmiques les que regiran en gran mesura el procés de creixement. Aquestes condicions hidrodinàmiques vindran determinades pels fluxos, la natura del gas i la geometria particular del reactor. En el nostre cas, i per a dur a terme tots els experiments, s'ha emprat un sistema MOCVD clàssic de configuració horitzontal *Quantax 226* (Figura 3.2) que va ser modificat per EMF Ltd i ha estat renovat successivament pels diferents membres del nostre grup d'investigació durant els gaire 20 anys de funcionament^[58, 59, 60, 61] des de la seua instal·lació al laboratori.

En una versió convencional, qualsevol sistema MOCVD es pot entendre com la integració de tres subsistemes^[62]: el sistema de gas, el reactor i el sistema d'evacuació. Tanmateix, el control electrònic, governat per la consola de comandament en el nostre cas, podria considerar-se com un subsistema addicional, ja que ens permet automatitzar el procés de manera que s'assegura la reproductibilitat d'aquest.

3.1. La tècnica MOCVD

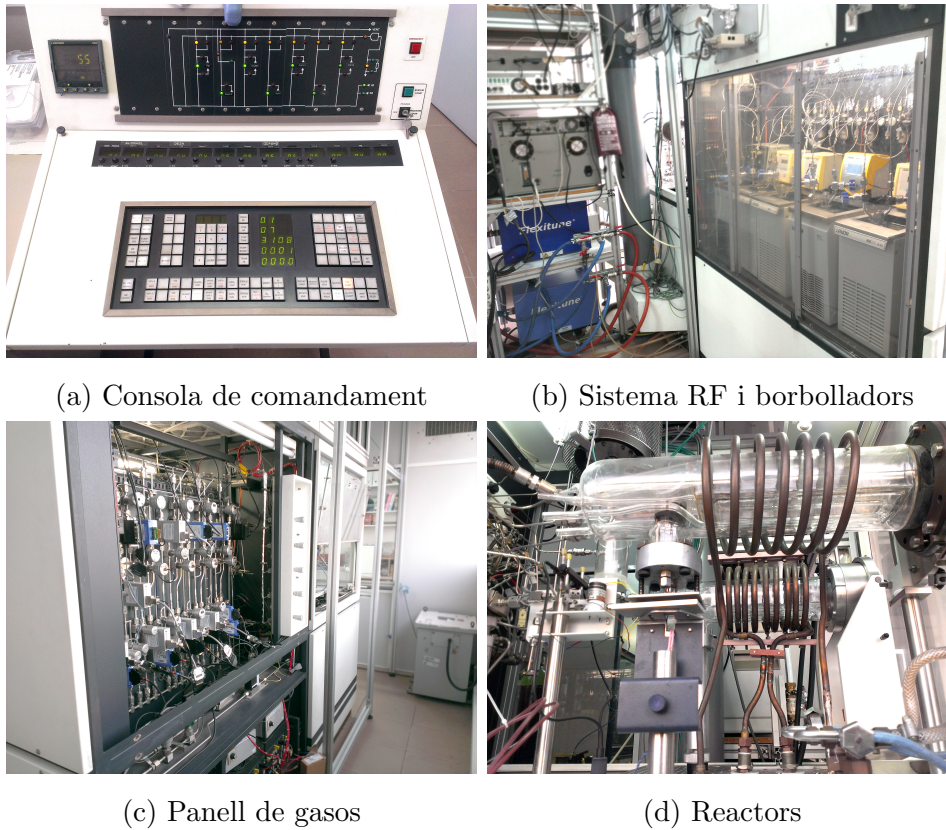


Figura 3.2: Imatges del sistema MOCVD emprat.

A la Figura 3.3 s'ha presentat el plànol complet del sistema MOCVD emprat durant aquesta tesi en la seua darrera versió, en el que es recullen totes les modificacions respecte a l'original en el moment de l'adquisició del sistema per part del grup^[58]. No obstant això, a la Figura 3.4 hem considerat oportuna l'esquematització d'aquest sistema d'una manera molt més simplificada per comoditat i on, a més, hem obviat les parts que no tenen rellevància en el desenvolupament dels experiments duts a terme al llarg d'aquesta tesi.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

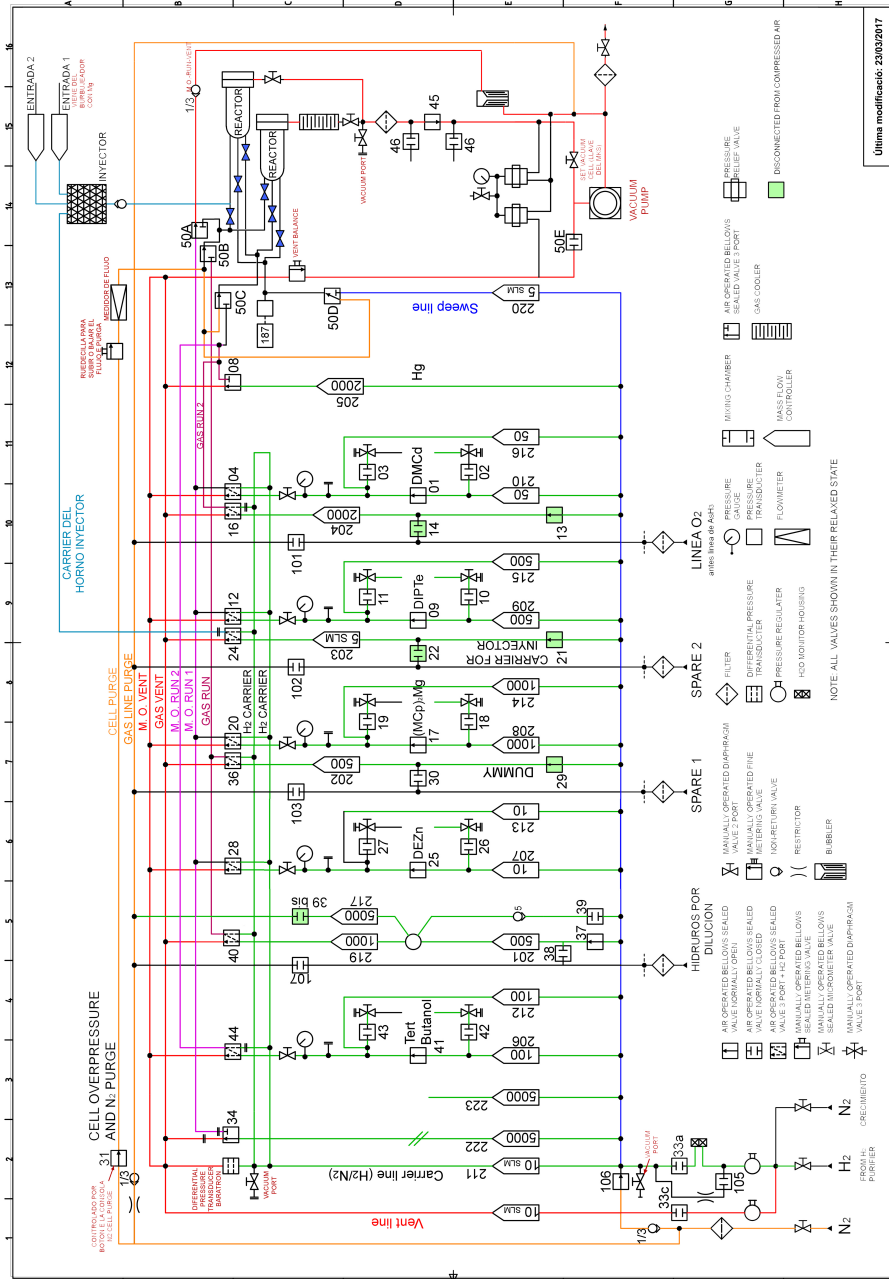


Figura 3.3: Plànol esquemàtic del nostre sistema MOCVD a l'actualitat.

3.1. La tècnica MOCVD

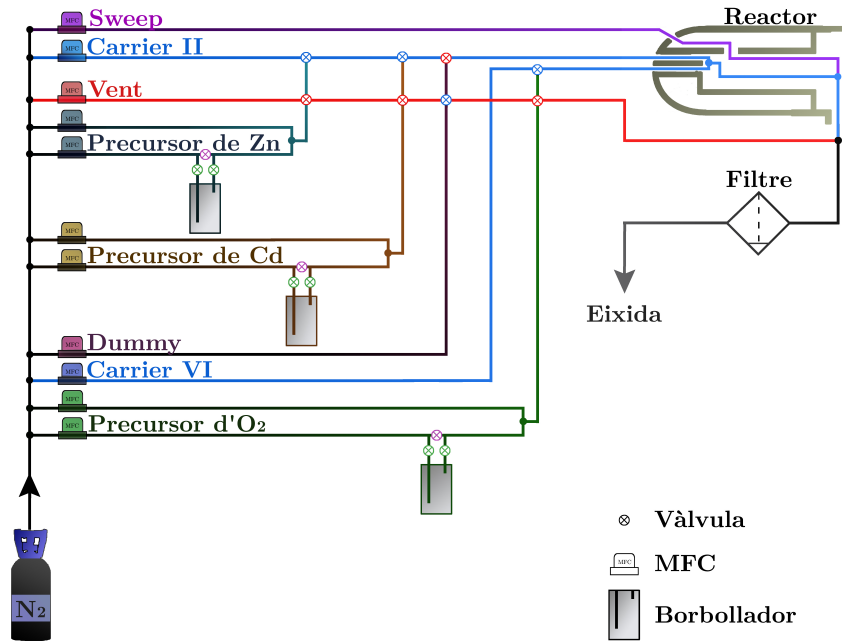


Figura 3.4: Esquema simplificat del sistema MOCVD emprat per al creixement de $Cd_{1-x}Zn_xO$ ($0 \leq x \leq 1$). Els colors de les vàlvules impliquen obertura i tancament simultanis. Del repòs al creixement: roig-morat a roig-verd a blau-verd.

Panell de gasos

Per a la realització de tots els experiments partim d'un gas de transport que ha de ser inert, per tal de no reaccionar amb els elements que constitueixen la capa i d'alta puresa, evitant així possibles contaminacions. Generalment l'hidrogen (H_2) és el gas de transport més utilitzat i la millor opció en termes hidrodinàmics per la seua lleugeresa^[63]. Malgrat això, el seu caràcter reductor limita el seu ús per al creixement d'òxids^[64], on és el nitrogen (N_2) el gas de transport més recurrent per al creixement de capes d'alta qualitat cristal·lina.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

Si bé és convenient mantenir el sistema MOCVD en estat de repòs sota un flux obert de H_2 com a mesura descontaminant, al llarg del desenvolupament d'aquesta tesi s'ha modificat el sistema per tal de mantenir l'estanquitat i reduir considerablement la despesa dels gasos. No obstant això, tant les línies com el reactor són purgats amb N_2 abans i després de cada procés de creixement, garantint així unes condicions de treball precises. Tot açò redueix la possible diversitat de gasos a tres bombones de N_2 per al cas del creixement d'òxids. Una per a la purga del sistema (consultar Figura 3.3) i altres dos que s'utilitzen com a gas de transport i actuen de manera commutada per a evitar la manca de gas a mitat procés de creixement.

El N_2 utilitzat presenta una puresa del 99.999% i totes les canonades del sistema són d'acer inoxidable electropolit per sota dels $0.25 \mu m$, per tal de minimitzar les possibles contaminacions. De la mateixa manera, tots els trams de línia pels que passen organometàl·lics estan calefactats per a evitar la condensació dels mateixos i consegüentment, la pèrdua de control sobre la quantitat de matèria.

El nostre sistema consta d'una configuració *Vent-Run* per tal d'assegurar major precisió en el procés de creixement. Tal com hem esquematitzat a la Figura 3.4, la branca *Run* estaria formada per totes les línies que arriben al reactor, mentre que la *Vent* va directament a l'evacuació del sistema. Per tal d'evitar possibles refluxos comptem amb una sèrie de vàlvules antiretorn i un sistema de compensació de pressions que hem obviat a l'esquema per simplificar, però que es poden consultar al plànol general (Figura 3.3).

3.1. La tècnica MOCVD

D'entre les diferents línies de gas que arriben al reactor podem distingir una línia principal que anomenem *Carrier II* (o simplement *Carrier line* a la Figura 3.3), que serà l'encarregada del subministrament de N_2 al sistema així com la principal font de gas d'arrossegament a les línies dels precursors dels elements del grup II. Anàlogament, la línia *Carrier VI* (anomenada línia *Hg* a la Figura 3.3 per raons històriques de l'ús previ de l'equip) serveix de gas d'arrossegament a la línia del precursor d'oxigen. La línia *Sweep* (o línia d'escombratge) arriba al reactor per l'entrada lateral i ajuda a confinar els fluxos de la resta d'entrades a la zona de reacció.

Les línies d'injecció de precursors són particularment interessants. Aquestes, consten d'una ramificació en dues branques sincronitzades que ens permeten variar la quantitat de flux al borbollador (i per tant la quantitat de matèria, tal com veurem en més detall a la secció 3.2) tot mantenint la quantitat de flux total al reactor. La línia *Dummy* per la seua banda, s'utilitza contraposada amb les línies d'injecció de gasos, oferint un flux compensatori al reactor per tal d'evitar inestabilitats hidrodinàmiques.

Els borbolladors són l'element central de tot el sistema de gasos, ja que és en aquest punt on es produeix l'arrossegament del material precursor, és a dir, dels compostos organometàl·lics. Es troben permanentment immersos en banys termostàtics individuals per raons d'estabilització a unes temperatures determinades que dependran de les condicions de treball escollides. L'elecció dels precursors per al creixement dels diferents materials motiu d'estudi en aquesta tesi serà discutit en la secció 3.2.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

Sistema electrònic

Tot el sistema electrònic està regit per la consola de comandament (Figura 3.2a). Aquesta ens permet controlar diferents paràmetres com la temperatura al reactor o la quantitat de flux per cada línia, d'una manera centralitzada.

A més, un dels avantatges més importants d'aquest sistema és la possibilitat de commutació automatitzada del conjunt de vàlvules pneumàtiques del sistema de gas mitjançant la programació d'un procés de creixement entés com una sèrie de passos de durada controlada.

La quantitat de flux que passa per cada línia està regulada pels controladors de flux màssic (MFC, de les seues sigles en anglés *Mass Flow Controller*) instal·lats a aquesta. Aquests fluxos es poden escollir a la consola de comandament tot seleccionant un percentatge del flux màxim permés a cada MFC que habitualment s'expressa en *sccm* (*standard cubic centimeters per minute*) o en *slm* (*standard liters per minute*), és a dir, en unitats de flux volumètriques referides a condicions estàndard (temperatura a 0 °C i pressió d'1 bar) amb una precisió d'un 1% sobre el fons d'escala. En les línies d'injecció de precursors, tenim un MFC a cadascuna de les dues branques que funcionen de manera sincronitzada.

El sistema electrònic consta també de diferents alarmes visuals i/o sonores que alerten a l'usuari si alguna de les mesures de seguretat no funciona correctament. En els casos de major risc, el sistema electrònic passa automàticament la resta de subsistemes a una configuració de seguretat, funcionant així com un element central de control.

El reactor

El reactor és el subsistema central de tot el sistema MOCVD, ja que és el punt on té lloc el procés pròpiament dit. Anomenem reactor a la cambra on ocorre la reacció que dona lloc al material final (Figura 3.2d). Està fabricat en quars perquè a més de suportar les elevades temperatures amb les quals treballem, no intervinga en cap de les reaccions que es poden dur a terme al seu interior. Disposa de tres entrades separades de flux paral·lel al substrat, tal com s'ha esquematitzat a la Figura 3.4 i d'una eixida directament connectada a l'evacuació del sistema. El nostre equip disposa en l'actualitat de dos reactors completament aïllats de manera que s'ha reservat un dels dos per al creixement explícitament d'òxids i altre per al creixement d'altres materials II-VI.

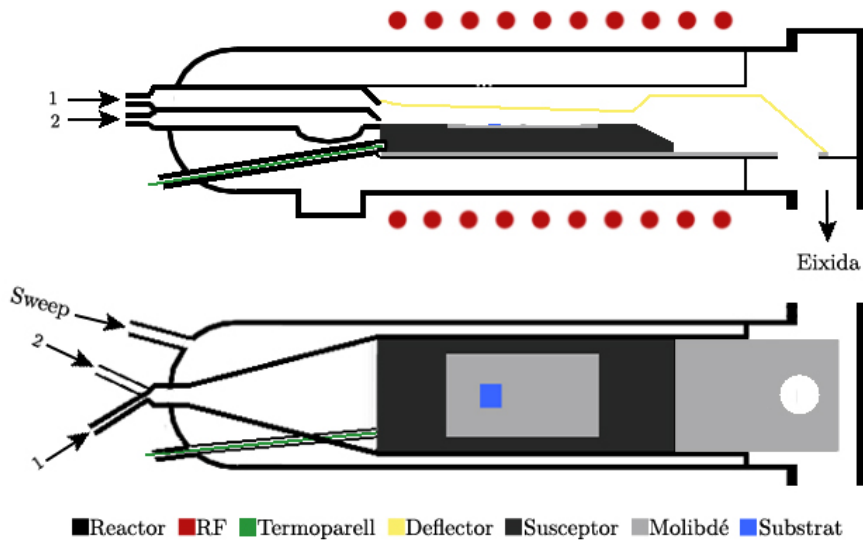


Figura 3.5: Secció transversal i vista superior del reactor i tots els seus components, on les diferents entrades de materials precursors es marquen amb 1 i 2.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

El creixement s'efectua dins del reactor sobre el substrat que al seu torn, es troba sobre un conjunt de peces que faciliten l'escalfament (susceptor de grafit), l'homogeneïtat de temperatures (porta-substrats i base de molibdè) i el confinament dels fluxos sobre el mateix (deflector de quars), tal com es mostra a la Figura 3.5.

Un sistema de radiofreqüència (RF) extern és l'encarregat d'escalfar per inducció el susceptor a partir d'unes bobines que envolten el reactor. La temperatura d'aquest és controlada a la consola de comandament a partir del senyal provinent d'un termoparell de tipus *K* situat en el seu sí. Tanmateix, aquest no es troba en contacte directe amb el susceptor i per tant, es fa necessari un calibratge de temperatures (vegeu secció 3.4).

Sistema d'evacuació

Tot el gas provinent de les línies de la branca *Run* i *Vent* es barreja a l'eixida del reactor i és evacuat a l'atmosfera després de travessar una sèrie de filtres de seguretat per a protegir el medi ambient. A més, el laboratori es troba sota una extracció contínua de gas per raons de seguretat.

El nostre sistema compta amb una bomba d'extracció que permet treballar a condicions de pressió controlada en un rang de 200 a 760 Torr. En el nostre cas, com que utilitzarem la configuració de pressió atmosfèrica, sols utilitzarem aquesta bomba per als diferents protocols de purga del reactor en els que, a més, podrem testejar l'estanquitat del sistema.

Una vegada descrites les diferents parts del sistema MOCVD, dedicarem el següent apartat a discutir el principi d'arrossegament de material precursor així com matisar diferents aspectes dels precursors emprats en el present estudi.

3.2 Precursors

Tal com el seu nom indica, la tècnica MOCVD té la particularitat d'utilitzar almenys un compost organometàl·lic com a material precursor al procés de creixement. Si bé, per simplicitat, el terme “organometàl·lic” s'utilitza englobant tots els materials precursors emprats. L'elecció del precursor és un punt clau per a l'obtenció del material final. Al mercat trobem diversitat de precursors per a un mateix element. La puresa, l'estabilitat i la temperatura de piròlisi són alguns dels aspectes més importants a l'hora d'escollir^[53].

Altres factors a tenir en compte són les temperatures de fusió i evaporació del compost organometàl·lic. Habitualment es treballa amb precursors en fase líquida, de manera que la seua extracció resulta més natural. Aquests estan continguts en recipients d'acer inoxidable anomenats borbolladors (en anglés *bubblers*), que reben el seu nom del principi emprat per a l'extracció del material.

El gas de transport és injectat pel tub més llarg del borbollador de manera que, una vegada a dins, es fa borbollar per tal que se sature del material precursor, aconseguint així l'extracció pel tub més curt i l'arrossegament de les molècules precursors fins a la zona de reacció, tal com s'ha esquematitzat a la Figura 3.6.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

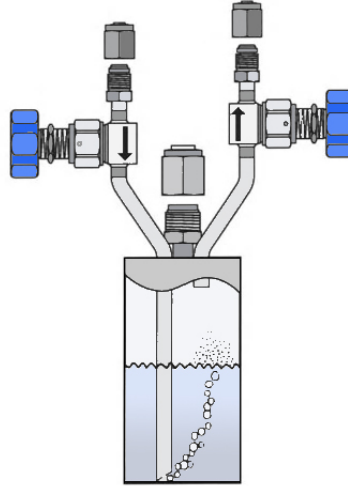


Figura 3.6: Secció transversal d'un borbollador de material precursor al MOCVD. A partir de la imatge original de [65].

Per tal de conèixer la quantitat de material precursor que entra al reactor hem de tenir en compte unes consideracions prèvies. Assumint que tant el gas de transport (gt) com el vapor del precursor “organo-metàl·lic” (om) formen una mescla ideal de gasos ideals^[62], els mols de gas (N) i les pressions (P) es relacionen com:

$$\frac{N_{om}}{N_{gt}} = \frac{P_{om}}{P_{gt}}, \quad (3.1)$$

i en termes de fluxos de matèria:

$$F_{om} = \frac{F_{gt} P_{om}}{P_b - P_{om}}, \quad (3.2)$$

on P_b és la pressió al borbollador, que és igual a la suma de la pressió del gas de transport i de l'organometàl·lic.

3.2. Precursors

En el cas en què $P_{om} \ll P_{gt}$, podem aproximar aquesta expressió com:

$$F_{om} = \frac{F_{gt}P_{om}}{P_b}. \quad (3.3)$$

Tenint en compte que en aquest entorn els fluxos estan expressats habitualment en sccm, per a conèixer la quantitat de mols per unitat de temps que entren al reactor necessitarem convertir aquestes unitats. Així, sabent que el volum molar d'un gas ideal és de 22.4 L/mol en condicions normals, la conversió és immediata.

Coneixent el flux del gas de transport que fem passar pel borbollador i coneguda la pressió de vapor de l'organometàlic, podem calcular el flux màssic dels precursors.

Per a conèixer la pressió de vapor del compost organometàlic a una certa temperatura, és habitual emprar l'equació d'August:

$$\log_{10}P = A - \frac{B}{T}, \quad (3.4)$$

que pren valors diferents d'A i B per a cada material^[66].

Aquests valors també seran importants a l'hora d'elegir quin material precursor, dels diferents existents al mercat, emprarem en la nostra investigació.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

En el nostre cas i d'entre els precursors més habituals, s'ha escollit el dietilzinc (DEZn) enfront del també comú dimetilzinc (DMZn) com a precursor del Zn, ja que el primer presenta una pressió de vapor menor i pirolitza a temperatures més baixes^[67]. El dimetilcadmi (DMCd) per la seua banda és el precursor de Cd més generalitzat^[68] i en el cas particular del creixement del ternari, ens permet treballar en fluxos màssics del mateix ordre que el DEZn. Pel que fa als precursors d'oxigen, el tertbutil alcohol (TBA) s'ha postulat en els últims 20 anys com una alternativa potent a la resta de precursors (com l' O_2 , l' H_2O o altres alcohols^[53]) per al creixement d'òxids de cadmi i zinc^[64, 69] i ens permet treballar a partir de condicions controlades^[59].

Així, presentem la relació de les pressions de vapor amb la temperatura segons l'equació 3.4 per als diferents precursors escollits:

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10}P_{DMCd}(mmHg) &= 7.764 - \frac{1850}{T(K)} \quad , \\ \text{Log}_{10}P_{DEZn}(mmHg) &= 8.28 - \frac{2109}{T(K)} \quad , \quad (3.5) \\ \text{Log}_{10}P_{TBA}(mmHg) &= 10.14 - \frac{2545}{T(K)} \quad . \end{aligned}$$

Tenint en compte les temperatures de fusió i ebullició d'aquests compostos, escollim les temperatures dels diferents banys termostàtics, de manera que ens assegurem un rang de treball suficientment còmode pel que fa als fluxos (Taula 3.1). La precisió d'aquest paràmetre és crítica^[62], ja que variacions d'1 °C suposarien un error de l'ordre del 5%. En el nostre cas els banys utilitzats ens asseguren una precisió de fins a 0.01 °C.

3.3. Substrats

Precursor (Fórmula)	T_{fus} (°C)	T_{ebu} (°C)	T_{tre} (°C)	P_{om} a T_{tre} (mmHg)
DEZn $(C_2H_5)_2Zn$	-28	118	16	9.69
DMCd C_2H_6Cd	-4.5	106	12	18.89
TBA $(CH_3)_3COH$	25	82	28	48.87

Taula 3.1: Temperatures de fusió i ebullició característiques de cada precursor^[56], així com la seua pressió de vapor a la temperatura de treball habitual.

Així doncs, coneguda la temperatura del bany termostàtic on es troba immers el nostre borbollador i la pressió al mateix, podem conèixer la quantitat de mols per unitat de temps que entren al reactor. Com que estem dins del rang on l'aproximació $P_{om} \ll P_{gt}$ s'acompleix, utilitzarem l'equació (3.3) en aquest tipus de càlculs dins del present treball.

3.3 Substrats

L'elecció del substrat és clau per a l'obtenció d'un material amb bona qualitat cristal·lina. L'any 1928, L. Royer va introduir el terme *epitàxia*^[2]. La definició original postula:

“Només es produeix l'epitàxia quan tenim dos plans atòmics que tenen xarxes de forma idèntica o quasi-idèntica i espaiats molt similars.”

Capítol 3. Creixement cristal·lí

Així es parla d'*homoepitàxia* i *heteroepitàxia* a tall de distinció. Es reserva el primer terme per a referir-se al creixement d'un cristall sobre un substrat del mateix material. L'homoepitàxia és idealment l'elecció més adequada. D'una banda, per l'absència de diferències en els coeficients d'expansió tèrmica. I d'altra, pel fet d'encaixar perfectament ambdues estructures cristal·lines, evitant tensions a la superfície de contacte i per tant defectes en el cristall resultant. Tanmateix, a efectes pràctics, es consideren substrats de materials diferents, bé per raons econòmiques o bé per la necessitat d'heterojunció en dispositius. Parlem doncs, d'heteroepitàxia.

En termes generals, es considera que es podria parlar d'epitàxia quan el desacoblament entre ambdues xarxes calculat segons:

$$LM = 100(p_c - p_s)/p_s \quad (3.6)$$

(on p_c i p_s són les periodicitats al llarg d'una direcció cristal·logràfica en les xarxes de la capa i del substrat, respectivament) és menor del 15%^[65]. No obstant això, cal tenir sempre present que aquest valor estarà estretament lligat a la presència de *cracks* i dislocacions, producte de l'estrés per desacoblament i per tant caldrà minimitzar-lo en la mesura del possible.

En aqueix sentit i d'entre les opcions més habituals (com ara vidres, Si, GaAs, GaN, etc.) el safir s'ha postulat com una de les eleccions amb més potencial. A banda del seu relatiu baix cost de mercat i la possibilitat d'adquirir substrats de safir tallats segons diferents orientacions, les seues característiques físiques^[70] fan del safir un dels substrats estrella per al creixement d'òxids de cadmi i zinc, on a més el safir presenta un caràcter completament inert.

3.3. Substrats

L'alta temperatura de fusió (2050 °C) així com el seu coeficient d'expansió tèrmica ($5\cdot 9\cdot 10^{-6} K^{-1}$ al llarg de les dues direccions cristal·logràfiques principals) asseguren una temperatura homogènia per al creixement del material en qüestió. A més, l'alta conductivitat tèrmica ($\approx 30 Wm^{-1}K^{-1}$) permet una dissipació eficient de la calor en dispositius optoelectrònics, on també és d'especial rellevància l'alta transparència (per sobre del 80 %) en un ampli rang que abasta dels 0.25 als 5 μm (Figura 3.7).

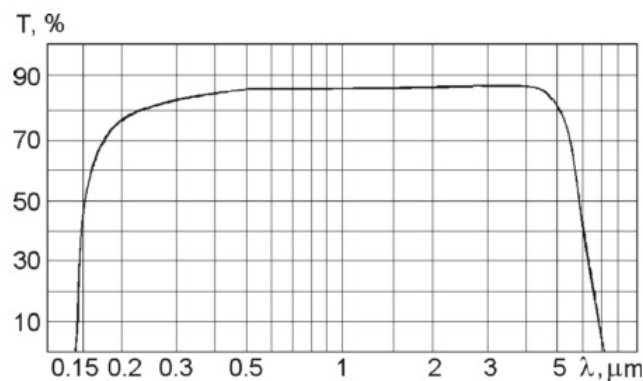


Figura 3.7: Espectre de transmissió del safir^[70].

Amb tot això, hem centrat el nostre estudi en el creixement d'òxids sobre substrats de safir. Pel que fa a l'estructura cristal·lina, el safir presenta una estructura hexagonal amb un paràmetre de xarxa segons la direcció “*a*” de 4.758 Å i de 12.991 Å segons la direcció “*c*”. Tanmateix, l'orientació “*r*” del safir és especialment interessant per la possibilitat d'acoblament de diferents xarxes cristal·lines amb un baix grau de desajust, especialment en el cas del CdO, tal com s'estudiarà als capítols 5 i 6.

3.4 Consideracions prèvies

Feta una descripció general del sistema, així com la motivació en l'elecció dels diferents precursors organometàl·lics i els substrats de safir-*r*, dediquem aquesta última secció a enumerar a algunes consideracions prèvies generals de tots els creixements que considerem rellevants, a banda de les ja esmentades.

Reproductibilitat

En primer lloc, la reproductibilitat és un dels aspectes clau en qualsevol procés de creixement cristal·lí. La possible deposició de material fora de la regió del substrat pot alterar extremadament el resultat de les capes obtingudes en creixements posteriors^[64].

Així, l'estat del sistema després d'un experiment és essencial de cara a següents creixements tenint en compte l'alt grau de control sobre els paràmetres que ens ofereix el mateix sistema MOCVD.

L'arrossegament de qualsevol partícula contaminant, a les línies i a les mateixes parets del reactor, s'aconsegueix amb el flux constant de N_2 . No sols en el mateix moment de creixement, sinó també en els períodes previs i posteriors del procés, a més de les successives purgues en els instants d'introducció/extracció dels substrats al MOCVD.

No obstant, el conjunt de peces utilitzades sota el substrat (Figura 3.5) constitueixen, per la seua proximitat, la principal font de contaminacions.

3.4. Consideracions prèvies

En aqueix sentit s'ha dut a terme un estricte protocol de neteja després de cada procés de creixement consistent en la immersió de tot el conjunt de peces en una barreja d'àcid nítric (HNO_3) i àcid clorhídric (HCl) en proporció volumètrica 1:3, coneguda com *aigua règia* i seguit d'una abundant esbandida amb aigua ultra pura. Finalment, les peces s'han deixat assecar durant més de 12h abans del següent ús per tal d'evitar la introducció de cap resta d'aigua al reactor.

Condicions generals de flux

Les condicions generals de flux utilitzades al llarg d'aquest treball tenen el seu origen en estudis numèrics previs^[59] del comportament hidrodinàmic del nostre reactor i se sintetitzen a la Taula 3.2.

Línia	Flux (sccm)
Carrier II	1900
Carrier VI	300
DEZn	100 / 10*
DMCd	50
TBA	100
Dummy	150-250
Sweep	2000

Taula 3.2: Condicions generals de flux de N_2 al sistema MOCVD. *Per als creixements del ternari on es necessita una quantitat de $Zn \ll Cd$.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

Com ja hem comentat a la secció 3.1, les línies d'injecció de precursors (DEZn, DMCd i TBA) es ramifiquen en dues branques sincronitzades per tal de permetre un major control sobre la quantitat de matèria sense variar el flux total que passa pel reactor en els diferents cassos. Així, per a aquestes línies, els valors de la Taula 3.2 representen els valors totals de cada línia; i el flux que passa per la branca del borbollador podrà ser diferent en cada cas, depenent de les quantitats de matèria desitjades en cada cas.

Els controladors de flux màssic instal·lats en aquestes línies (amb capacitat màxima de 100, 50 i 100 sccm, respectivament) ens permeten marge suficient per a efectuar creixements dels binaris, i fins i tot dels ternaris en la regió rica en Zn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$). Tanmateix, per als creixements del ternari en la regió rica en Cd ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$) on les quantitats de Zn en proporció amb les de Cd han de ser molt menudes, impera la necessitat d'un canvi de MFCs per a poder ajustar aquestes proporcions. Així, per a dur a terme els creixements de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ els controladors de flux màssic de la línia del DEZn s'han substituït per altres amb una capacitat màxima de 10 sccm, tal i com s'indica a la Taula 3.2.

D'altra banda, el flux de la línia *Dummy* estarà sempre fixat com la suma del flux de les línies d'injecció dels precursors implicats en el creixement, prenent valors de 150 (creixement de CdO), 200 (ZnO), 160 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$) o 250 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$).

Finalment, la quantitat de flux a la línia *Vent* es regularà automàticament en cada procés de creixement per tal d'equilibrar les pressions al sistema.

Calibratge de la temperatura

El fet que el control de la temperatura al MOCVD vinga determinat per la mesura d'un termoparell a la part externa del reactor, tal com hem comentat a la secció 3.1, implica necessàriament una desviació entre la temperatura de consigna (T_{SP}) i la temperatura real del substrat.

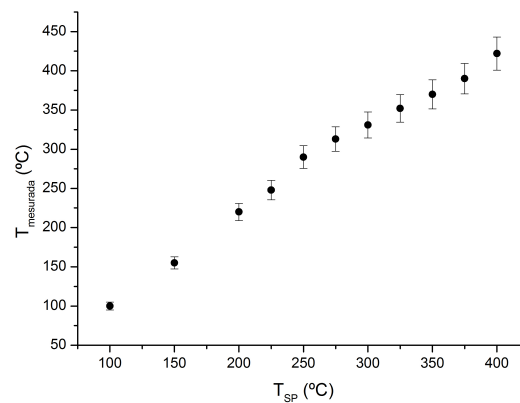


Figura 3.8: Corba de calibratge de la temperatura al reactor.

En aqueix sentit s'ha dut a terme un calibratge per tal de correlacionar aquests dos paràmetres amb l'ajuda d'un termoparell mesurant sobre el porta-substrats sota uns fluxos de N_2 habituals d'un procés de creixement (3.2). Tot i que aquesta metodologia implica una certa incertesa deguda al contacte del termoparell amb la peça de molibdè (estimada en un 5%), és suficient per a donar-nos una idea de la temperatura real del substrat.

Capítol 3. Creixement cristal·lí

Per qüestions pràctiques, al llarg d'aquest treball parlarem sempre de temperatures de consigna T_{SP} . Si bé, quelcom pot conèixer la temperatura del substrat a través del calibratge presentat a la Figura 3.8.

Una vegada tingudes en compte totes aquestes consideracions relacionades amb el procés de creixement, passem a desenvolupar el capítol dedicat a la caracterització dels materials, per tal de tenir una visió completa del treball experimental prèvia a l'anàlisi dels resultats.

Capítol 4

Tècniques de caracterització

Les tècniques de caracterització constitueixen un element clau en l'optimització necessària per a l'obtenció dels materials cristal·lins, establint-se un procés de retroacció entre el creixement i la caracterització d'aquests materials. En aquest capítol introduïrem les tècniques emprades en el present treball per a la caracterització de les capes obtingudes, presentant el context estrictament necessari en el que es fonamentaran els resultats que es puguen desprendre als capítols subsegüents.

Les tècniques de difracció de raigs X, microscòpia electrònica i espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs-X, al nostre abast al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (S.C.S.I.E.), han estat l'essència de la caracterització morfològica i estructural d'aquest treball. Si bé, a la *Universidad Politécnica de Madrid* (UPM) han realitzat una caracterització complementària de les mostres ja optimitzades enfocada a les propietats electro-òptiques.

4.1 Difracció de raigs X

Les propietats de qualsevol material cristal·lí són una conseqüència directa de la seua estructura. El fenomen de difracció dels raigs X es produeix quan un feix d'aquestes característiques incideix sobre els plans atòmics que formen la matèria cristal·lina. El fet que les distàncies interatòmiques dels materials siguen de l'ordre dels Å fa dels raigs X una bona opció perquè es puga produir la difracció. Aquest tret s'aprofita per a caracteritzar qualsevol material que presente una estructura atòmica ordenada, comunament anomenat "fase cristal·lina". Així mateix, la caracterització per difracció de raigs X ens pot proporcionar des d'informació qualitativa dels elements o compostos cristal·lins presents a una mostra fins a l'anàlisi acurada de defectes puntuals en aquesta.

4.1.1 Fonaments de la tècnica

En incidir un feix de raigs X amb un cert angle θ sobre una xarxa cristal·lina, els àtoms de la xarxa dispersen la radiació incident de manera que existeix una condició geomètrica perquè la interferència de les ones siga constructiva i es puga observar el fenomen de difracció. Aquesta condició és la coneguda com Llei de Bragg^[71], que en termes cristal·logràfics i tenint en compte els índexs de Miller h , k i l (Apèndix A.1) es pot expressar de la següent manera:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} , \quad (4.1)$$

on λ és la longitud d'ona de la radiació incident, d_{hkl} la distància interplanaria dels plans (h, k, l) i θ_{hkl} l'angle entre el feix incident i aquests plans, que produeix la interferència constructiva.

4.1. Difracció de raigs X

Així, a un determinat angle 2θ (entre el feix incident i el feix difractat) observarem els pics de difracció corresponents a la interacció dels raigs X amb els plans (h, k, l) , sempre que la normal al pla de difracció siga coplanar amb la radiació incident i difractada.

Els raigs X són generats en un tub sota buit amb un càtode on s'acceleren els electrons i un ànode metàl·lic on aquests interaccionen. Aquesta interacció dóna lloc a una radiació *Bremsstrahlung* d'espectre continu i una radiació característica del material de l'ànode que es correspon a la diferència d'energies associada a la desexcitació electrònica conseqüència d'aquesta interacció.

La radiació característica consta de diferents línies corresponents a transicions electròniques entre diferents nivells energètics a l'àtom i que habitualment es representen emprant la notació de Siegbahn^[72]. Per al cas d'un ànode de coure les longituds d'ona de les principals transicions característiques es mostren a la Taula 4.1. Idealment es treballa amb la K_{α_1} , per ser la més intensa, però tot i que els difractòmetres habitualment compten amb filtres per a atenuar la resta de radiacions característiques, aquestes poden estar presents i cal considerar-les a l'anàlisi dels difractogrames.

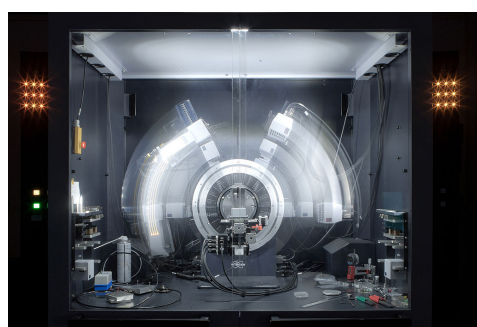
Transició	Línia	Longitud d'ona (Å)
$L_3 \rightarrow K$	K_{α_1}	1.540562
$L_2 \rightarrow K$	K_{α_2}	1.544390
$M_{2,3} \rightarrow K$	K_{β}	1.392218

Taula 4.1: Línies característiques per a un ànode de coure^[73].

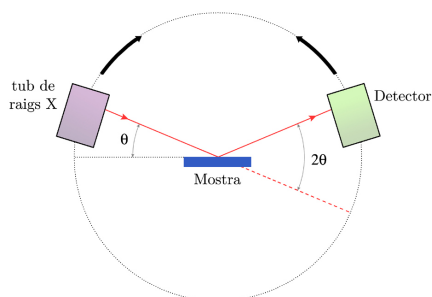
Capítol 4. Tècniques de caracterització

Arran del fort desenvolupament de la difracció de raigs X al segle passat, es va fundar en 1941 el *Joint Committee for Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods* (JCPDS), avui anomenat *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), amb l'objectiu d'emmagatzemar dades de referència per a la identificació de fases en el que es coneixen com fitxes cristal·logràfiques. A l'apèndix B s'ha presentat la informació més rellevant de les fitxes del CdO^[74], ZnO^[75] i safir^[76] que hem fet servir en la caracterització estructural dels materials d'aquesta tesi.

4.1.2 Difractòmetre convencional



(a) Imatge en moviment^[77]



(b) Esquema

Figura 4.1: Difractòmetre convencional.

Per a la identificació de fases s'empren els difractòmetres convencionals o de pols (Figura 4.1), que reben aquesta última nomenclatura per la natura de les mostres amb les quals usualment treballen. En aquesta tesi, s'ha utilitzat per a la identificació de fases un difractòmetre convencional model D8 Avance A25 de la marca Bruker, que es caracteritza per treballar amb feix divergent i en configuració $\theta - \theta$.

4.1. Difracció de raigs X

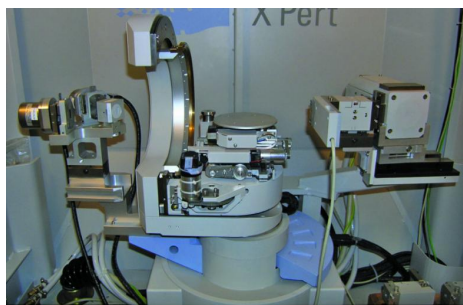
És a dir, el moviment de la font de raigs X i el detector es produeix simultàniament de manera que ambdós giren un angle θ en sentit oposat al voltant de l'eix central on se situa fixa la mostra.

En aquest tipus de difractòmetres el doblet K_α no està resolt i, tot i disposar d'un filtre de níquel que atenua la component K_β , aquesta tampoc s'elimina per complet, podent donar lloc a pics de difracció amb angles 2θ no considerats a les fitxes.

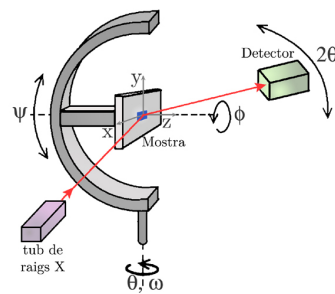
Pràcticament l'únic escombratge que permeten aquests difractòmetres és l'escombratge $2\theta - \theta$, en el que tenim mesures d'intensitat difractada en funció de l'angle 2θ , mantenint sempre aquesta relació d'angles.

4.1.3 Difractòmetre d'alta resolució

Un altre tipus de difractòmetre comercial al nostre abast és el d'alta resolució, que permet un estudi més acurat quan el material a analitzar es presenta en forma de capa. En aquest treball, hem utilitzat un *X'Pert Pro* de la marca *Panalytical* per les caracteritzacions més minucioses.



(a) Imatge d'un X'Pert Pro



(b) Esquema

Figura 4.2: Difractòmetre d'alta resolució.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

En el cas del difractòmetre d'alta resolució, la font de raigs X roman fixa, i són la mostra i el detector els que van girant un angle θ i 2θ respectivament, en el mateix sentit. Parlem aleshores d'una configuració $2\theta - \theta$, que ens obliga a fixar la mostra al porta-mostres. Aquest difractòmetre compta amb un espill parabòlic que transforma el feix divergent procedent de la font de raigs X, en un feix pràcticament paral·lel. A diferència del difractòmetre convencional, en aquest la línia K_{α_1} és l'única font de radiació, gràcies a un monocromador de quatre cristalls de Ge (220). A més, disposa d'un goniòmetre amb quatre eixos de rotació (Figura 4.2) que permet rotar i inclinar la mostra respecte del feix de raigs X incident amb una resolució en els angles ψ i Φ de 0.01° i 2θ i ω de 0.0001° (Figura 4.2b), així com la possibilitat de moviment en x, y i z, de manera que permet mesurar mostres amb substrats de diferents gruixos.

Amb tot açò, permet una optimització de la posició dels plans que difracten prèvia a l'escombratge en 2θ , tret que fa d'aquest difractòmetre una eina molt versàtil per a la difracció sobre capes primes més enllà de la identificació de les orientacions cristal·lines en la direcció perpendicular a la mostra. En aquest cas, ω és l'angle entre el feix incident i la superfície de la mostra, que no necessàriament ha de coincidir amb la mitat de 2θ . En aqueix sentit, en alta resolució es parla d'escombratges $2\theta - \omega$.

Una de les aplicacions més immediates de la difracció d'alta resolució (HRXRD, de les seues sigles en angles *High Resolution X Ray Diffraction*) és l'estudi de les característiques estructurals de les capes, ja que permet una anàlisi molt més completa i precisa d'aquestes que un difractòmetre convencional.

4.1.4 Particularitats de l'alta resolució

Dislocacions

El model més emprat per a descriure una capa cristal·lina és el model mosaic (representat a la Figura 4.3), que assumeix que una capa està formada per blocs perfectes, que anomenem dominis cristal·lins, que estan inclinats o rotats els uns respecte als altres. De manera que, anomenem L_v a la longitud de coherència estadística en la direcció vertical d'aquests dominis, és a dir en la direcció perpendicular a la superfície del substrat. De manera anàloga, en la paral·lela al substrat es defineix la longitud de coherència horitzontal L_H .

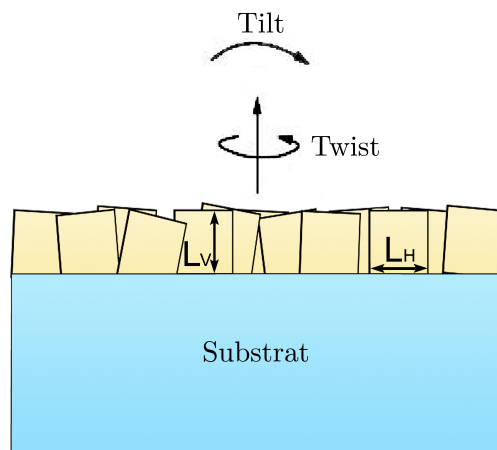


Figura 4.3: Esquema del model mosaic.

Parlem de *tilt* quan tenim una inclinació d'aquests dominis respecte a l'eix perpendicular a la mostra, és a dir, tenim una desorientació *out-plane*. D'altra banda, denominem *twist* a la rotació dels dominis sobre aquest mateix eix, o en altres termes, una desorientació *in-plane*.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

En una capa, cada tipus de dislocació està associat a una distorsió local de la xarxa. Així, distingim principalment entre dislocacions de tipus *edge* que es corresponen amb una distorsió de tipus *twist* i les dislocacions de tipus *screw* associades a una distorsió de tipus *tilt*, encara que també es poden considerar les dislocacions mixtes^[78].

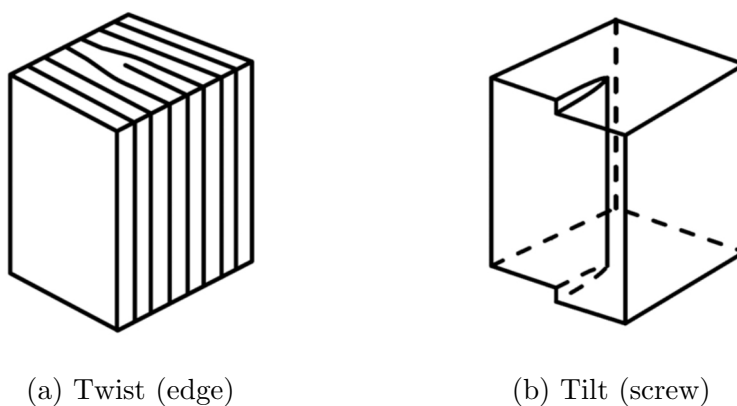


Figura 4.4: Distorsió deguda a diferents tipus de dislocacions^[78].

A més, és comú, en alguns casos, definir un paràmetre addicional, associat a la variació microscòpica del paràmetre de xarxa en la direcció *out-plane*. Així, el *microstrain* o la microdeformació de la xarxa (ϵ) es defineix segons l'equació 4.2, on d és l'espaiat interplanari en aquesta direcció.

$$\epsilon = \pm \frac{\Delta d}{d} \quad (4.2)$$

Tots aquests factors, a banda dels purament instrumentals, contribueixen a l'eixamplament dels pics de difracció (idealment deltes de Dirac) i per tant, poden ser detectats.

Mètode de Williamson-Hall

La quantificació de les dislocacions o les distorsions de la xarxa no és una tasca trivial. El mètode proposat per G.K. Williamson i W.H. Hall^[79] permet separar algunes de les contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció, partint del seu diferent comportament amb l'angle de Bragg θ .

En aqueix sentit, els escombratges $2\theta - \omega$ ens donaran informació sobre la longitud de coherència en la direcció vertical i la microdeformació de la xarxa en la mateixa direcció, mentre que els escombratges en ω seran sensibles a la longitud de coherència horitzontal i al *tilt*. Així, l'amplada a mitat altura dels pics (o *FWHM* de l'anglès *Full Width at Half Maximum*), β , corresponent a cada escombratge està relacionada amb els paràmetres anteriorment enumerats seguint les equacions 4.3 i 4.4 del model de Williamson-Hall.

$$\beta_{2\theta-\omega} \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{L_V} + 4 \epsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}, \quad (4.3)$$

$$\beta_{\omega} \frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2L_H} + \alpha \frac{\sin\theta}{\lambda}. \quad (4.4)$$

Figures de pols

Per a representar gràficament l'orientació dels cristalls a l'espai s'utilitzen les denominades figures de pols, de l'anglès *pole figure*^[80]. Una figura de pols és la projecció estereogràfica de la distribució d'una orientació cristal·logràfica concreta.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

Idealment, per al cas perfecte d'un monocristall, aquestes projeccions serien punts que guardarien la simetria del pla en qüestió. Però en la pràctica, la distribució d'intensitats en les figures de pols i per tant la seua interpretació, és molt més complexa. Per a l'obtenció d'aquestes figures es realitzen escombratges en ψ i Φ tal com s'esquematitza a la Figura 4.5.

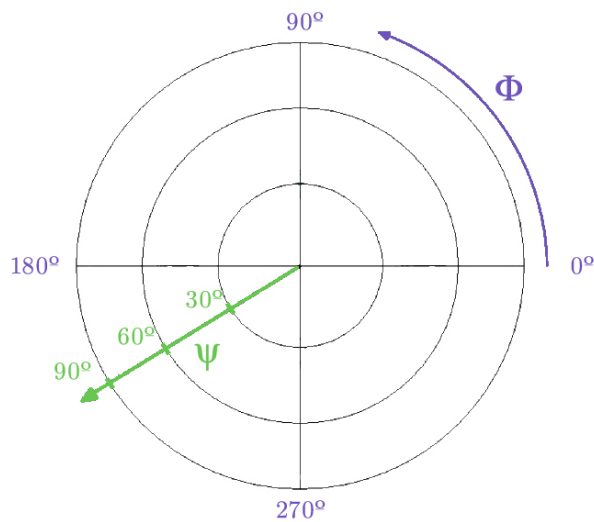


Figura 4.5: Variació dels angles en una figura de pols estàndard.

Així, primerament es fixa l'angle 2θ corresponent a la difracció dels plans que volem analitzar. A cada valor fix de ψ , es va rotant la mostra en Φ entre 0 i 360° , tot representant la intensitat registrada per a un mateix temps de mesura en cada punt de l'espai. I finalment, es repeteix aquesta operació per a diferents valors de ψ entre 0 i 90° obtenint així informació en tot l'espai de la semiesfera superior de la mostra.

4.1. Difracció de raigs X

L'estudi de les figures de pols es va desenvolupar per a l'anàlisi de les mostres policristal·lines o texturades. Tanmateix, en el cas de mostres amb una única orientació *out-plane*, la figura de pols ens podria aportar informació sobre la possible aleatorietat en l'orientació *in-plane*. A més, com que aquestes figures estan referides a una orientació de referència en la mostra, de la mesura de diferents figures de pols en una mateixa mostra podem establir les relacions epitaxials. És a dir, l'orientació relativa entre ambdós estructures cristal·lines.

Mapes de l'espai recíproc

Una altra representació recurrent quan es treballa en difracció de raigs X d'alta resolució és el mapa de l'espai recíproc. En el cas ideal, cada conjunt de plans cristal·lins a l'espai real donaria lloc a un punt a l'espai recíproc (Apèndix A.2).

En aquests mapes, a partir de les coordenades dels punts en l'espai recíproc, podem extraure informació sobre els espaiats interatòmics en diferents direccions. De manera que la representació bidimensional de la distribució d'intensitats al voltant d'un punt donat de l'espai recíproc en funció de les coordenades *out-plane* (q_{\perp}) i *in-plane* (q_{\parallel}) ens permetrà conèixer els paràmetres de xarxa d'una capa.

Així, es poden efectuar una sèrie d'escombratges en $2\theta - \omega$ per a cada ω al voltant del punt desitjat, de manera que la intensitat detectada es representa en forma de mapa, tenint en compte les equacions 4.5 i 4.6 deduïdes per al cas més general a partir d'una difracció asimètrica^[81].

$$q_{\parallel} = \frac{1}{\lambda} [\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)] \quad , \quad (4.5)$$

$$q_{\perp} = \frac{1}{\lambda} [\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)] \quad . \quad (4.6)$$

En aquest tipus de mesures s'utilitza un cristall analitzador davant del detector per a millorar la capacitat de resolució del pic. Així, en aquesta configuració anomenada “triple eix”, es limita l'angle d'acceptació en 12 arcsec en detriment de la intensitat del feix detectat.

4.2 Microscòpia electrònica

La microscòpia abasta diferents tècniques que ens permeten observar objectes i àrees que a simple vista no podem veure per estar per sota del rang de resolució de l'ull humà^[82]. La microscòpia òptica ha estat durant segles l'única eina capaç d'arribar a petites escales, tradicionalment de l'ordre micromètric. No obstant això, amb el desenvolupament dels microscopis electrònics en la primera meitat del darrer segle, aquesta resolució espacial s'ha vist augmentada arribant fins i tot als nanòmetres.

En aqueix sentit, les tècniques de microscòpia electrònica són de gran interès per a la caracterització de les nostres mostres. D'una banda per la determinació del gruix d'aquestes, impossible de mesurar a simple vista, i l'estudi de la seua superfície a escala nanomètrica. I d'altra, per l'estudi composicional i estructural complementari a la difracció de raigs X que ofereixen algunes d'aquestes tècniques.

4.2. Microscòpia electrònica

Amb l'ús del terme “microscòpia electrònica” incloem totes les tècniques basades en la interacció d'un feix d'electrons amb la mostra per a la seua caracterització. En aquesta secció explicarem els fonaments bàsics d'aquelles tècniques concretes de les quals ens hem fet servir per a la caracterització de les nostres mostres i destacarem alguns aspectes especialment rellevats per al present treball. Per a tal fi, és important conèixer els fenòmens que es duen a terme quan un feix d'electrons incideix sobre la superfície d'una mostra, ja que de la detecció de cadascun dels senyals producte d'aquesta interacció podrem obtenir informació de diferents aspectes de la mostra.

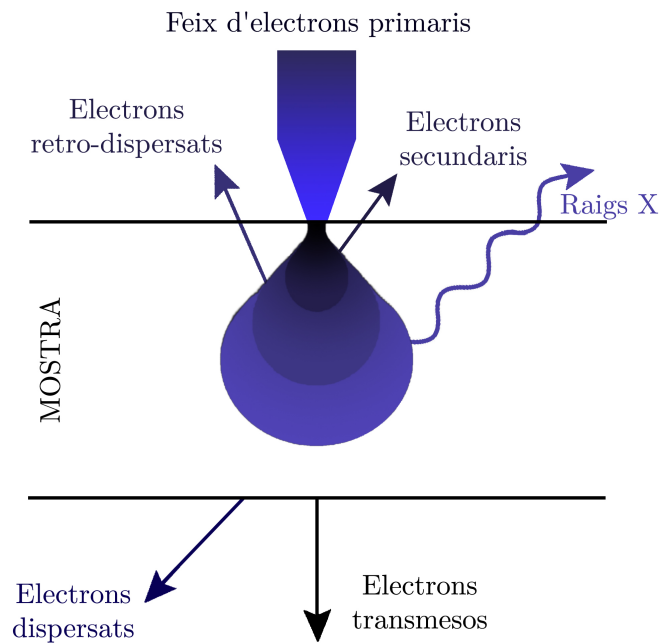


Figura 4.6: Diagrama il·lustratiu dels principals processos resultants de la interacció d'un feix d'electrons d'alta energia amb una mostra.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

Quan un feix d'electrons d'alta energia (que anomenem primaris) es fa incidir sobre una mostra, aquests penetren i es difonen en la mateixa dintre del que anomenem volum d'interacció. Entre tots els processos que es deriven d'aquesta interacció (esquematitzats a la Figura 4.6), trobem^[83]:

- **Electrons secundaris** que són emesos per les capes més externes dels àtoms de la mostra a causa de la ionització produïda pel feix incident. Donada la seua baixa energia (per sota dels 5 eV), el senyal produït per aquests electrons prové de zones molt menudes, de manera que típicament són utilitzats per a l'obtenció d'informació topogràfica amb resolució nanomètrica.
- **Electrons dispersats i retro-dispersats** que són desviats per col·lisió elàstica pels nuclis dels àtoms de la mostra en totes les direccions. Els electrons retro-dispersats són especialment interessants pel sentit de la seua trajectòria, ja que poden ser detectats independentment del gruix de les mostres.
- **Electrons transmesos** que travessen la mostra sense desviacions ni pèrdues d'energia. La fracció d'electrons transmesos serà més alta a major energia del feix incident i menor gruix de la mostra.
- **Radiació de raigs X.** Aquest tipus de radiació se subdivideix en:
 - Radiació Bremsstrahlung o de frenada, donant lloc a un fons continu resultat de la desacceleració dels electrons per la interacció amb els nuclis atòmics.

4.2. Microscòpia electrònica

-Radiació característica produïda per la desexcitació dels electrons de les capes internes dels àtoms de la mostra (de la mateixa manera que s'ha comentat a l'apartat 4.1.1 per als àtoms del coure).

- **Altres processos** com electrons Auger, catodoluminescència o emissió de calor, que no tenen rellevància en la detecció de les nostres tècniques concretes.

Així mateix, els sistemes de microscòpia electrònica emprats en aquesta tesi treballen sota alt buit per tal d'evitar dispersions addicionals de les trajectòries dels electrons degudes a la interacció d'aquests amb les partícules de l'atmosfera circumdant.

4.2.1 SEM

La microscòpia electrònica d'escombratge o SEM (de l'anglès *Scanning Electron Microscopy*) es remunta als anys 30 del darrer segle^[84] i empra habitualment el senyal provinent dels electrons secundaris per tal d'obtenir informació de la superfície de la mostra. Tot i que alguns microscopis compten amb detectors d'electrons retro-dispersats, la resolució espacial que s'aconsegueix amb aquests últims no és tan acurada^[83].

La forta dependència de l'eficiència de generació dels electrons secundaris (en aquest cas, el senyal) amb l'angle d'incidència del feix d'electrons primaris sobre la mostra, origina el contrast que ens dóna la sensació d'imatge òptica. L'escombratge de la mostra per a la formació d'aquestes imatges és possible gràcies al sistema de bobinat magnètic que s'encarrega de la deflexió del feix en el pla on es troba la mostra.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

Al llarg d'aquest treball hem fet servir un microscopi Hitachi S-4800 amb un voltatge d'acceleració del feix d'electrons de 20 kV i una distància de treball aproximada de 8 mm per a l'obtenció d'imatges de bona resolució.

Per a la còmoda introducció de les mostres al sistema, aquestes es col·loquen en un portamostres d'alumini especialment dissenyat per a albergar diferents mostres a la vegada, tant en posició horitzontal com vertical. El microscopi utilitzat ens permet moviments automatitzats com el desplaçament al llarg dels tres eixos, a banda de la rotació o inclinació del portamostres.

En el nostre cas i com que totes les mostres han estat crescudes sobre substrats de safir, s'han col·locat petits contactes de plata entre el portamostres i la superfície de la mostra, per tal d'evitar l'acumulació de càrrega sobre la capa. Per aquest mateix motiu, les mostres s'han sotmés a un recobriment conductor d'Au-Pd de l'ordre dels 2 nm.

Determinació del gruix de les capes

Per a l'anàlisi de la secció transversal i la determinació del gruix de les capes, aquestes han estat tallades amb molta cura amb una punta de diamant i col·locades de cantell sobre el porta-mostres.

És important destacar que per a altes magnificacions, com les emprades en les mostres més primes, apareixen efectes de deriva^[85, 86] que poden distorsionar les imatges. Com que l'adquisició de les imatges de major resolució comporta un temps de l'ordre de les desenes de segons, aquest efecte s'ha de tindre en compte.

4.2. Microscòpia electrònica

Així, a l'hora de mesurar el gruix de les capes, hem emprat les eines de mesura pròpies del software de l'aparell en imatges d'adquisició quasi-instantània. Aquests valors, per tant, no tenen una precisió absoluta i estimem el seu error entre el 5 i el 10% per a les mostres més primes.

4.2.2 TEM

D'altra banda, la microscòpia electrònica de transmissió o TEM (de l'anglès *Transmission Electron Microscopy*) utilitza els electrons transmesos per a l'anàlisi de les mostres. A la Figura 4.7 es mostra un esquema comparatiu del funcionament del SEM i al TEM. En aquest últim, la mostra se situa entre el feix incident i la pantalla fluorescent o la càmera.

En el nostre cas, hem utilitzat un microscopi Tecnai G2 F20 de la marca FEI. El voltatge d'acceleració del feix d'electrons ha estat de 200 kV, oferint així una resolució de 0.24 nm. El software *Digital Micrograph* ha estat emprat tant per a l'adquisició (per part del Dr. Saïd Agouram) com per al posterior tractament de dades i, entre altres utilitats, ofereix la possibilitat d'efectuar transformades ràpides de Fourier, la qual cosa cobra especial interès si tenim en compte la possibilitat d'efectuar imatges d'alta resolució o HRTEM (de les seues sigles en anglès *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). En aquesta configuració d'altres magnificacions, les imatges s'obtenen per contrast de fase i les freqüències espacials degudes a les diferents distàncies interatòmiques de la imatge HRTEM es poden convertir en punts de l'espai recíproc.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

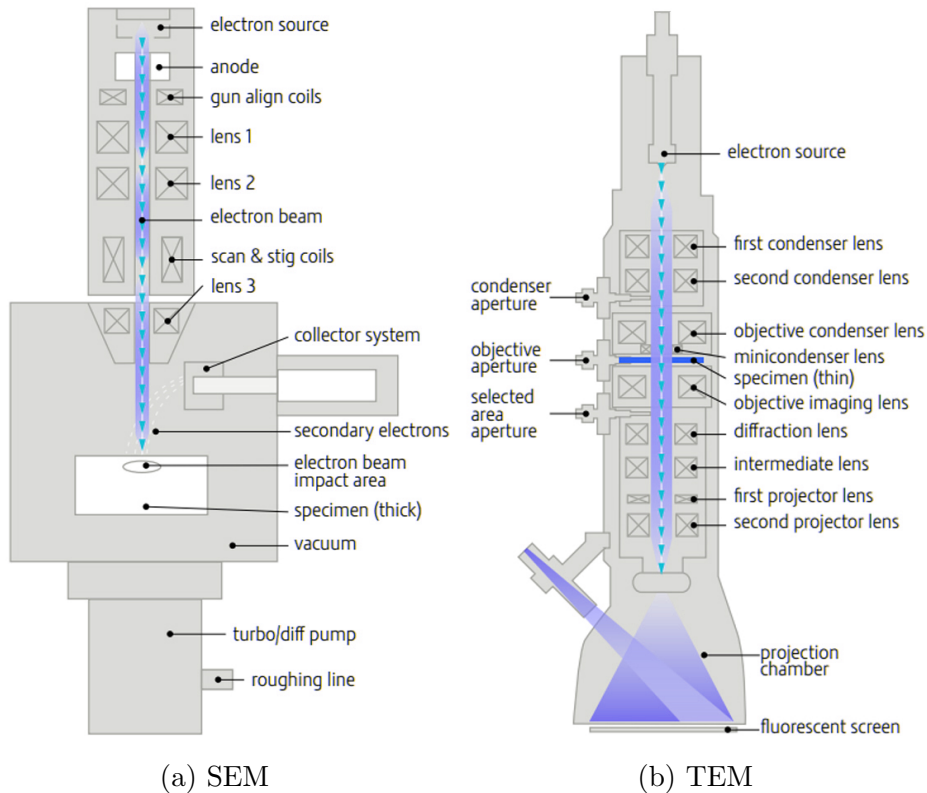


Figura 4.7: Esquema comparatiu dels microscopis^[87].

De la mateixa manera, l'equip utilitzat permet mesures directes de difracció d'electrons en zones més grans de la mostra. En ambdós casos, les distàncies interatòmiques s'obtenen de la inversa del radi mesurat entre la distància del punt en qüestió amb el punt central (o eix de zona).

Preparació de la mostra

Tot i que per a la caracterització al TEM necessitem mostres amb gruixos de l'ordre de la centena dels nm i totes les nostres mostres estan crescudes sobre substrats de l'ordre dels 0.5 mm, la seua caracterització amb aquesta tècnica és possible bé pel polit successiu de la mostra o bé pel rascat d'aquesta, ambdues opcions de caràcter destructiu. Tenint en compte l'alta duresa dels substrats de safir (nivell 9 a l'escala de Mohs), la primera opció esdevé una tasca molt costosa en temps per a una caracterització rutinària.

Així doncs, per a l'anàlisi de totes les mostres en TEM s'ha procedit al rascat de les capes, dipositant la matèria resultant sobre reixetes de coure recobertes de carboni (Figura 4.8). D'aquesta manera s'aconsegueixen partícules menudes de la capa suficientment primes perquè el feix d'electrons les pugui travessar.

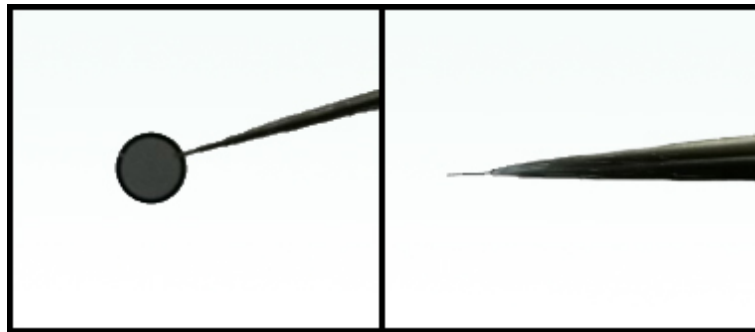


Figura 4.8: Imatge frontal (esquerra) i transversal (dreta) d'una reixeta de coure recoberta amb carboni per a l'anàlisi al TEM.

Capítol 4. Tècniques de caracterització

4.2.3 EDX

Una vegada explicat el funcionament bàsic dels dos microscopis electrònics utilitzats, descriurem una tècnica que es pot acoblar a cadascun d'aquests. Com ja hem vist al llarg d'aquest capítol, de la interacció dels electrons amb la matèria es produeix una emissió de raigs X característica dels elements presents en aquesta. A la tècnica encarregada de l'anàlisi d'aquest fenomen se l'anomena comunament espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva.

Tenint en compte que cada element químic té unes transicions atòmiques d'energia característica, aquesta tècnica s'utilitza per a la determinació i quantificació dels elements presents en una mostra.

En el nostre cas, i per a les mesures d'EDX hem emprat un detector de raigs X de la marca Bruker acoblat al microscopi electrònic d'escombratge. El voltatge d'acceleració s'ha fixat a 10 kV, de manera que fóra suficient per a excitar els diferents elements motiu d'estudi.

Cal tenir en compte que la profunditat del volum d'interacció no solament depèn de l'energia dels electrons del feix incident, sinó també de la natura de la mostra en qüestió. Generalment, i per a les nostres mostres, aquest volum és de l'ordre de les desenes de micres per a un voltatge del feix de 10 kV. Així, el senyal d'EDX provindrà tant de la capa com del substrat. Aquest fet resulta un factor limitant en els casos d'heteroestructures que comparteixen un mateix element, on es poden utilitzar altres tècniques que queden fora del nostre abast. Per a la resta dels casos, aquesta tècnica constitueix una eina no-destructiva molt potent de quantificació elemental.

Capítol 5

Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A partir de les línies generals del procediment experimental realitzat als capítols anteriors, passem a l'anàlisi conjunta dels resultats del creixement i la caracterització de cadascun dels materials. És important puntualitzar que tots els resultats que es desprenen d'aquest i dels successius capítols, han de ser emmarcats des de la perspectiva de les condicions hidrodinàmiques i de disseny específic del nostre reactor, tal com s'ha descrit al capítol 3.

Així, començarem abordant l'estudi dels òxids binaris. A banda del repte que suposa el creixement de capes primes d'aquests materials per sota dels 100 nm per MOCVD a pressió atmosfèrica, aquest estudi constituirà la llavor principal del capítol subsegüent.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

5.1 CdO

Tenint en compte l'experiència del nostre grup d'investigació en l'obtenció de capes d'òxid de cadmi d'alta qualitat cristal·lina de l'ordre micromètric, plantegem la reducció d'aquest gruix tractant de mantenir una bona qualitat morfològica i estructural. Així doncs, partirem de les condicions generals prèviament establertes^[59] per a aquest tipus de creixements i estudiarem la influència dels paràmetres que tenen una relació directa amb el gruix de les capes resultants, així com altres estratègies alternatives, per tal d'explorar els límits de la tècnica sota aquestes condicions.

5.1.1 Creixement de capes micromètriques

Si bé les condicions generals de flux per tal d'assegurar homogeneïtat en el creixement ja han sigut detallades a l'apartat 3.4, cal concretar les condicions específiques per als creixements de CdO.

Com ja hem vist, la quantitat de matèria que arriba al reactor per unitat de temps és directament proporcional al valor del flux màssic del gas de transport a les respectives línies seguint l'equació 3.3. Si tenim en compte que hem fixat la temperatura dels borbolladors a 28 °C per al TBA i 12 °C per al DMCd i que al reactor treballem a pressió atmosfèrica durant tot el procés de creixement, per a valors del PSP del 25% a les línies que extrauen els organometàl·lics (Taula 3.2), obtenim uns fluxos de 71.76 $\mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i 13.86 $\mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCd, mantenint així una ràtio de precursors VI/II ≈ 5 . La resta de condicions de partida per als creixements de CdO que ens assegurin una alta qualitat cristal·lina estan resumides a la Taula 5.1.

Condicions experimentals	
Gas de transport	N_2
T_{SP}	255 °C
Temps de creixement	60 min
Flux de TBA	71.76 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DMCD	13.86 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Substrat	safir- <i>r</i>

Taula 5.1: Resum de les condicions inicials per al creixement de CdO.

El gas d'arrossegament escollit ens assegura una atmosfera inerta per als precursors organometàl·lics i per a la capa formada, de manera que no es produeixen els processos reductius que sí que ocorren amb H_2 a les temperatures de treball en el cas d'òxids.

La temperatura, d'altra banda, ens assegura la piròlisi dels materials precursors així com la no-reevaporació de la capa crescuda, amb un valor concret que naix de l'optimització de la qualitat estructural del CdO en estudis previs realitzats al grup *CreCYCSem*.

A la Figura 5.1 es mostra una capa crescuda sota aquestes condicions. La capa presenta una morfologia amb una planària excel·lent típica de capes amb orientació [001]. Cal destacar que aquesta imatge ha estat presa aprofitant la presència d'un forat, que no és representatiu de la mostra, per tal d'assegurar un enfocament correcte.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

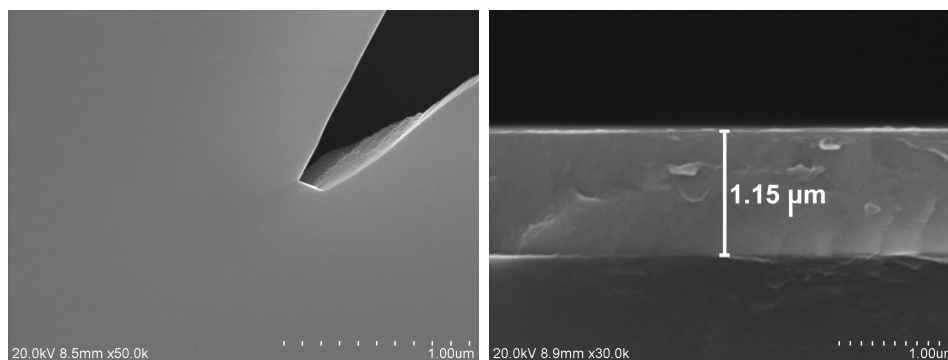


Figura 5.1: Imatges superficial (esquerra) i del tall transversal (dreta) d'una mostra crescuda a les condicions de la Taula 5.1.

De la mesura directa de les imatges en tall transversal s'obté un valor del gruix de la capa de $1.15 \mu\text{m}$, tal com es mostra a la banda imatge de la dreta a la Figura 5.1.

Una vegada presentades les condicions inicials i confirmats els resultats que sota elles s'han obtingut, passem a l'estudi detallat per a l'obtenció dels nostres objectius.

5.1.2 Influència dels paràmetres de creixement sobre el gruix de les capes

Per tal de fer el salt a l'escala nanomètrica serà necessària l'actuació sobre algun dels paràmetres del creixement. Si bé, d'entre tots els anteriorment enumerats, sembla evident que el temps de creixement és el que proporcionarà la relació més directa amb el gruix total de la mostra, caldrà considerar també altres condicions i opcions.

Disminució del temps de creixement

S'ha fet el creixement d'una sèrie de mostres a diferents temps de creixement tot mantenint la resta de paràmetres constants, per tal d'avaluar la influència d'aquest en el gruix de les capes de CdO resultants.

Tenint en compte els objectius plantejats al primer capítol, ens centrem principalment en un rang de temps substancialment menor als 60 min necessaris per a obtenir capes micromètriques sota aquestes condicions. Tanmateix, hem considerat el valor experimental corresponent a aquest temps de 60 min per tal d'avaluar el comportament global.

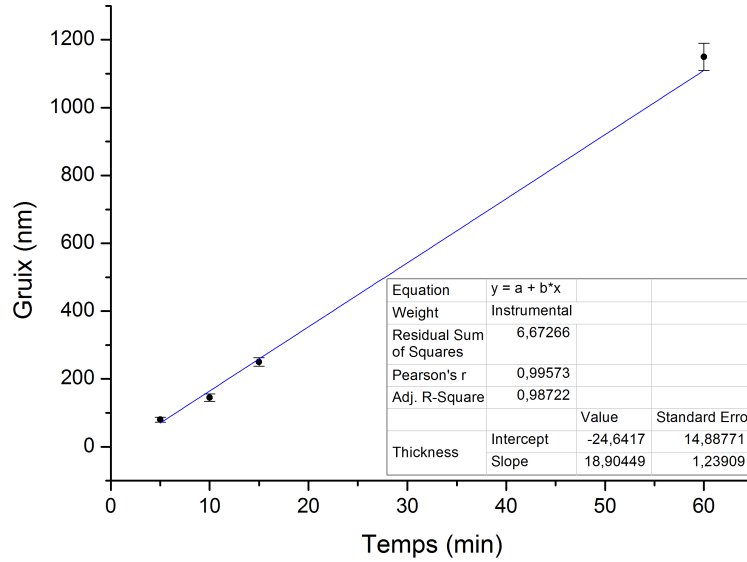


Figura 5.2: Gruix de les capes de CdO en funció del temps de creixement amb la resta de condicions com les de la Taula 5.1. Ajust lineal de les dades al requadre.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A la Figura 5.2, es pot inferir un comportament lineal entre els 5-60 minuts de creixement, tenint en compte la incertesa del mètode de mesura (discutida a l'apartat 4.2.1). A més a més, de l'estudi morfològic al SEM es constata que la planària de les capes no es veu afectada pel temps de dipòsit, dins d'aquest rang. Tanmateix, s'ha de fer notar que per a temps per sota de 5 minuts apareixen estructures que no han acabat de coalèixer i que per tant no hem considerat en aquesta anàlisi. Aquest tret serà el punt clau en l'estudi de les primeres etapes de creixement, que estudiarem a l'apartat 5.1.3.

Així, podem parlar de l'existència d'un temps (sota aquestes condicions, de l'ordre de 5 minuts) que dóna lloc a un gruix llindar (de l'ordre de 80 nm) que marca la fita inferior per a l'obtenció d'estructures planes i compactes, tal com observem a la Figura 5.3.

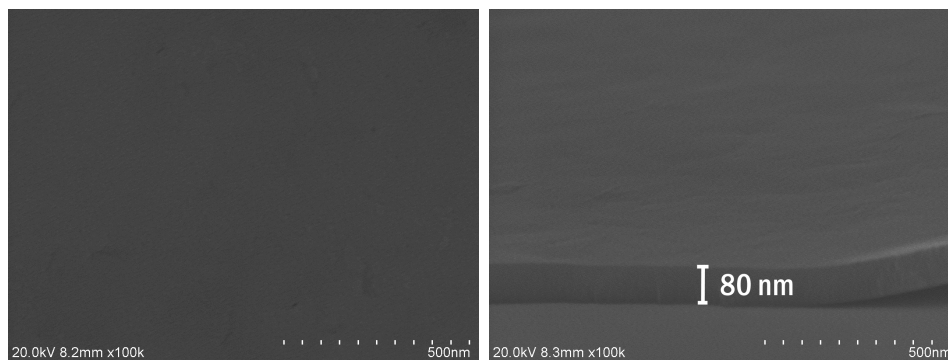


Figura 5.3: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de 5 minuts amb $71.76 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $13.86 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCD.

Donat que el gruix mínim assolit sota aquestes condicions queda encara lluny dels nostres objectius, ens hem de plantejar la influència d'altres paràmetres com ho és la quantitat de flux dels precursors.

Disminució del flux

En termes generals, el flux dels materials precursors està estretament lligat amb la velocitat de creixement^[88]. A més, aquesta dependència es veu accentuada si el creixement té lloc al règim difusiu de manera que hom pot pensar que en disminuir aquest flux, podem aconseguir un creixement més lent i per tant, més ordenat.

Partint de les condicions inicials i fent un nou escombratge en temps, proposem una disminució del flux per tal de reduir la quantitat de matèria total que arriba al reactor, tot mantenint la relació de 5 entre els dos precursors.

Així, amb vista a maximitzar aquest efecte, fixem els PSPs dels MFCs al valor llindar del 5% on s'assegura bona precisió en el control del flux, la qual cosa es tradueix en un valor de 5 sccm per al TBA i de 2.5 sccm per al DMCd. En termes de flux màssic estem parlant de 14.35 $\mu\text{mol}/\text{min}$ per al precursor de l'oxigen i de 2.77 $\mu\text{mol}/\text{min}$ per al del cadmi, sota les condicions de treball adés mencionades.

De la realització de diversos experiments a diferents temps de creixement en aquestes noves condicions trobem la fita inferior per a l'obtenció de capes planes i compactes en un temps de creixement de 15 minuts, que dóna lloc a capes d'un gruix de 40 nm (Figura 5.4). La quantitat total de material que ha entrat al reactor en aquest cas és d'uns 215 μmol de TBA i 42 μmol de DMCd, substancialment més menuda comparada amb les condicions del subapartat anterior, on per a quantitats de matèria total per sota dels 359 μmol de TBA i 69 μmol de DMCd no s'obtenien capes compactes.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

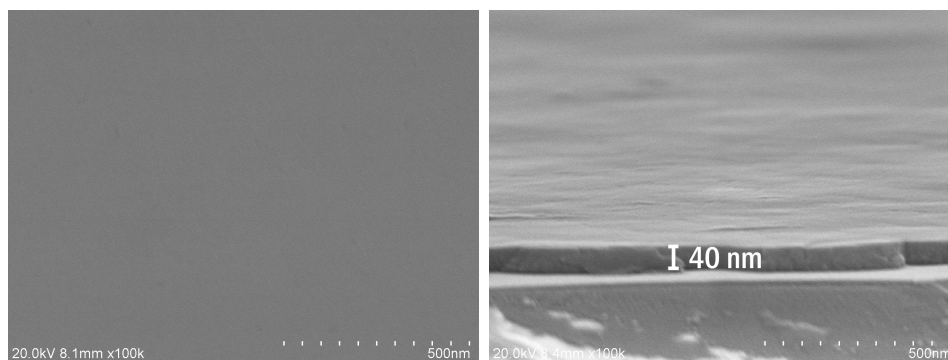


Figura 5.4: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de 15 minuts amb $14.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $2.77 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCD.

Comparant els resultats per a diferents condicions de flux (Figures 5.3 i 5.4) s'infereix una reducció del gruix mínim de les capes planes a la mitat després d'haver reduït en un factor 5 la quantitat de material que fem entrar al reactor per unitat de temps. En efecte, aquest comportament no presenta una relació lineal, però sí que marca la tendència que demostra la hipòtesi de partida: per a velocitats de creixement més baixes, la capacitat d'ordenament de la matèria és major. Així, una quantitat menor de matèria pot ser incorporada en forma de capa compacta amb una velocitat de creixement més lenta.

Aquest resultat fa palés el paper fonamental que les condicions de flux juguen en aquestes condicions, tal com caldria esperar dins del règim limitat pel transport de massa i a més demostra la importància de la velocitat de creixement per al valor de la capa llindar. En aquest punt, com que la temperatura a la qual es troba immers el borbollador de TBA es troba ja al límit del punt de solidificació d'aquest material, trobem doncs una limitació addicional a l'hora de seguir disminuint la quantitat de flux i, per tant, la velocitat de creixement.

Altra alternativa seria actuar sobre la temperatura del substrat, tenint en compte que la velocitat de creixement depèn en bona mesura d'aquesta quan estem fora del règim difusiu, tal com ja s'ha comentat a la secció 3.1. No obstant això, la temperatura de treball escollida no solament ens assegura la descomposició dels precursors i un creixement en absència de reevaporacions, sinó que a més ens dóna la tranquil·litat de que petites variacions de la mateixa no provoquen diferències notables pel que fa a la velocitat de creixement.

Amb la finalitat de buscar un procediment alternatiu per a l'obtenció de capes nanomètriques, ens plantejem l'estudi de les primeres etapes de creixement, actuant sobre el temps. Més enllà del seu interès acadèmic, aquest estudi ens permetrà analitzar el procés de formació de les capes i avaluar així les estratègies que ens ajuden a aconseguir els nostres objectius.

5.1.3 Formació de les capes

En aquest apartat estudiarem el procés de creixement en les etapes preliminars a la formació de les capes compactes per tal d'avaluar el procés de creixement i així conèixer les limitacions per tal de buscar alternatives en vies a reduir el gruix de les capes.

Com ja hem comentat adés, dels diferents escombratges en temps de creixement, hem trobat en tots els casos un temps llindar per sota del qual les capes de CdO perdien la seua qualitat i compacitat morfològica.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A tall d'exemple, a la Figura 5.5 presentem les imatges SEM corresponents a un creixement amb condicions de flux reduït ($14.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $2.77 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCD) i un temps de creixement de 10 min (per sota dels 15 minuts que donen lloc a la capa lliardar de 40 nm gruix en aquestes condicions).

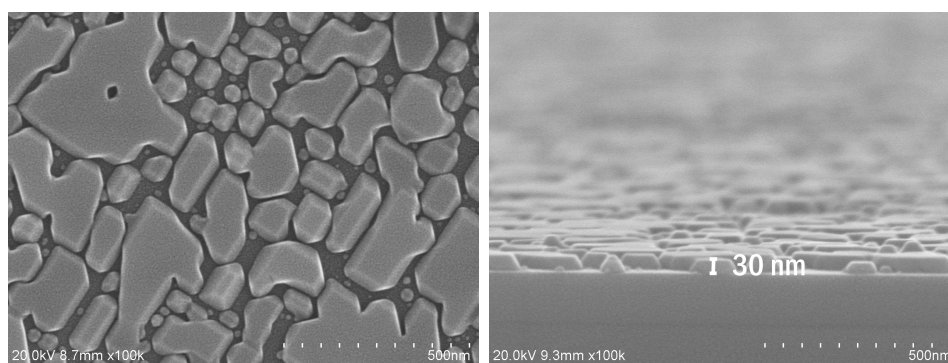


Figura 5.5: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de 10 minuts amb $14.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $2.77 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCD.

En aquestes imatges SEM es poden observar estructures aïllades amb un gruix d'un 30 nm a les parts més grosses, però que no podem considerar en cap cas com una capa compacta.

Plantegem així, l'estudi del creixement a temps substancialment més curts per a tractar d'entendre el procés de creixement en aquest cas concret. A la Figura 5.6 es mostren dues imatges de SEM de la superfície de dos creixements de CdO sobre safir-*r* als 113 i 150 segons de creixement.

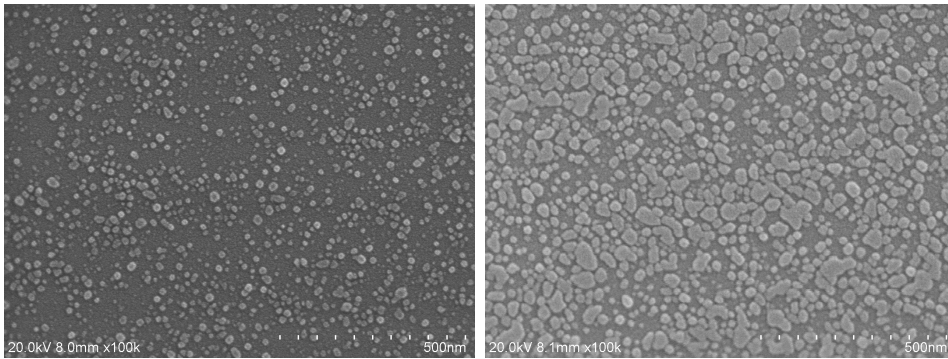


Figura 5.6: Imatges superficials de dos creixements de CdO sobre safir-*r* a curts temps de deposició: 113 s (esquerra) i 150 s (dreta)

D'aquests resultats podem concloure que en les primeres etapes de creixement els àtoms de Cd i O s'agregen per a formar el compost binari al substrat seguint un patró de punts aïllats i que aquests, al seu torn i per facilitat d'enllaç, constitueixen punts de nucleació per als àtoms següents. Així doncs, el creixement s'efectua a partir d'un determinat nombre de punts que augmenten la seua mida fins a coalèixer amb els grans veïns en el transcurs del creixement. De manera que als moments anteriors a l'obtenció de capes primes, el que tenim són formacions d'illes que no han acabat de coalèixer. Aquest mecanisme de creixement és el conegut com Volmer-Weber^[89].

Si fem una analogia amb el creixement de GaN sobre substrats de safir^[88], la densitat de punts de nucleació i el creixement lateral són dos factors clau a l'hora d'obtenir capes planes. Tanmateix, les condicions de flux i temperatura que donen lloc a un increment dels punts de nucleació van en la direcció oposada quan busquem afavorir el creixement lateral per tal de promoure la coalescència d'aquestes estructures aïllades.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A més, mentre que la velocitat de creixement en la direcció lateral no siga suficientment gran en comparació amb la velocitat de creixement en la direcció vertical, sempre tindrem un gruix llindar relativament gros per a l'obtenció de capes planes i compactes.

Així doncs, per a una velocitat de creixement donada, la reducció del gruix llindar es podrà afavorir actuant sobre la proximitat d'aquestes estructures prèvies a la formació de la capa.

5.1.4 Estratègies alternatives per a l'obtenció de capes nanomètriques

Com acabem d'exposar a l'apartat anterior, les molècules de CdO s'organitzen a partir d'un cert nombre de punts de nucleació sobre el substrat i creixen aïlladament fins a coalèixer. En aqueix sentit, proposem augmentar aquesta densitat de punts de nucleació sobre el substrat, per tal d'accelerar el procés de compactació. És a dir, tractarem d'actuar sobre la superfície del substrat per tal d'afavorir un creixement més homogeni.

L'atac químic és una de les estratègies més comunes per tal de preparar la superfície per al creixement. Ja en 1975, Quon i Malanka^[90] reportaven l'ús de l'àcid fosfòric sobre els substrats de safir, per davant de la mescla de nítric i fluorhídric. Altres autors han treballat però, amb la mescla escalfada de fosfòric i sulfúric (1:1)^[91] i més recentment amb major proporció del segon (1:3)^[92].

5.1. CdO

Davant de l'ampli ventall de possibilitats pel que fa als àcids utilitzats per a l'atac químic, la nostra elecció ve motivada pel treball de Rajappan-Achary^[29] sobre el creixement de nanopartícules de CdO en safir-*r*, on es demostra l'increment en la densitat de nanopartícules després d'un atac químic dels substrats amb un bany en solució àcida en agitació constant de $H_3PO_4 : H_2SO_4$ en proporció 1:3 a 120 °C, durant 3 hores.

Emprant aquests substrats prèviament tractats de safir-*r*, i després d'un procés d'optimització del temps, trobem als 10 min de creixement els resultats que es mostren a la Figura 5.7.

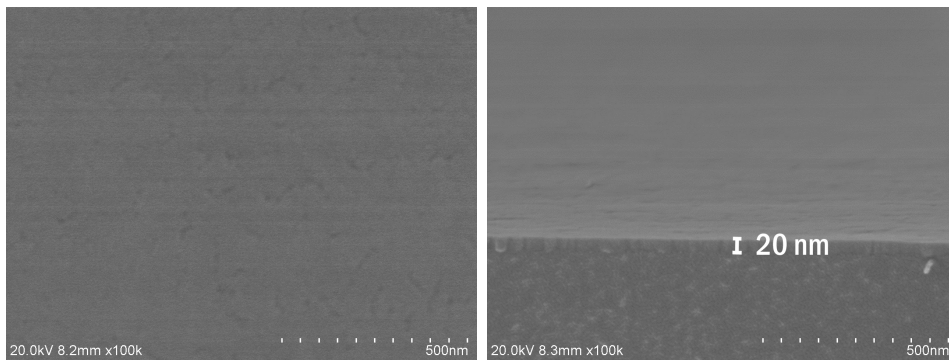


Figura 5.7: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de 10 minuts amb $14.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $2.77 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCD, sobre substrat de safir-*r* amb un atac químic previ.

Amb aquestes imatges de SEM, comprovem com l'atac químic sobre el substrat ha esdevingut una millora en la coalescència de les capes de CdO. Ara som capaços d'obtenir capes planes d'un gruix més menut que les illes separades que teníem sobre safir-*r* sense cap mena de tractament, sota les mateixes condicions (comparar amb la Figura 5.5).

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

En aquest punt, s'ha realitzat un escombratge a diferents temps de creixement per sota dels 10 minuts sota les condicions actuals. A la Figura 5.8 mostrem les imatges SEM d'una d'aquestes mostres, amb menor temps de creixement, on s'evidencia una morfologia típica de creixements en procés de coalescència rondant els 15 nm de gruix.

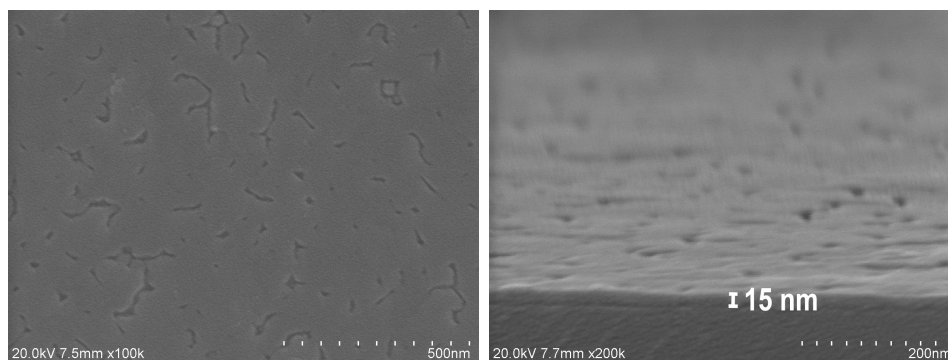


Figura 5.8: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de 5 minuts amb $14.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ de TBA i $2.77 \mu\text{mol}/\text{min}$ de DMCd, sobre substrat de safir-*r* amb un atac químic previ.

Aquest estudi ens ha permès comprovar com per a temps de creixement per sota dels 10 minuts, el CdO sobre safir-*r* encara no han assolit la coalescència total. Així mateix, hem pogut establir la fita inferior per a l'obtenció de capes compactes de CdO en 20 nm, sota les condicions actuals. Aquest valor representa una reducció considerable respecte als valors reportats a la literatura per a qualsevol de les tècniques, de l'ordre de la centena dels nanòmetres per a aquest tipus de capes.

Per tal de complementar la caracterització d'aquestes capes, ens farem servir d'altra de les tècniques que tenim al nostre abast, la difracció de raigs X, que ens permet analitzar les mostres des d'un punt de vista estructural.

5.1.5 Qualitat estructural

Morfològicament parlant aquestes capes presenten una alta qualitat pel que fa a la seua compacitat i planària. Però l'estudi de la qualitat estructural serà un complement clau en la caracterització d'aquestes.

A causa de la poca quantitat de matèria d'una capa de 20 nm, el difractòmetre convencional no ens dóna el senyal suficient per a poder dur a terme la caracterització. Per tant, hem de recórrer al difractòmetre d'alta resolució.

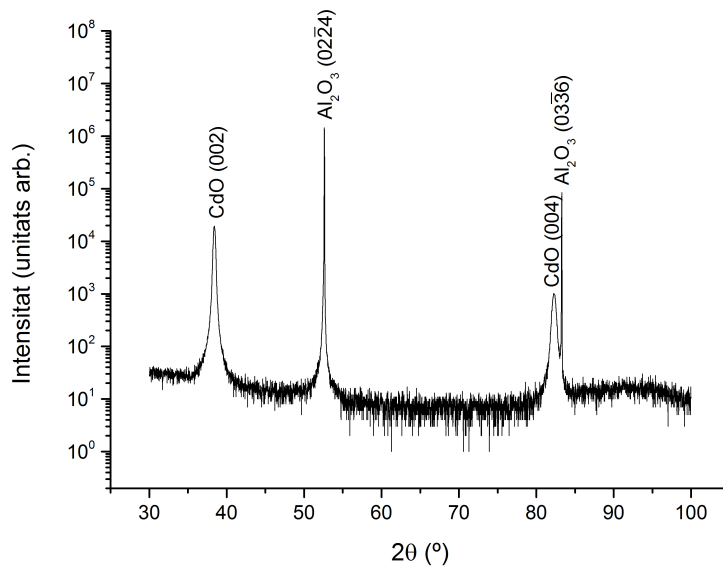


Figura 5.9: Diffractograma 2θ - ω de la mostra de CdO de 20 nm sobre safir-*r* químicament pre-tractat.

En el difractograma de la Figura 5.9 podem identificar quatre pics. Els dos pics més intensos provenen del substrat, com és lògic tenint en compte la quantitat de matèria difractant. Concretament dels plans

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

paral·lels a l'orientació “ r ”, com es pot comprovar per comparació amb la fitxa cristal·logràfica d'aquest material.

Al voltant dels 38° observem un pic molt ben definit que s'associa a la difracció dels plans (002) del CdO. Aquesta difracció ens indica que els plans corresponents a les cares del cub que forma l'estructura cristal·lina del CdO estan orientats paral·lelament a la superfície del substrat. Així, els plans (004) amb una distància interplanar $d_{(002)}/2$ i la mateixa direcció que aquests, es poden observar al voltant dels 82° .

Per qüestions relacionades al factor d'estructura en els sistemes cúbics les difraccions amb la suma d'índex de Miller senar no es poden detectar, i per tant al difractograma no podem identificar els pics (001) o els (003), per exemple, tot i que guarden la mateixa orientació respecte al substrat que els (002) i (004). Així, és comú parlar d'orientació [001] o [002] indistintament.

Un altre aspecte que destaca d'aquest difractograma és l'absència de pics causats per longituds d'ona lleugerament diferents de la K_{α_1} del Cu. Podem dir, per tant, que l'alta precisió de l'equip junt amb la qualitat de la mostra ens proporcionen un difractograma net i clar, que facilita la seua interpretació.

És important puntualitzar que per a la resta de mostres més gruixudes s'han efectuat sistemàticament mesures de difracció de raigs X, obtenint resultats anàlegs als que hem considerat oportú destacar per a la mostra més prima.

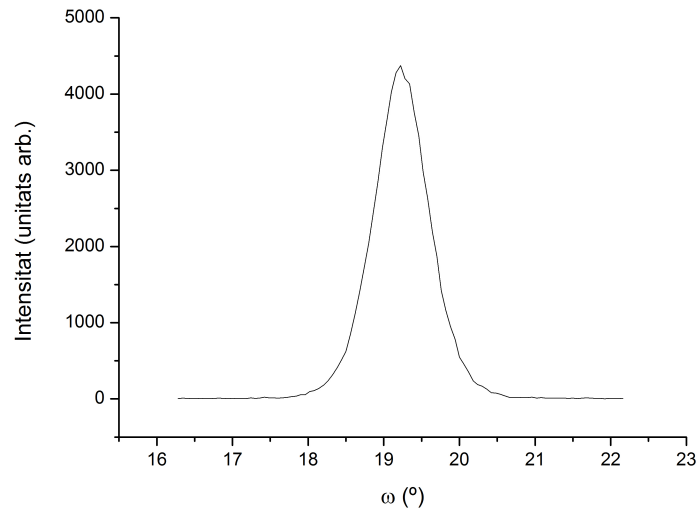


Figura 5.10: Escombratge en ω de la mostra de CdO de 20 nm sobre safir- r químicament pre-tractat per a un 2θ fixat al voltant del pic de difracció (002).

Un altre dels avantatges de l'alta resolució és la possibilitat de fer escombratges al voltant de l'angle ω , en el que comunament s'anomenen com *rocking curves*. A la Figura 5.10 hem representat la *rocking curve* corresponent a la difracció dels plans (002) del CdO per a la mostra de 20 nm, on s'ha determinat la FWHM $\beta_\omega = 0.77^\circ$. Per al cas de capes de CdO de l'ordre micromètric crescudes per MOCVD sobre safir- r ^[27], aquest valor es situa per baix dels 0.2° . Tot i això, la capa més prima crescuda al llarg del present treball presenta un valor comparable amb l'obtingut per a capes de CdO amb un gruix 10 vegades major crescudes per MBE sobre substrats de GaAs sobre una capa *buffer* de ZnS^[93]. Aquesta amplada en el pic de l'escombratge en ω ens dona informació del *tilt* de les capes. Tanmateix, cal tenir en compte tots els factors que contribueixen a l'eixamplament dels pics.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

Mesurant l'amplada a mitat altura del pic resultant de la *rocking curve* així com dels pics als difractogrames $2\theta - \omega$, per a varies reflexions en una mateixa mostra és possible avaluar la contribució a l'eixamplament de diversos tipus de defectes presents, mitjançant el mètode Williamson-Hall descrit al capítol 4.

Si a més, apliquem aquest mètode per a una sèrie de mostres, podem analitzar l'evolució d'algunes característiques estructurals de la mostra com la microdeformació o la longitud de coherència vertical. A la Taula 5.2 podem observar com la microdeformació mesurada a la capa més gruixuda és menor, a causa de la relaxació del paràmetre de xarxa al llarg del creixement de la capa sobre la mateixa estructura.

Gruix (nm)	Forma	L_v (nm)	ϵ (%)
1150	Capa	939.0	0.04
80		75.2	0.11
40		49.5	0.10
20		43.1	0.10
30	Illes	36.8	0.05
15		14.8	0.05

Taula 5.2: Càlculs de la mida del cristàl·lit en la longitud vertical (L_v) i la microdeformació (ϵ) de diferents mostres segons el mètode W-H.

En tots els casos, l'única direcció *out-plane* detectada amb HRXRD és la [001]. Aquest tret es veu reforçat en uns valors de la microdeformació suficientment baixos per a totes les mostres com per a mantenir la planària de la superfície a vista del SEM.

Els valors de la mida del cristall·lit en la direcció vertical evidencien, a més, un alt nivell d'alineament cristal·lí, tenint en compte la precisió del mètode quan tenim una única orientació que dona lloc a dos únics pics de difracció. Així mateix, a les mostres formades per estructures aïllades el valor de la microdeformació és més reduït, comparat amb la resta de mostres amb gruixos similars presumiblement degut als espais que aquestes presenten entre estructures, la qual cosa suposa un major grau de llibertat.

Per tal d'aprofundir més en les propietats de les capes, s'han dut a terme mesures tot variant l'angle polar χ entre 0 i 90° per a cada angle azimutal φ entre 0 i 360°, per tal de mesurar la semiesfera completa en allò que anomenem com figures de pols (apartat 4.1.4).

A la Figura 5.11 es mostren les figures de pols de la família de plans {220} del CdO i de la difracció de l'orientació "c", corresponent als plans (0006) del substrat de safir, per a la mostra de 20 nm de gruix. L'alta definició dels pols indica un baix grau de desorientació en la direcció paral·lela al substrat, és a dir, *in-plane*. És interessant destacar que també s'han efectuat aquest tipus de mesures en una mostra amb estructures aïllades, i les figures de pols obtingudes reproduïxen el mateix resultat. Aquest tret és especialment rellevant, ja que demostra que la formació de les capes de CdO segueix la mateixa direcció de creixement des de les etapes prèvies a la coalescència.

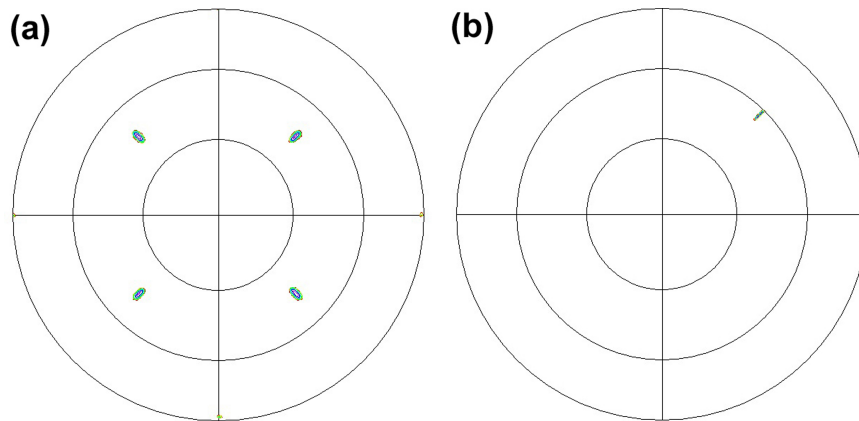


Figura 5.11: Figures de pols corresponents a les difraccions dels plans: (a) $\{220\}$ del CdO amb 2θ fixat a 55.26° i (b) (0006) del substrat de safir amb un 2θ fixat a 41.68° per a la mostra de 20 nm de gruix, seguint la definició de ψ i Φ de la Figura 4.5.

L'orientació *in-plane* de les capes respecte al substrat es pot determinar segons les posicions relatives dels seus pols. Així, podem determinar les relacions epitaxials *out-plane* i *in-plane* de les nostres capes a partir de les Figures 5.9 i 5.11. Utilitzant els eixos de la Figura 5.12, es poden expressar com:

$$\begin{aligned}
 (001)CdO &|| (01\bar{1}2)Al_2O_3 \\
 [100]CdO &|| [2\bar{1}\bar{1}0]Al_2O_3 \\
 [010]CdO &|| [01\bar{1}\bar{1}]Al_2O_3
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Una vegada conegudes aquestes relacions, podem calcular el desajust en els paràmetres de xarxa entre substrat i capa, més conegut com a *mismatch*, tal com s'ha detallat a l'apartat 3.3.

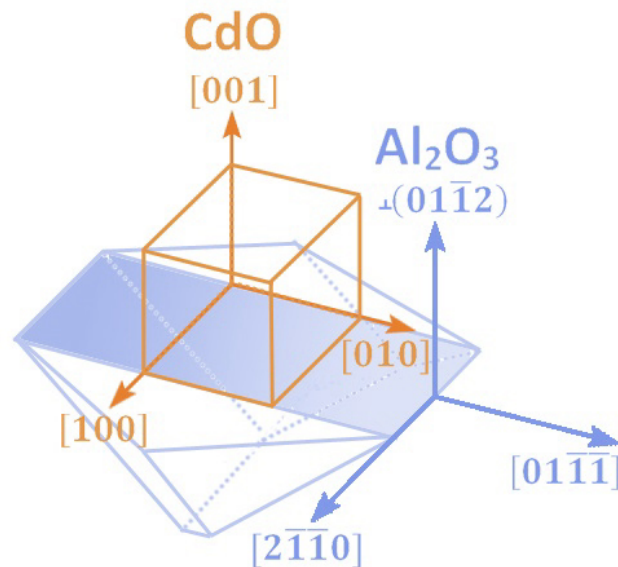


Figura 5.12: Representació esquemàtica de les relacions epitaxials mesurades a les capes de CdO sobre safir-*r*

Tenint en compte la disposició atòmica al llarg d'aquestes direccions a la interfase entre capa i substrat, podem considerar que tenim una cel·la unitària de CdO per cada dos espaiats dels plans $(2\bar{1}\bar{1}0)$ del safir al llarg de la direcció $[100]CdO \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]Al_2O_3$ i tres cel·les unitàries de CdO al llarg de cada pla “r” del safir al llarg de l'altra direcció *in-plane* $[010]CdO \parallel [01\bar{1}\bar{1}]Al_2O_3$, tal com es mostra esquemàticament a la Figura 5.12.

Tenint en compte els valors de les fitxes cristal·logràfiques (Apèndix B) i la periodicitat de les dues xarxes, els valors teòrics calculats per al *mismatch* serien de -1.3% al llarg de la direcció $[2\bar{1}\bar{1}0]$ del safir i de -8.4% al llarg de la $[01\bar{1}\bar{1}]$, ambdós de tipus tensional.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

Per tal de comprovar aquest comportament a les nostres capes de 20 nm, s'han efectuat mapes de l'espai recíproc en reflexions simètriques (Figura 5.13 a i c) i asimètriques a través de les dues direccions *in-plane* (Figura 5.13 b i d). Els eixos en tots els casos corresponen a les components adimensionals $q_{r\parallel} = \lambda/2 q_{\parallel}$ i $q_{r\perp} = \lambda/2 q_{\perp}$.

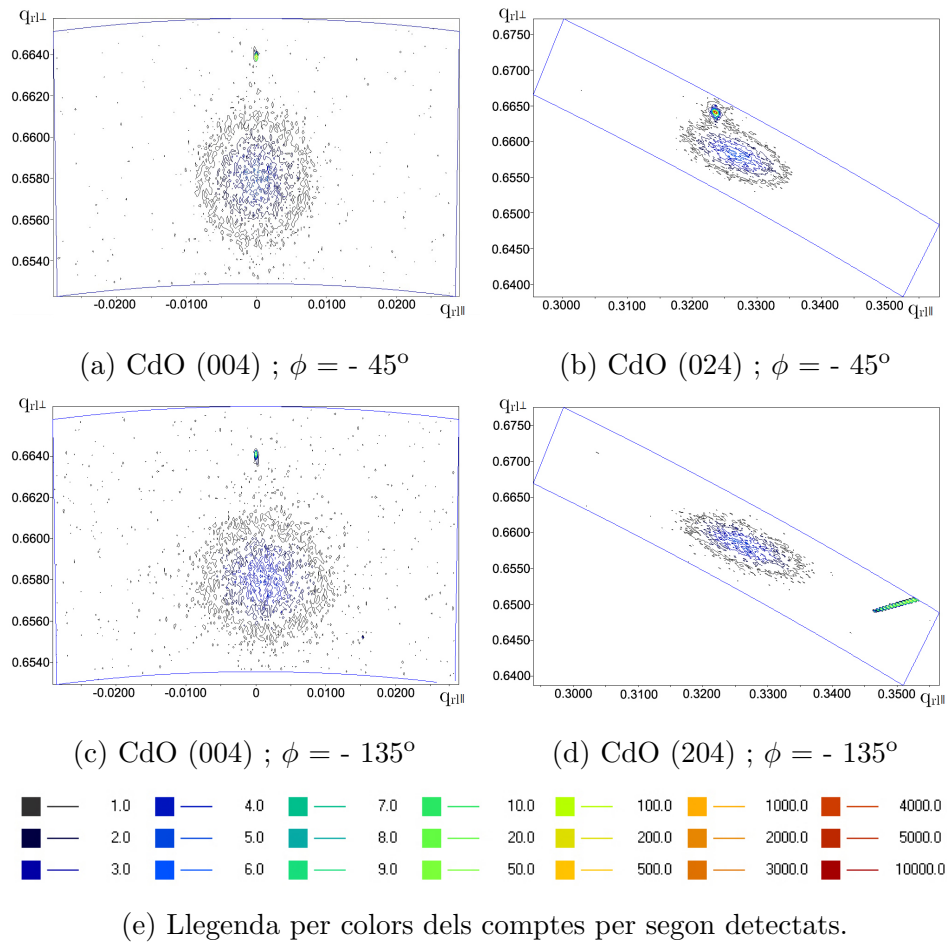


Figura 5.13: Mapes de l'espai recíproc per a la mostra de CdO de 20 nm, per a diferents plans cristal·logràfics i Φ segons la Figura 5.11.

5.1. CdO

ϕ (°)	h	k	l	q_{\parallel} (\AA^{-1})	q_{\perp} (\AA^{-1})
-135	0	0	4	0.00140	0.85413
-135	0	2	4	0.42401	0.85420
-45	0	0	4	0.00140	0.85413
-45	2	0	4	0.42437	0.85440

Taula 5.3: Coordenades de l'espai recíproc per als mapes de la Figura 5.13.

Tot i que la contribució del substrat apareix amb major intensitat tant per la seua qualitat cristal·lina com per la quantitat de matèria difractant, la difracció corresponent a la capa de CdO està clarament definida en tots els mapes de l'espai recíproc i es mostren a la Taula 5.3 els valors de les components del vector de l'espai recíproc q_{\parallel} i q_{\perp} corresponents.

A partir dels valors de la Taula 5.3 podem calcular el paràmetre de xarxa en les tres direccions espacials. Els valors de q_{\parallel} de les difraccions corresponents als plans (024) i (204) ens permeten calcular directament el paràmetre de xarxa en les dues direccions *in-plane*, mentre que per al paràmetre *out-plane* hem fet la mitjana per a tots els q_{\perp} . Aquests valors són exactament iguals per a les dues reflexions simètriques i lleugerament diferents per a les asimètriques.

Els resultats demostren que efectivament la xarxa de CdO està distorsionada en les tres direccions de l'espai, obtenint valors lleugerament diferents del paràmetre de xarxa segons cada direcció:

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

$$a_{CdO[100]} = (0.4713 \pm 0.0001) \text{ nm},$$

$$a_{CdO[010]} = (0.4717 \pm 0.0001) \text{ nm},$$

$$a_{CdO[001]} = (0.4683 \pm 0.0001) \text{ nm}.$$

L'estrés tensional derivat d'aquest creixement heteroepitaxial es tradueix en uns valors dels paràmetres *in-plane* lleugerament expandits, i per tant, un valor dels paràmetres *out-plane* més menut per tal de mantenir el volum total de la cel·la. Aquest efecte resulta més acusat en el cas de capes de 20 nm, que en capes amb gruixos de l'ordre micromètric, on els paràmetres de xarxa obtinguts segons les direccions *out-plane* i *in-plane* són més propers als valors completament relaxats^[28].

Tenint en compte aquests valors experimentals podem calcular el *mismatch* real a les nostres mostres. Aquest resulta ser de -1.0% al llarg de la direcció $[2\bar{1}\bar{1}0]$ del safir i de -8.0% al llarg de la $[01\bar{1}\bar{1}]$, lleugerament menors que els valors calculats anteriorment, a causa de l'acoblament experimental entre xarxes.

Recapitulant, pel que fa al creixement cristal·lí i la caracterització de les capes, en aquesta secció hem demostrat una reducció del gruix de les capes de CdO crescudes amb la tècnica MOCVD fins als 20 nm, tot mantenint una bona qualitat morfològica i estructural. Aquest resultat representa la reducció en un factor 5 respecte de les capes reportades a la bibliografia fins al moment per a qualsevol de les tècniques, tal com s'ha comentat anteriorment.

5.1.6 Resultats addicionals

La col·laboració que el grup d'investigació manté amb la Universitat Politècnica de Madrid, ha donat lloc a una publicació a la revista *Applied Surface Science*^[94] en què a banda dels resultats precedents, s'ha inclòs l'estudi de les propietats elèctriques d'aquestes mostres, que permet avaluar el seu potencial.

Les mostres estudiades presenten una alta transparència per sota del seu *bandgap*. El valor del qual s'ha calculat a partir dels espectres d'absorció i s'estima al voltant dels 2.4-2.5 eV per a totes les mostres, independentment del seu gruix. Aquests valors estan per dalt del *bandgap* Γ - Γ esperat a causa de l'efecte Burstein-Moss^{[95],[96]}.

La concentració d'electrons a les mostres s'han calculat a partir de mesures d'efecte Hall en configuració Van der Pauw, donant lloc a valors en l'interval $1 - 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La mobilitat d'aquestes capes roman en un rang de $20 - 24 \text{ cm}^2 / V \text{ s}$, donant lloc a valors de resistivitat entre $5 - 22 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

Aquests resultats fan palesa la potencialitat d'aquestes capes com a òxids conductors transparents i a més, demostren que les seues propietats optoelectròniques no es veuen minvades pel fet de reduir el seu gruix.

5.2 ZnO

A la secció anterior s'ha demostrat la possibilitat d'obtenció de capes primes d'òxid de cadmi de bona qualitat cristal·lina sobre safir-*r*. De manera anàloga, en aquesta secció explorarem les capacitats de la tècnica MOCVD sota les nostres condicions experimentals per tal d'obtenir ZnO prim i de bona qualitat. Tenint present el posterior estudi del ternari, i com que la incompatibilitat d'estructures cristal·lines dels dos binaris ja resulta una dificultat afegida, tractarem d'optimitzar el creixement d'òxid de zinc sobre el mateix tipus de substrats emprats per al CdO, de manera que puguem establir en quines condicions, dins d'un marc global, serà possible l'estudi de l'aliatge.

5.2.1 Orientació en funció de la temperatura

L'estructura hexagonal del ZnO fa que aquest material pugui ser crescut en orientacions especialment diferents, segons les condicions de creixement. D'entre les diferents opcions que se'ns obrin, posem el nostre interès en l'orientació *out-plane* no-polar “*a*” del ZnO per la possibilitat de créixer capes planes sobre substrats de safir-*r*, tal com hem comentat al capítol 2.

El creixement del ZnO-*a* sobre safir-*r* ha estat reportat a la bibliografia emprant MOCVD^{[35],[36]} i alguns d'aquests treballs apunten a diferències en l'orientació de les capes amb la temperatura de creixement^{[97],[98]}. Així, l'optimització del creixement de les capes en funció de la temperatura serà clau per a l'obtenció d'un ZnO no-polar i de bona qualitat cristal·lina.

Condicions experimentals	
Gas de transport	N_2
T_{SP}	[277 - 427] °C
Temps de creixement	10 min
Flux de TBA	71.76 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DEZn	14.23 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Substrat	safir- <i>r</i>

Taula 5.4: Resum de les condicions de partida per al creixement de ZnO.

En aqueix sentit hem proposat una sèrie de creixements de capes de ZnO segons les condicions detallades a la Taula 5.4. De la mateixa manera que per al CdO i per raons de compatibilitat a l'hora de l'optimització dels ternaris derivats, el N_2 serà també el gas d'arrossegament en els nostres experiments amb ZnO. Els fluxos d'ambdós precursors són tals que la ràtio VI/II entre ells és ≈ 5 .

El temps de creixement s'ha fixat a 10 minuts, per tal d'assegurar capes relativament primes, per analogia amb el CdO. I finalment, el rang de temperatures escollit per a dur a terme aquest estudi ha estat entre 277 °C i 427 °C, amb un interval de 15 °C entre cada creixement.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

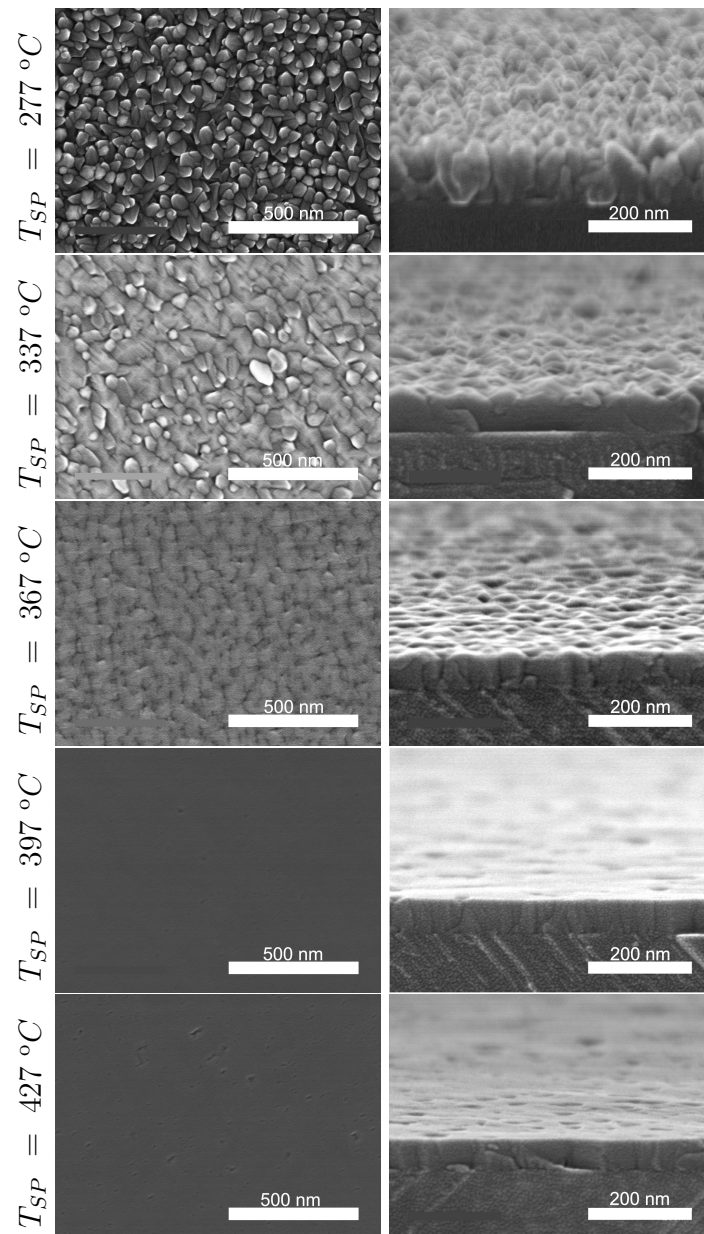


Figura 5.14: Imatges SEM de la superfície (esquerra) i secció transversal de la capa lleugerament inclinada (dreta) de mostres de ZnO a diferents temperatures de creixement.

A la Figura 5.14 mostrem imatges SEM obtingudes per a algunes de les mostres que conformen la sèrie en temperatures. Les diferències a mesura que la temperatura augmenta són notables. A les temperatures més baixes és evident una morfologia punxeguda que apunta a un creixement de tipus columnar. A les temperatures intermèdies aquestes estructures columnars perden protagonisme i la morfologia superior va aplanant-se, presumiblement degut a un creixement lateral incipient. A la mostra amb $T_{SP} = 397$ °C es pot considerar una morfologia pràcticament plana, mentre que per a la mostra amb $T_{SP} = 427$ °C, la superfície es veu degradada amb la presència de forats que poden estar associats al règim d'altres temperatures^{[56],[99],[100]} (secció 3.1).

Si parem atenció a les imatges en secció transversal d'aquesta sèrie, detectem un canvi considerable en la distribució del ZnO sobre el substrat. Mentre que per a les temperatures més baixes tenim estructures allargades i irregulars que superen els 100 nm, per a les temperatures més altes els gruixos ronden els 60 nm. Açò és degut al diferent ordenament del ZnO sobre el safir-*r* amb el canvi de temperatura, passant d'estructures columnars més altes -però amb forats entre elles- a estructures completament compactes, i per tant amb una altura homogènia. Aquest canvi de mode de creixement 3D a 2D amb l'increment de la temperatura és semblant al reportat per Ogata *et al.*^[101] en estructures de ZnO de 0.5 a 1 μm sobre safir-*c*.

Una vegada més, per tal de poder completar l'estudi morfològic, plantejarem l'anàlisi estructural de la sèrie de mostres. A la Figura 5.15 es mostren en forma de cascada els escombratges per a les diferents temperatures de creixement obtinguts amb el difractòmetre convencional.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

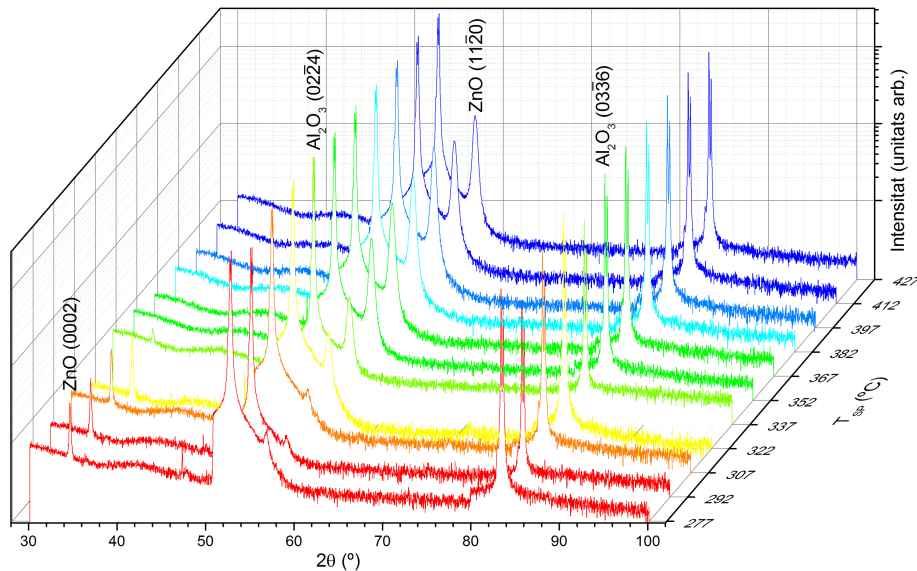


Figura 5.15: Escombratges 2θ - ω de les capes de ZnO per a diferents temperatures de creixement.

Els pics més intensos (situats a $\approx 52.5^\circ$ i $\approx 83.2^\circ$) són els corresponents a les difraccions del safir-*r*. Per a les temperatures més baixes, podem identificar un pic al voltant dels $\approx 34.4^\circ$, associat a la difracció dels plans “*c*” (0002) del ZnO que desapareix a temperatures de consigna per dalt dels 352°C .

Finalment, en tots els espectres es pot identificar un pic als $\approx 56.6^\circ$, que va prenent rellevància a mesura que augmenta la temperatura. Es tracta del pic de difracció corresponent als plans (11 $\bar{2}$ 0) de la capa, és a dir ZnO-*a*. Llevat de les minúscules difraccions degudes a la radiació K_β romanent del Cu, no ha sigut detectat cap pic addicional en cap dels espectres.

Aquest canvi d'orientació amb la temperatura de creixement ha estat estudiat prèviament per Nicolay *et al.* emprant MOCVD a baixa pressió, i es pot explicar a partir de la mobilitat superficial dels àtoms que formen la capa^[102].

De la combinació dels resultats anteriors, es pot inferir que la temperatura adequada per al creixement de ZnO pla sobre safir-*r* estarà al voltant dels $T_{SP} \approx 397$ °C, per la seua qualitat morfològica i estructural. Sent aquesta temperatura la que proporciona un major grau de planària a la superfície, de totes les mostres analitzades a la sèrie anterior, a més de presentar una única orientació *out-plane* no-polar determinada a partir de la difracció dels plans $(11\bar{2}0)$.

Tot i això, cal tenir en compte que aquest valor queda relativament allunyat de la temperatura en la qual obtenim CdO d'alta qualitat. Pensant en el futur aliatge ternari, per raons de compatibilitat tèrmica entre els dos binaris, serà especialment interessant la zona més baixa del rang de temperatures en què únicament s'obté aquesta orientació no-polar del ZnO, això és, a partir d'una temperatura de consigna $T_{SP} = 352$ °C.

Una vegada assajada la influència de la temperatura en tot aquest rang, ens plantegem una reducció del gruix d'aquestes capes de manera anàloga al detallat en la secció 5.1 per al CdO. Així, l'estudi del procés de formació de les capes de ZnO serà clau en l'elecció de l'estratègia a seguir.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

5.2.2 Formació de les capes

Per tal d'analitzar el procés de creixement de les capes de ZnO, hem plantejat una sèrie de mostres en funció del temps, dins d'un rang on el que tenim són encara formacions aïllades del binari. Anàlogament al que hem vist per al CdO trobem que, per al cas del ZnO per MOCVD sota les nostres condicions, el creixement té lloc a partir d'un cert nombre de partícules que van augmentant la seua mida a mesura que s'incrementa el temps de creixement, mentre que la densitat d'aquests punts de nucleació es manté constant en el temps.

Mostra	T_{SP} (°C)	$t_{creixement}$ (s)	L (nm)
ZO806	352	19	13.2 ± 0.8
ZO804		38	22 ± 5
ZO803		75	41 ± 17
ZO802		150	60 ± 30
ZO807	382	38	24 ± 8

Taula 5.5: Longitud mitjana en les direccions *in-plane* (L) del gra del ZnO segons les condicions experimentals.

A la Taula 5.5 es mostren els valors de la mida d'aquestes partícules, mesurats a partir de les imatges SEM en visió superficial. A causa de l'acusat efecte de deriva de la imatge en tall transversal per a aquest tipus de mostres, tan sols podem fer una avaluació de la mida en les direccions paral·leles a la superfície del substrat, i.e. *in-plane*.

Aquests valors són el resultat d'una mitjana de diferents grans representatius en la mostra i la corresponent desviació estàndard. A mesura que aquestes partícules augmenten de mida els valors són més dispersos, especialment per al cas de major temps de creixement on la frontera entre un gra i el seu veí ja no és tan clara.

Un experiment addicional (ZO807 a la Taula 5.5) amb un augment de 30 °C i la resta de condicions fixades, ens ha permès confirmar que l'engrandiment dels grans inicials és independent de la temperatura de creixement en el rang considerat. Així, haurem d'avaluar la influència d'altres paràmetres per tal d'afavorir el creixement lateral.

5.2.3 Reducció del gruix

Centrant-nos en el propòsit de reduir el gruix de les capes de ZnO-*a* sobre safir-*r*, tot tractant de mantenir la qualitat estructural de les mateixes en aquesta orientació no polar, és moment de reprendre el creixement sobre els substrats amb un atac químic previ (tal com s'ha descrit a l'apartat 5.1.4). Com ja hem vist a l'apartat 5.1.4, l'ús d'aquests substrats afavoreix la densitat de punts de nucleació de ZnO en els primers instants i per tant, és una estratègia addicional a emprar quan es tracta d'aconseguir capes més primes.

Un altre dels paràmetres importants a variar té a veure amb les condicions de flux dels materials precursors. Per tal d'aconseguir una reducció considerable de flux, hem canviat els MFC amb un fons d'escala de 100 sccm (Taula 3.2) per altres de 10 sccm. En aquestes noves condicions i per tal de mantenir la relació VI/II, el flux del TBA ha estat fixat al PSP mínim (5%).

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

Com ja hem vist a l'apartat 5.2.1 la temperatura adequada per al creixement s'ha determinat al voltant dels $T_{SP} \approx 397$ °C, a partir d'un escombratge amb un pas de 15 °C. No obstant això i com que en aquest apartat centrem la nostra atenció en l'obtenció capes més primes però que conserven la qualitat morfològica i estructural, s'imposa una optimització més precisa d'aquesta temperatura adaptada a les noves condicions experimentals.

Per a tal fi, s'ha realitzat una sèrie de creixements sota totes aquestes noves condicions, que arrepleguem a la Taula 5.6, on el temps de creixement ha estat fixat fent una basta estimació per tal d'aconseguir capes amb la mitat de grossor que les de l'apartat 5.2.1, és a dir, uns 30 nm.

Condicions experimentals	
Gas de transport	N_2
T_{SP}	[397-412] °C
Temps de creixement	25 min
Flux de TBA	14.35 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DEZn	2.85 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Substrat	safir- <i>r</i> amb atac químic previ

Taula 5.6: Condicions per al creixement de ZnO de gruix nanomètric.

5.2. ZnO

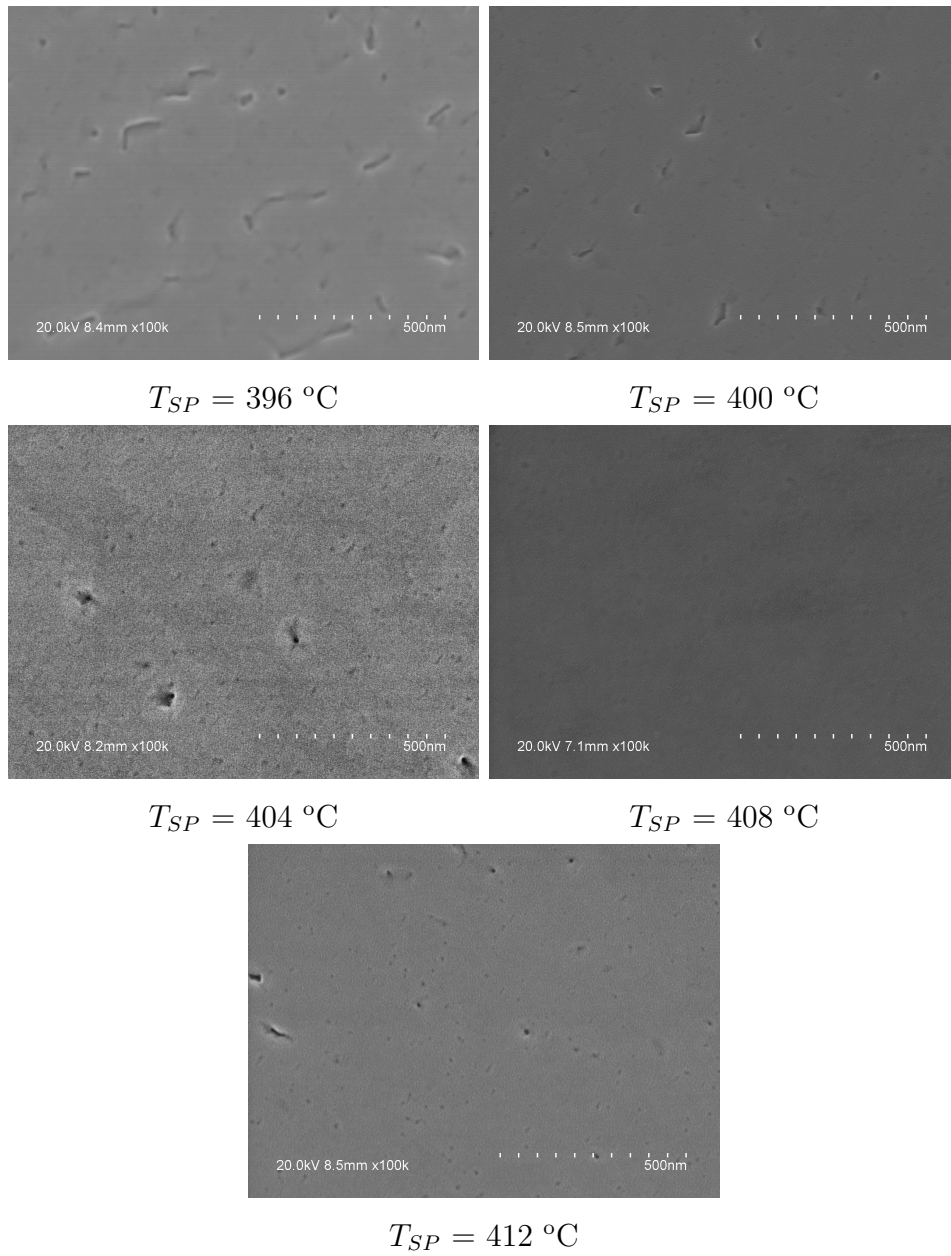


Figura 5.16: Imatges de SEM en visió superficial per a mostres de ZnO de 45 nm obtingudes a diferents temperatures de creixement.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A la Figura 5.16 mostrem les imatges en visió superficial de les mostres resultants d'aquest escombratge, ja que és justament en aquesta morfologia superficial on rauen les diferències entre elles. Sota aquestes condicions i després d'una optimització més acurada en temperatura, trobem un màxim de planària a $T_{SP} = 408$ °C, en ser mínima la presència de defectes morfològics, que són molt més evidents a mesura que ens allunyem d'aquest valor.

Pel que fa a la mida de les capes en secció transversal, totes elles presenten un gruix d'uns 45 nm en aquest rang de temperatures. Aquest fet evidencia de nou que estem treballant dins del règim limitat pels processos difusius, on la velocitat de creixement tot i que es veu afectada per la concentració de material precursor, no és gairebé sensible a les variacions en temperatura.

Una vegada fixades les condicions de flux i optimitzada la temperatura de creixement, fem un escombratge en temps de creixement per tal de determinar el llinar de gruix mínim del ZnO.

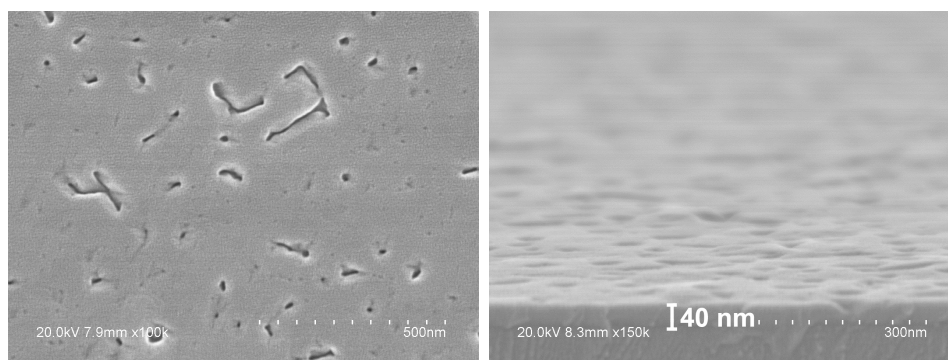


Figura 5.17: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de ZnO amb 20 minuts i $T_{SP} = 408$ °C.

5.2. ZnO

A la Figura 5.17 mostrem les imatges SEM per a un temps de creixement de 20 minuts, on podem observar el que sembla una capa en les etapes finals del procés de coalescència amb un gruix que ronda els 40 nm. Per comparació, mostrem a la Figura 5.18 la mostra òptima de la sèrie anterior on el temps de creixement era de 25 minuts i la capa ja és completament compacta.

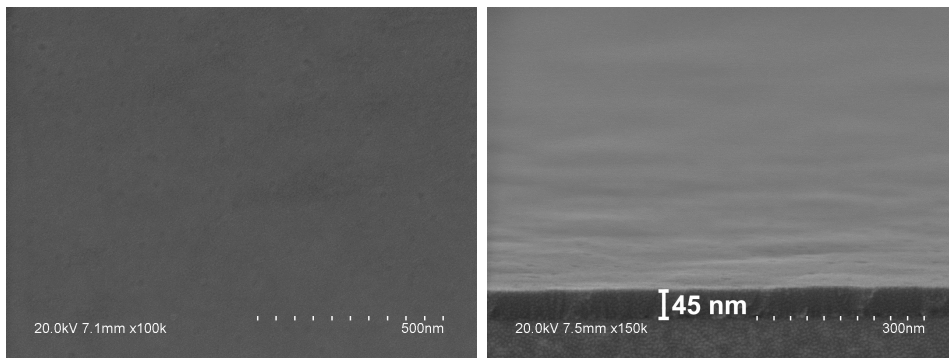


Figura 5.18: Imatges, superficial i transversal, de la mostra resultant del creixement de ZnO segons les condicions de la Taula 5.6 amb $T_{SP} = 408$ °C.

Del resultat d'aquest escombratge podem fixar una fita inferior en el gruix del ZnO pla i compacte crescut sota les nostres condicions en 45 nm (Figura 5.18). Aquest tret pot tindre el seu origen en el desajust entre els paràmetres de xarxa de la capa i el substrat, que per al cas del ZnO amb el safir-*r* és substancialment major en una de les orientacions *in-plane*^{[103],[104]}.

En aquest punt i tenint en compte que no podem disminuir el flux dels precursors, encetem altres vies d'actuació que pogueren contribuir a una reducció addicional del gruix.

5.2.4 Altres possibilitats per a l'obtenció de capes nanomètriques

Altres estratègies d'actuació han estat emprades a la bibliografia per tal de millorar la qualitat cristal·lina i que en certa mesura estan relacionades amb la compacitat de les capes.

Tenint en compte aqueix context, nosaltres hem abordat dos camins diferents, realitzant alguns experiments temptatius per tal d'avaluar la possible correlació entre els resultats aconseguits per a capes de ZnO de l'ordre micromètric amb les nostres capes nanomètriques.

El primer d'ells té a veure en el mateix mecanisme de creixement, proposant el creixement en dues etapes, mentre que el segon es tracta d'un tractament post-creixement que podria afavorir la coalescència de les estructures aïllades una vegada crescudes.

Creixement en dos passos

Com ja hem avançat, plantegem actuar sobre el mateix procés de creixement de manera que aquest s'efectue en dues etapes. A la primera etapa buscarem aquelles condicions que proporcionen una major densitat de partícules de ZnO sobre el substrat, de manera que aquestes actuen com a punts de nucleació per a l'etapa subsegüent. En aquesta segona fase del creixement tractarem d'afavorir el creixement lateral, tot buscant la total compacitat de les capes a un gruix substancialment més menut.

Per a això, variarem la temperatura i la ràtio VI/II, dos paràmetres que Briot^[88] considera claus per a la coalescència en la seua teoria

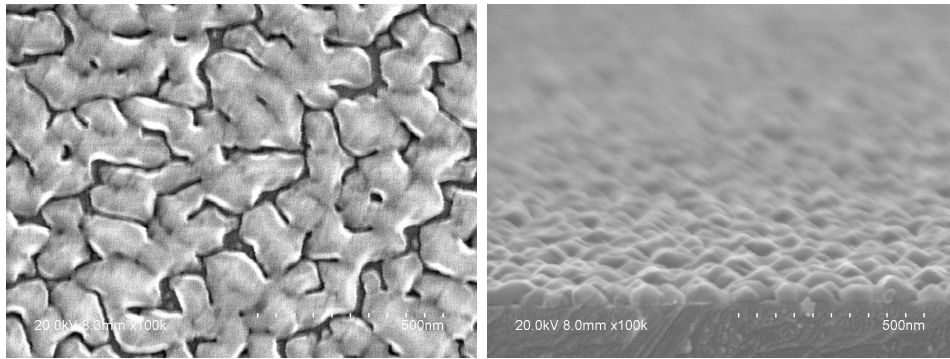
general del creixement de capes de GaN. Així, el primer pas constarà del creixement durant un temps curt a una temperatura més baixa per tal d'afavorir la densitat de punts de nucleació mentre que al segon mantindrem com a temperatura alta $T_{SP} = 397$ °C, ja que aquesta ens proporciona les capes que compleixen els nostres requisits estructurals.

Per al primer pas de creixement hem escollit una temperatura $T_{SP} = 352$ °C. En finalitzar aquest pas, hem sotmés el reactor a un flux net de N_2 sense precursor. Seguidament hem augmentat la potència fins a arribar a la nova temperatura 45 °C per sobre i l'hem deixat estabilitzar abans del segon pas de creixement. Així mateix, hem plantejat tres experiments amb diferents variacions de la ràtio VI/II en els dos passos, per tal d'avaluar la possible influència que aquest paràmetre puga tindre, tal com es detalla a la Taula 5.7, tot utilitzant els substrats de safir-*r* amb l'atac químic previ.

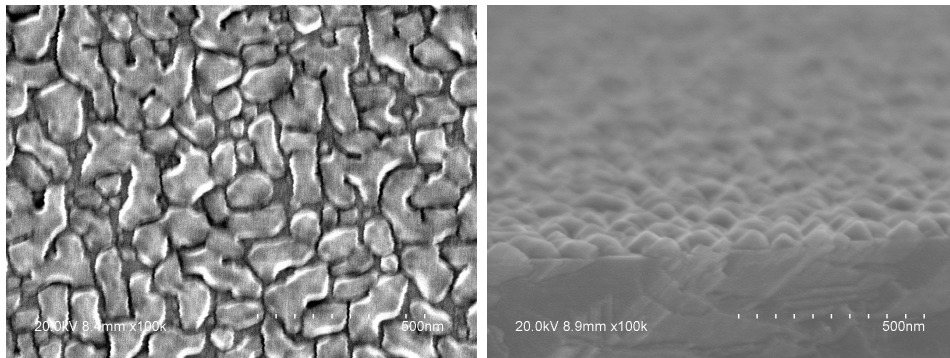
Mostra	1 ^r pas			2 ⁿ pas		
	$t_{creixement}$ (s)	T_{SP} (°C)	ràtio VI/II	$t_{creixement}$ (s)	T_{SP} (°C)	ràtio VI/II
ZO1089	30	352	5	600	397	5
ZO1090			5			10
ZO1098			10			5

Taula 5.7: Condicions de creixement de diferents mostres de ZnO sobre safir-*r* en dos passos.

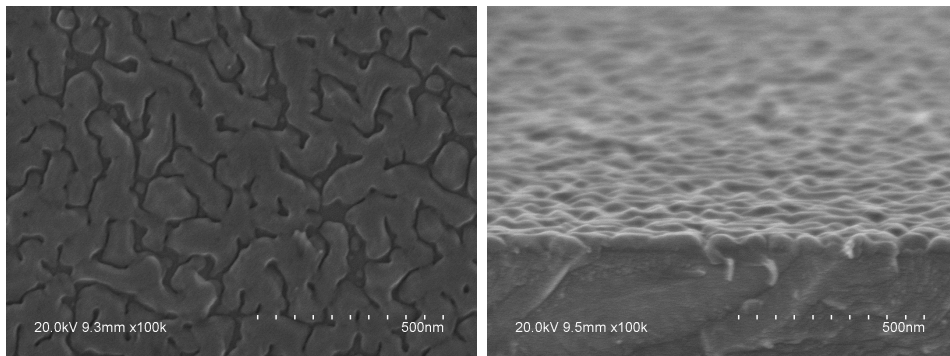
Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn



ZO1089



ZO1090



ZO1098

Figura 5.19: Imatges SEM de diferents mostres resultat del creixement de ZnO en dos passos.

Mostrem a la Figura 5.19 les imatges SEM d'aquesta terna de mostres. Els dos primers experiments on $VI/II_{1r\ pas} \leq VI/II_{2n\ pas}$, mostren una secció transversal que apunta a un creixement majoritàriament vertical. En canvi, per a la tercera mostra on $VI/II_{1r\ pas} > VI/II_{2n\ pas}$ trobem una secció transversal més compacta.

Si bé sembla que aquesta reducció de DEZn en el primer pas afavoreix la densitat de punts de nucleació, en cap cas ha arribat a coalir la capa en el segon pas, arribant en tots els casos a valors molt propers al llindar establert en 45 nm.

De tots els experiments es desprèn que per a allò que ens ateny, el fet de dividir el creixement en dues etapes de la manera detallada a la Taula 5.7 ha anat en detriment de la morfologia plana. Aquest fet es pot associar al caràcter heteroepitaxial del nostre creixement, que cobra especial importància quan ens centrem en gruixos per sota dels 50 nm.

Tractament tèrmic

Si bé amb el creixement en dos passos tractàvem d'afavorir el creixement lateral per a obtenir capes primes, en aquesta ocasió proposem un tractament tèrmic post-creixement per tal d'aconseguir incrementar el grau de coalescència de les capes ja crescudes.

Aquest tipus de tractaments han sigut proposats per altres autors per tal d'incrementar suficientment l'energia tèrmica dels àtoms a la superfície de la capa buscant la re-organització d'aquests formant superfícies més ordenades.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

Ogata *et al.*^[105] exposen al seu treball una millora en la morfologia de les capes de ZnO de 250 nm crescudes per MBE sobre safir després d'un tractament tèrmic a 1000 °C.

En el nostre cas, el procediment adicional tindrà lloc una vegada acabat el pas de creixement pròpiament dit al reactor, justament després dels 5 minuts habituals de purga amb N_2 mantenint la temperatura de creixement i serà previ al refredament, mantenint així l'energia de les partícules que formen la capa.

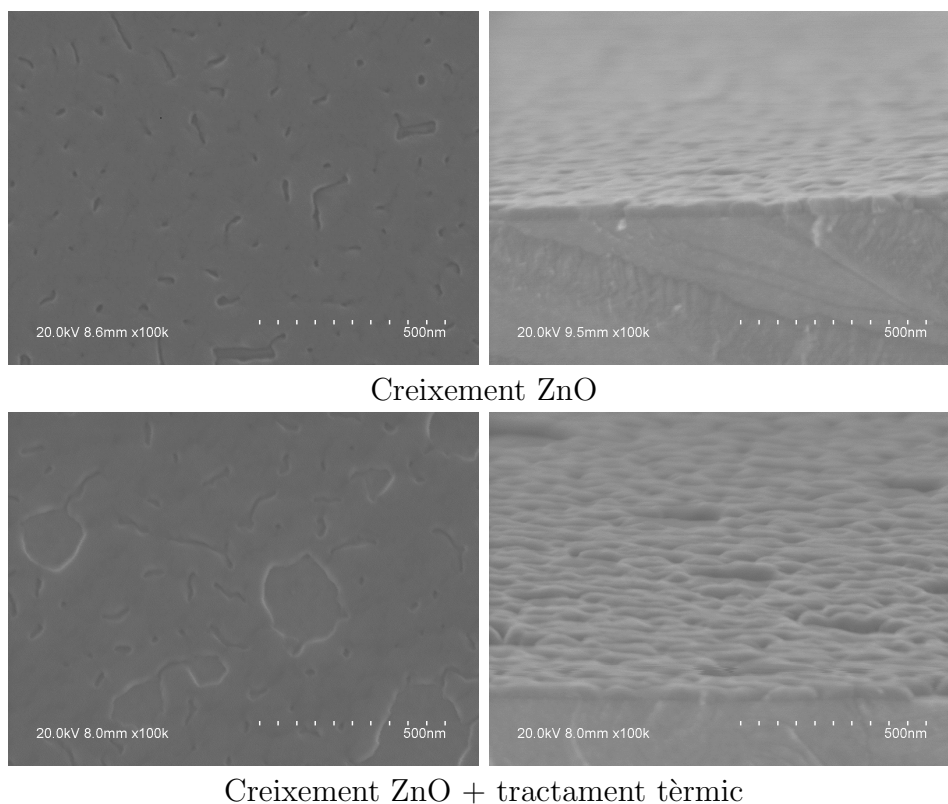


Figura 5.20: Imatges SEM comparatives del creixement de ZnO sense (dalt) i amb (baix) tractament tèrmic.

Per tal de comparar l'efecte d'aquest tractament, a la Figura 5.20 mostrem un creixement de ZnO per sota del llinar de temps que proporciona una capa plana (dalt) i un creixement en les mateixes condicions però amb el pas addicional del tractament tèrmic com ja hem comentat (baix).

A la imatge superficial de la capa després del tractament tèrmic seguim observant la presència dels forats típics de les mostres crescudes a un temps inferior al de total coalescència. Aquest tret implica que aquest tractament no estimula la reordenació de les estructures de ZnO, tot i haver incrementat la temperatura en 78 °C.

A més a més, també podem advertir certes formes pseudo-circulars amb diàmetres de l'ordre de la centena de nanòmetres que esborronen la superfície i que analitzades conjuntament amb les imatges de secció transversal, apunten a una degradació de la superfície en forma de forats molt possiblement deguts a una certa evaporació de la capa crescuda.

Aquest fenomen encaixaria amb el comportament de la sèrie de creixements de ZnO per a diferents temperatures del substrat, en el rang més elevat. I esdevé una limitació en l'explotació d'aquesta via d'actuació. Si bé es podrien contemplar tractaments tèrmics fora del mateix equip MOCVD, amb atmosferes estàtiques de pressió controlada com per exemple els recuits tèrmics ràpids (RTA, acrònim de l'anglès *rapid thermal annealing*), deixem aquesta possibilitat fora de l'estudi actual.

5.2.5 Qualitat estructural

Amb l'objectiu d'avaluar la qualitat estructural de les mostres més primes aconseguides, analitzem aquestes al difractòmetre d'alta resolució.

Per tal de centrar-nos en l'anàlisi del ZnO, ha resultat necessària una optimització al voltant del pic de la capa. Així, la difracció corresponent al safir-*r* s'observa de gairó perquè els plans del ZnO no són perfectament paral·lels als del substrat. Aquest desajust angular ha estat reportat anteriorment per a capes de ZnO sobre safir-*r* i fixat al voltant dels 0.3° ^[106] independentment del seu gruix^[59].

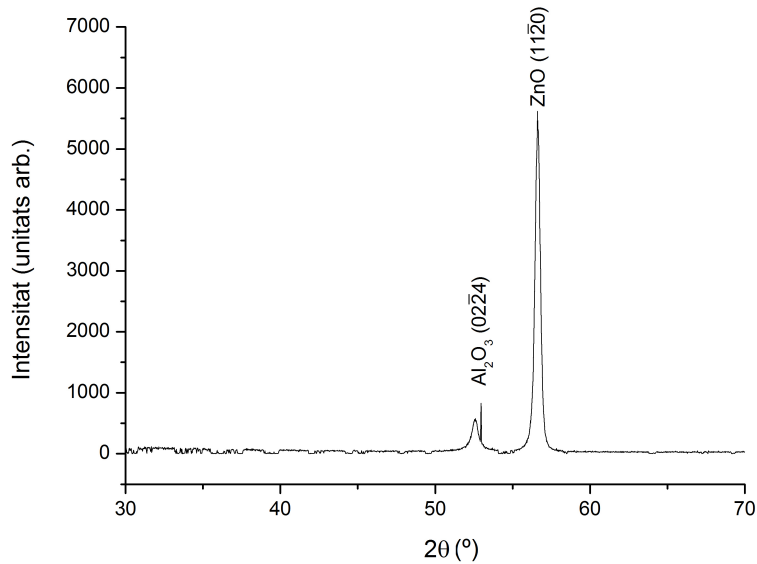


Figura 5.21: Difractograma 2θ - ω de la mostra de ZnO de 45 nm sobre safir-*r* pretractat.

Al difractograma de la Figura 5.21, corresponent a la mostra de ZnO de 45 nm, es poden identificar dos pics, el primer corresponent a la difracció de l'orientació *out-plane* del substrat i a un major angle ($2\theta = 56.6^\circ$) trobem clarament definit el pic corresponent a la direcció "a" del ZnO. Amb l'elecció del rang $2\theta-\omega$ de 30 a 70° , estava contemplada la possibilitat que la capa presentara qualsevol de les difraccions típiques del ZnO. Tanmateix, la resta del difractograma està completament neta.

Aquest tret és independent del gruix a totes les capes analitzades i per tant, podem concloure que el ZnO crescut en les condicions actuals manté una única orientació *out-plane*, l'orientació no-polar ($11\bar{2}0$), fins i tot per a gruixos tan prims com 45 nm.

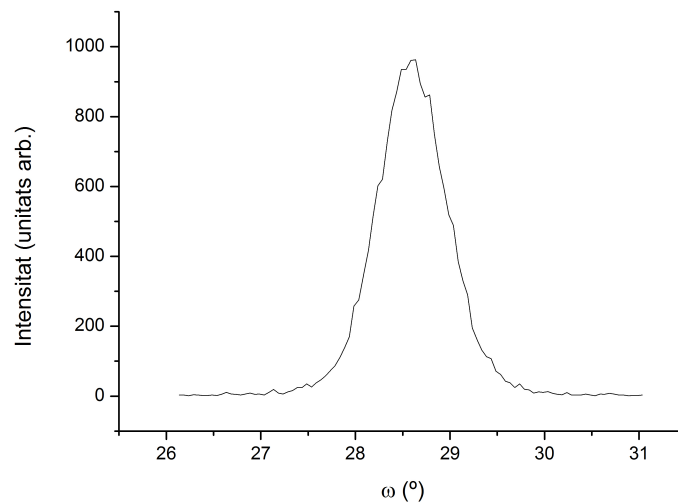


Figura 5.22: Escanament en ω de la mostra de ZnO de 45 nm sobre safir-*r* pretractat per a un 2θ fixat al voltant del pic de difracció corresponent als plans ($11\bar{2}0$).

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A la Figura 5.22 es mostra la *rocking curve* corresponent a la difracció dels plans $(11\bar{2}0)$ del ZnO a la mostra de 45 nm amb una FWHM $\beta_\omega = 0.86^\circ$, del mateix ordre que l'obtinguda per a la capa de 20 nm de CdO a l'apartat 5.1.5.

Coneguda l'orientació *out-plane*, aprofundim en la caracterització d'aquestes capes per tal d'estudiar el seu caràcter epitaxial. En aqueix sentit, s'ha dut a terme una figura de pols per a la capa de ZnO amb 45 nm de gruix.

A la Figura 5.23a es mostra una figura de pols que conté tota la informació necessària per a la determinació de l'orientació *in-plane*. Per a un 2θ fixat al voltant dels 56.6° apareixen els tres pols de la família de plans $\{11\bar{2}0\}$ del ZnO ($\Psi=0^\circ$ i $\Psi=60^\circ$) corresponents a les tres arestes de l'hexàgon.

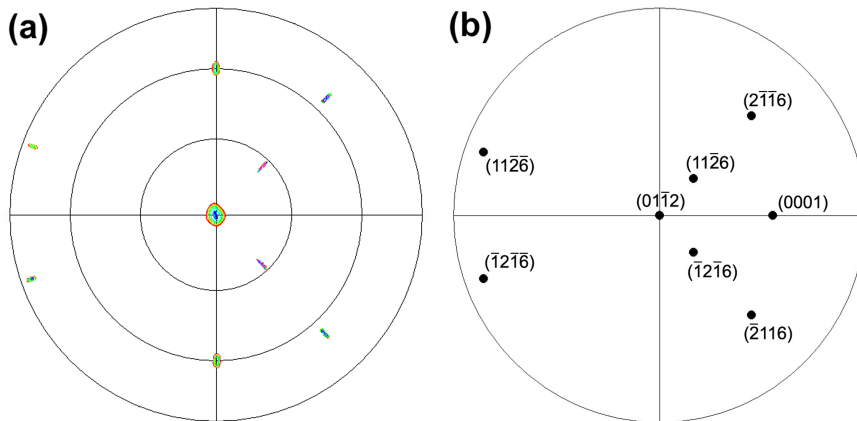


Figura 5.23: Figures de pols obtingudes (a) de la mesura experimental amb 2θ fixat a 56.6° i (b) de la simulació geomètrica per al safir-*r*, seguint la definició de ψ i Φ de la Figura 4.5.

Adicionalment apareixen sis pols més que es poden associar a la família de plans $\{11\bar{2}6\}$ del safir, ja que aquestos presenten una difracció en un angle 2θ proper. Com que la seua interpretació geomètrica no és trivial, es mostra a la Figura 5.23b el resultat de la simulació amb el programa comercial *CaRIne* que confirma aquesta indexació, on a més hem afegit els pols corresponents a la direcció *out-plane* ($\Psi=0^\circ$) i al pla basal (0001).

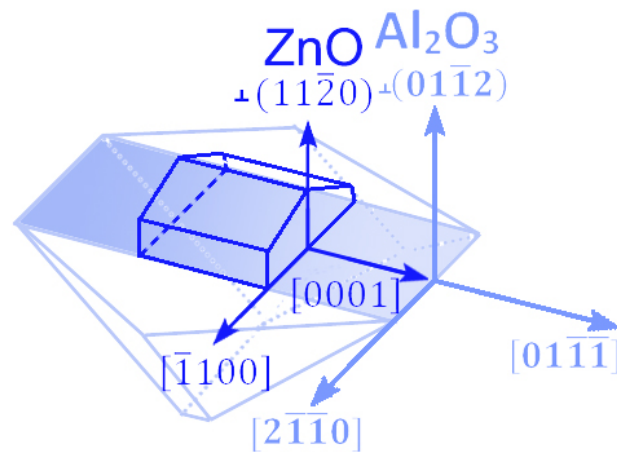


Figura 5.24: Representació esquemàtica de les relacions epitaxials mesurades a les capes de ZnO sobre safir-*r*

Per comparació de la posició relativa dels pols corresponents a la família $\{11\bar{2}0\}$ del ZnO i $\{11\bar{2}6\}$ del safir, es dedueix que la projecció de l'eix "c" del substrat està alineada amb l'eix "c" de la capa. D'aquesta manera, amb l'escombratge *out-plane* i una única figura de pols queden determinades les relacions epitaxials:

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

$$\begin{aligned}
 (11\bar{2}0)ZnO \parallel (01\bar{1}2)Al_2O_3 \\
 [\bar{1}100]ZnO \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]Al_2O_3 \\
 [0001]ZnO \parallel [01\bar{1}\bar{1}]Al_2O_3
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

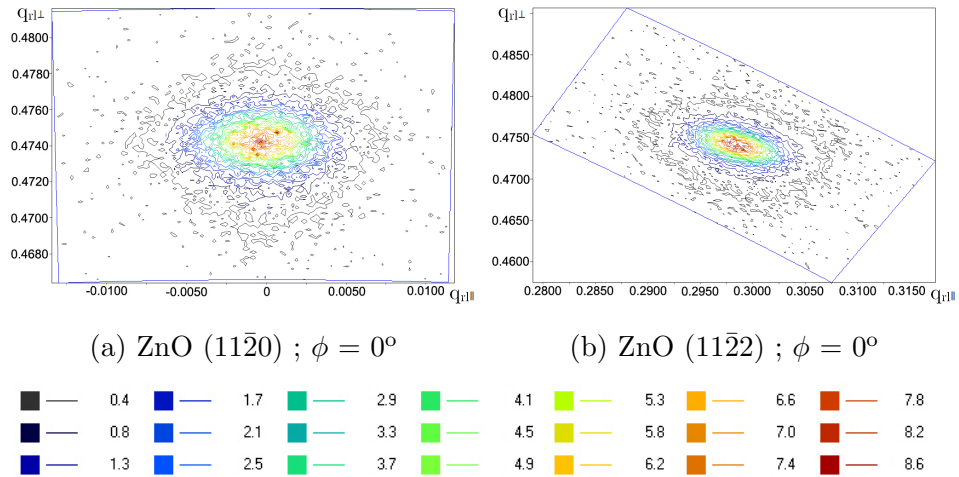
Tenint en compte els valors de les fitxes cristal·logràfiques (Apèndix B) i la periodicitat de les dues xarxes (tal com es mostra a la Figura 5.24), els valors teòrics calculats per al *mismatch* serien de 18.2% al llarg de la direcció $[2\bar{1}\bar{1}0]$ del safir i d'1.5% al llarg de la $[01\bar{1}\bar{1}]$, ambdós de tipus compressiu.

Per tal d'avaluar en quina mesura afecta aquest desajust a la capa, s'han efectuat mapes de l'espai recíproc per a la reflexió simètrica (Figura 5.25 a) i asimètriques (Figura 5.25 b i c) i es mostren a la Taula 5.8 les coordenades q_{\parallel} i q_{\perp} del vector recíproc.

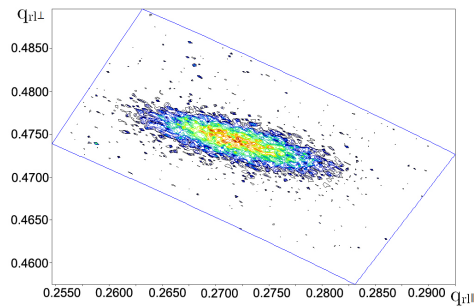
ϕ (°)	h	k	l	q_{\parallel} (\AA^{-1})	q_{\perp} (\AA^{-1})
0	1	1	0	0.00000	0.61568
0	1	1	2	0.38786	0.61568
90	2	0	0	0.35288	0.61552

Taula 5.8: Coordenades de l'espai recíproc per als mapes de la Figura 5.25.

5.2. ZnO



Llegenda per colors dels comptes per segon detectats.



Llegenda per colors dels comptes per segon detectats.

Figura 5.25: Mapes de l'espai recíproc per a la mostra de ZnO de 45 nm, per a diferents plans cristal·logràfics i Φ segons la Figura 5.23.

Capítol 5. Creixement dels òxids binaris de Cd i Zn

A partir dels valors de la Taula 5.8 s'ha pogut determinar una deformació ortoròmbica de la cel·la hexagonal del ZnO, en la qual l'angle “ γ ” entre els eixos “a” i “b” és 120.37° . De manera que, els paràmetres de xarxa segons les direccions principals serien:

$$a_{ZnO[1000]} = (0.3267 \pm 0.0001) \text{ nm},$$

$$c_{ZnO[0001]} = (0.5157 \pm 0.0001) \text{ nm}.$$

El desajust de tipus compressiu en la direcció de l'eix “c” s'evidencia en una disminució del paràmetre de xarxa segons aquesta direcció respecte del valor de la fitxa del ZnO (Apèndix B). Mentre que, el paràmetre “a” pren un valor major, de manera que es conserva el volum total de la cel·la.

Aquest comportament és similar al reportat per Laskar *et al.*^[107] per al creixement de AlGaN-*a* sobre safir-*r*. I es tradueix, per al nostre cas, en un *mismatch* experimental de 19.1% al llarg de la direcció $[2\bar{1}\bar{1}0]$ del safir i de 0.6% al llarg de la $[01\bar{1}\bar{1}]$.

En aquest punt, i després d'haver estudiat el creixement dels dos binaris sobre safir-*r*, abordarem el creixement del compost ternari en els dos extrems de concentració.

Capítol 6

Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Com ja hem vist, al capítol anterior s'han estudiat les condicions de creixement sobre safir-*r* del CdO i ZnO que donen lloc a capes amb bona cristal·linitat. En aquest capítol, hem partit dels resultats aconseguits així com de l'experiència adquirida en el creixement dels compostos binaris per a l'estudi del compost ternari que d'aquests es deriva, en els dos extrems de concentració, d'acord amb els nostres objectius.

Tot i que podem pensar en l'aliatge ternari com un sol material, la varietat de concentracions possibles dels dos elements del grup II lligada amb la diferència en les condicions de partida en cada extrem, fa necessari l'estudi per separat. Així, aquest capítol es divideix en dues seccions per tal d'abordar el repte del creixement ternari des de dues perspectives diferents. Tal com s'ha dit, ens referirem a $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ quan parlem de l'aliatge ternari amb una concentració més rica en Zn i a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ quan l'element majoritari siga el Cd.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

L'estudi principal en ambdues seccions estarà fonamentalment relacionat en la incorporació de l'element minoritari en una xarxa únicament hexagonal, en el cas del $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, o cúbica per al $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$. Així, analitzarem la influència d'un paràmetre essencial com és la temperatura de creixement en el cas del $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i abordarem el repte del compost cúbic $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, estudiant els límits del creixement en aquesta fase sota la tècnica MOCVD a pressió atmosfèrica.

6.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$

Començarem pel cas més estudiat a la bibliografia: el ternari en la seua regió més rica en Zn. L'àmplia investigació centrada en el ZnO ha derivat en estudis sobre l'aliatge d'aquest amb el Cd, donant lloc al compost d'estructura hexagonal $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

Tot i que el límit termodinàmic de solubilitat del Cd en ZnO és considerat del 2%^[108], l'elecció adequada de la tècnica i les condicions de creixement poden estendre aquest rang^[53]. En el cas de la tècnica RPE-MOCVD, Shigemori *et al.*^[109, 110] reportaren una incorporació fins al 69.7% de Cd en $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ amb orientació [0001] sobre substrats de safir-*a*.

Pel que fa al MOCVD a pressió atmosfèrica, Zúñiga-Pérez *et al.*^[111] feren l'estudi de la incorporació de Cd en $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ sobre safir-*r*, variant la ràtio nominal entre els precursors del grup II, tot mantenint la temperatura de creixement a 376 °C. Les capes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ obtingudes, en el rang de concentracions estudiat, presentaven una orientació *out-plane* única corresponent a la difracció dels plans no-polars

(11 $\bar{2}$ 0) i els autors reportaren un màxim d'incorporació del 8.5% de Cd, obtingut amb una ràtio nominal, entesa com $\text{DMCd}/(\text{DMCd}+\text{DEZn})$, del 26%.

Així, en aquesta secció aprofundirem en l'estudi del creixement del ternari en la regió rica en Zn sobre safir-*r*, partint d'aquestes condicions nominals que asseguruen una incorporació màxima, amb la perspectiva d'una optimització de la temperatura de creixement, per tal d'estudiar la potencial influència d'aquest paràmetre.

6.1.1 Generalitats del creixement

L'ús d'una capa *buffer* de ZnO per al creixement del ternari $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ sobre safir-*r* resulta necessari, ja que en absència d'aquesta s'accentua el caràcter policristal·lí de les mostres així com l'aparició d'altres fases cristal·lines^{[112],[113]}. Zúñiga-Pérez *et al.*^[111] empren una capa *buffer* de 800 nm per tal d'afavorir el creixement de la fase hexagonal.

En el nostre cas, la capa *buffer* serà d'un gruix de 45 nm, suficient perquè aquesta siga de morfologia plana i amb bona qualitat cristal·lina, tal com hem estudiat en la secció 5.2. Les condicions de creixement d'aquesta capa de transició són les detallades a la Taula 5.6 amb $T_{SP} = 408$ °C (la morfologia de les quals ha estat presentada a la Figura 5.18).

A la Taula 6.1 es recullen les condicions de la sèrie d'experiments duta a terme per tal d'avaluar la influència de la temperatura en el creixement del ternari $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Així, s'ha fixat un rang de temperatures de consigna des de 288 a 408 °C.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Condicions experimentals	
Gas de transport	N_2
T_{SP}	[288 - 408] °C
Temps de creixement	578 s
Flux de TBA	37.32 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DEZn	5.41 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DMCd	1.91 $\mu\text{mol}/\text{min}$
<i>Buffer</i>	ZnO (45 nm)
Substrat	safir- r^*

Taula 6.1: Condicions per al creixement del $Zn_{1-x}Cd_xO$. *Substrats amb atac químic previ, descrit a l'apartat 5.1.4

A causa del fons d'escala dels controladors de flux màssic, existeix una fita inferior per al valor del flux de DMCd que obliga a reajustar els fluxos (respecte de les condicions de creixement del ZnO *buffer*) per tal de mantenir la ràtio nominal a un 26%, tal com hem comentat abans.

D'aquesta manera, el temps de creixement del ternari s'ha ajustat respecte al del creixement del ZnO *buffer* per tal que la quantitat de matèria total que arriba al reactor siga anàloga al cas del binari, i aconseguir així un gruix semblant en aquestes capes.

6.1.2 Caracterització morfològica en funció de la temperatura de creixement

Les mostres han estat caracteritzades morfològicament al microscopi electrònic d'escombratge i presenten un gruix total del conjunt de la capa *buffer* de ZnO i la capa de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ al voltant dels 80 nm, en tots els casos. Tanmateix, la morfologia superficial manifesta una evolució amb el canvi de temperatura tal com es mostra, de manera representativa, a la Figura 6.1.

A les temperatures més altes la morfologia és molt irregular, presentant molts forats en el si de la capa. Mentre que a mesura que disminuïm la temperatura de creixement, les capes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ tendeixen a coalèixer.

Per a una temperatura de consigna $T_{SP} = 308$ °C al creixement del ternari, la morfologia superficial de les capes és anàloga a l'obtinguda per a les capes de ZnO sobre safir-*r* emprades com a *buffer* i crescudes a $T_{SP} = 408$ °C. No obstant, per sota dels 308 °C s'obtenen capes amb certa rugositat que poden ser indicatives d'una baixa qualitat cristal·lina.

En aqueix sentit, si demostrem una incorporació de cadmi a les mostres crescudes amb $T_{SP} = 308$ °C, haurem aconseguit capes del ternari amb la mateixa qualitat morfològica que les del binari associat (secció 5.2) a una temperatura 100 °C per baix, gràcies al caràcter quasi-homoepitaxial d'aquest creixement.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

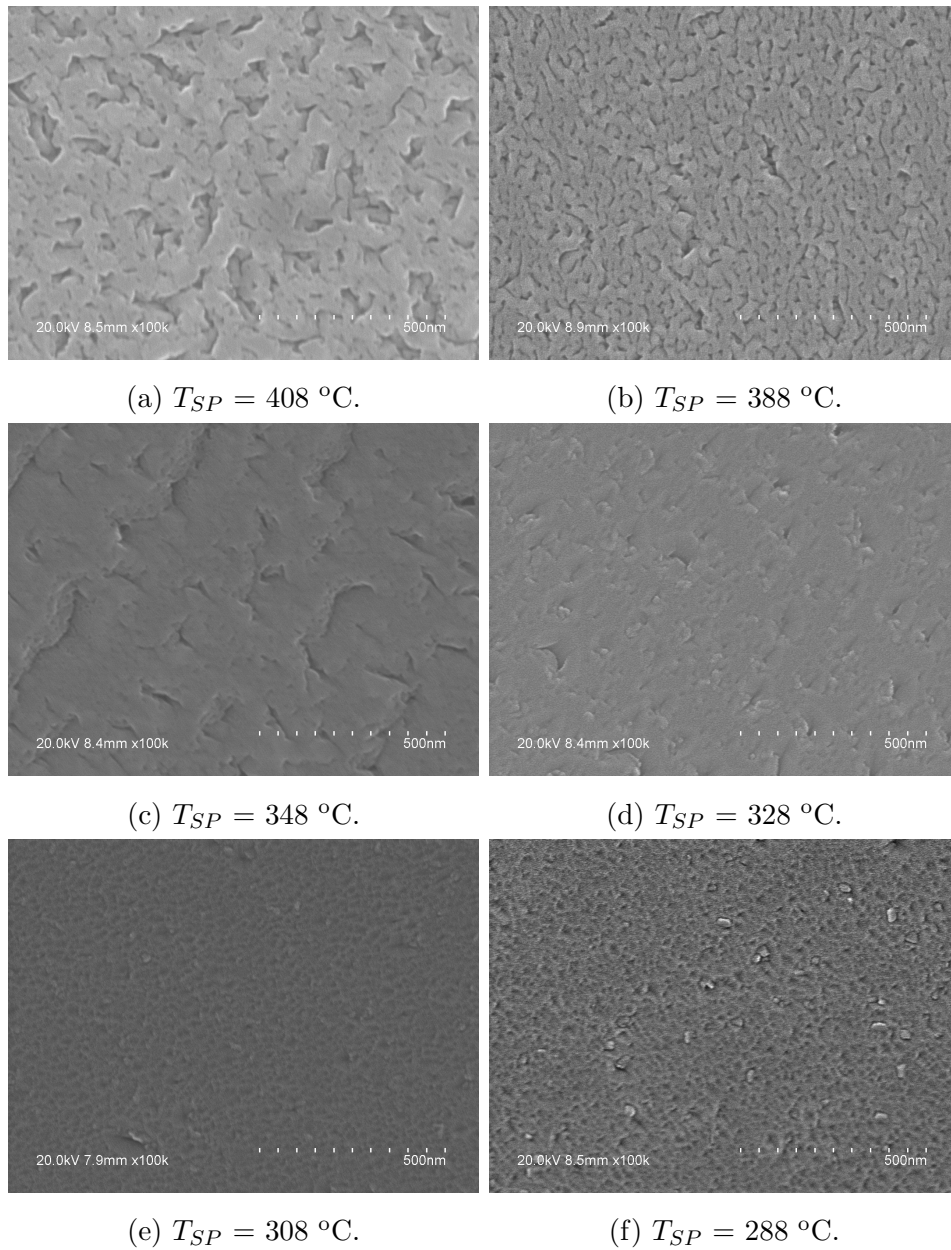


Figura 6.1: Imatges SEM de la morfologia superficial de les capes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ crescudes segons les condicions de la Taula 6.1.

6.1.3 Incorporació de cadmi en funció de la temperatura de creixement

Per tal d'avaluar la qualitat d'aquestes capes i aprofundir així en els resultats que s'intueixen de la caracterització morfològica, emprarem dues tècniques de caracterització estructural al nostre abast: la difracció de raigs X i l'espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva (EDX). Si bé no és possible quantificar el percentatge de Cd enfront del Zn a les capes del ternari mitjançant aquesta última (descrita a l'apartat 4.2.3), a causa del senyal de Zn provinent de la capa *buffer*, el seu us ens permet avaluar una tendència qualitativa.

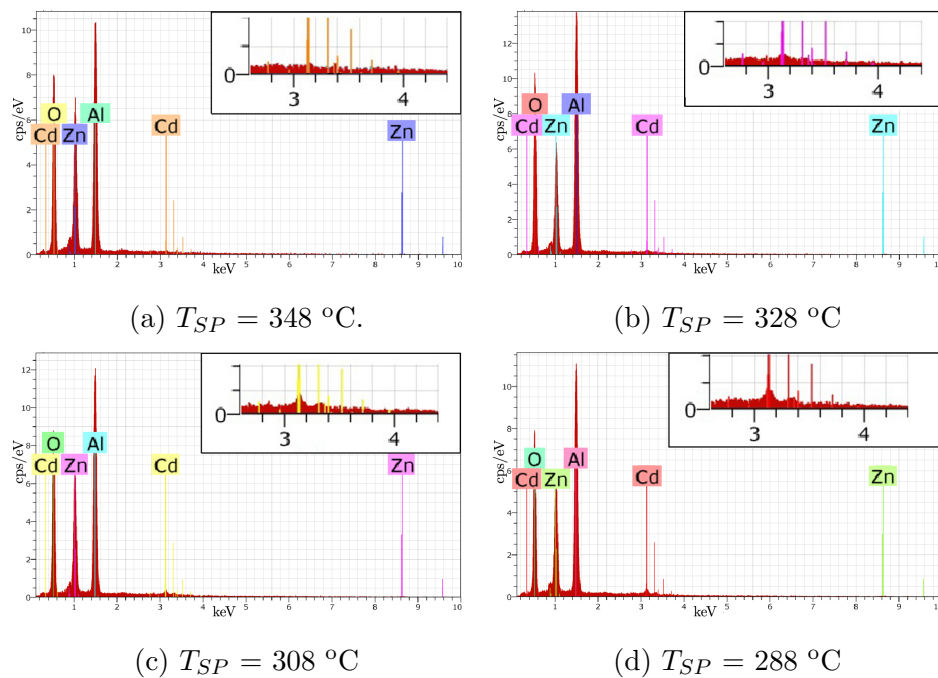


Figura 6.2: Espectres EDX de mostres a diferent temperatura de creixement per al $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ segons les condicions de la Taula 6.1. Zoom per a la regió d'energies corresponent a la transició *L* del Cd a la banda superior dreta de cada imatge.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

A la Figura 6.2 presentem els espectres EDX d'algunes mostres representatives d'aquesta sèrie on el paràmetre variable és la temperatura de creixement. Si parem atenció a la regió d'energies corresponent a la transició L del Cd, es pot apreciar un increment en la quantitat de Cd present a la mostra. Tanmateix, per tal de complementar aquesta informació presentarem els resultats de la caracterització estructural per difracció de raigs X.

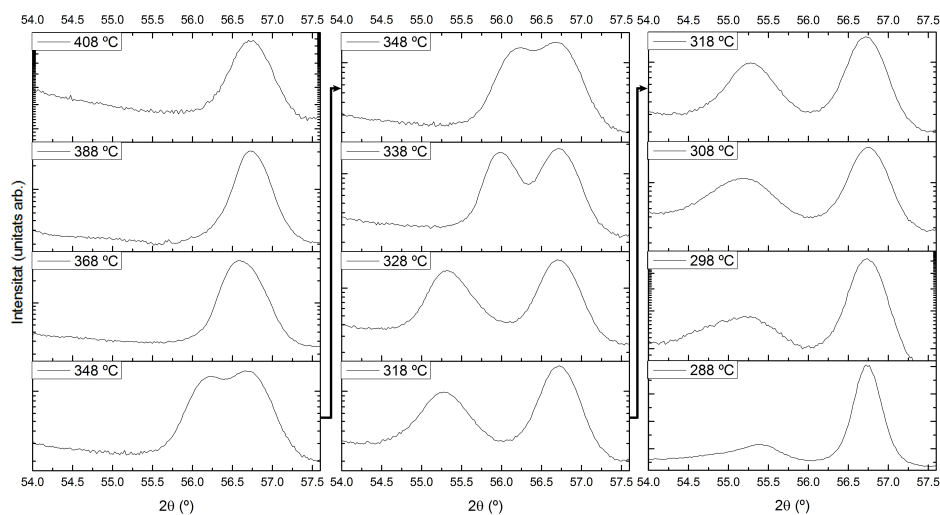


Figura 6.3: Escombratges $2\theta - \theta$ de la sèrie de mostres de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{ZnO}$ per a diferents temperatures de creixement del ternari (Taula 6.1).

A la Figura 6.3 hem representat els escombratges $2\theta - \theta$ d'aquesta sèrie de mostres. En tots ells trobem un pic sobre els 56.7° provinent de la difracció de la capa buffer de ZnO. Addicionalment, s'observa la presència d'un pic a angles 2θ menors que modifica la seua posició i aspecte amb la temperatura de creixement, sent pràcticament imperceptible a les temperatures més elevades i decreixent significativament a baixes temperatures.

6.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$

Aquest pic es pot associar a la difracció corresponent als plans $(11\bar{2}0)$ de la capa de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, i el seu valor en 2θ vindria determinat per la quantitat x de Cd incorporada a la xarxa cristal·lina, prenent el mateix valor 2θ de la capa *buffer* per al cas amb contingut de Cd nul.

Si bé a les temperatures més baixes es poden distingir ambdós pics amb certa facilitat, és a les temperatures intermèdies on apareixen clarament definits i amb una intensitat comparable. La posició 2θ del pic corresponent al ternari, assoleix un valor màxim de 55.2° per a una $T_{SP} = 308^\circ\text{C}$. A partir d'aquest punt i a mesura que augmentem la temperatura de creixement del ternari, el seu retrocés en 2θ implica un menor contingut de Cd incorporat a la xarxa cristal·lina, de manera que a les temperatures més altes sols tenim evidència del ZnO pur.

Donat que a les temperatures més altes el precursor de Cd està completament pirolitzat, el comportament observat als difractogrames podria indicar una re-evaporació del cadmi o fins i tot la no-adsorció d'aquests àtoms al llarg del creixement, on les condicions de temperatura són favorables a un creixement de ZnO pur.

D'altra banda, a les temperatures més baixes, a mesura que ens allunyem de les condicions de temperatura òptimes per al creixement de la matriu de ZnO, la qualitat cristal·lina de la capa de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ va en detriment. D'aqueixa manera, resulta necessari arribar a un compromís entre incorporació i qualitat cristal·lina.

A la Figura 6.4 mostrem els resultats de la difracció de raigs X obtinguts per a la mostra amb $T_{SP} = 308^\circ\text{C}$ en el creixement del ternari, en comparació amb els reportats per Zúñiga-Pérez *et al.*^[111].

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

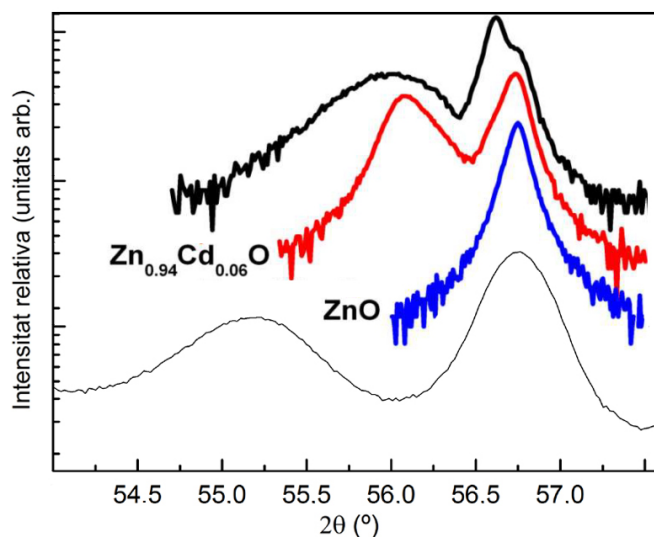


Figura 6.4: Diffractogrames comparatius de Zúñiga-Pérez *et al.*^[111] (línia grossa) amb la mostra obtinguda amb les condicions de la Taula 6.1 i $T_{SP}=308$ °C (prima).

En el nostre cas el pic corresponent a la difracció dels plans $(11\bar{2}0)$ del ternari $Zn_{1-x}Cd_xO$ presenta un desplaçament major respecte del pic corresponent a la difracció dels mateixos plans per al cas del binari, en comparació amb les mostres de Zúñiga-Pérez *et al.* per a un 6 (en roig) i 8.5% (en negre) de Cd mesurat per espectrometria de retro-dispersió Rutherford. Aquest resultat apunta a una major incorporació de cadmi a la xarxa hexagonal per a les nostres mostres després d'un procés d'optimització de la temperatura de creixement.

Així, de la caracterització conjunta de SEM, EDX i raigs X s'ha pogut constatar que la temperatura de creixement resulta crítica per a l'obtenció del ternari en la regió rica en Zn, demostrant que la incorporació de Cd a la xarxa hexagonal cristal·lina es veu condicionada en gran mesura per aquest paràmetre.

6.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

Després de l'estudi de la regió rica en zinc del ternari, abordarem en aquesta secció el creixement de la regió cúbica d'aquest compost, la menys reportada a la literatura i que tanmateix resulta de potencial interès, tal com s'ha detallat als capítols introductoris. El creixement, així com la caracterització morfològica i estructural de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, s'ha realitzat dins del marc de col·laboració amb la *Universitat Politècnica de Madrid*, on s'ha dut a terme un estudi complementari de les propietats optoelectròniques.

6.2.1 Generalitats del creixement

En aquest cas, és important escollir una temperatura de creixement relativament baixa per tal de mantenir una baixa densitat de dislocacions però prou elevada per a afavorir la piròlisi i la reacció/incorporació del zinc a la xarxa cúbica. La corba de descomposició del DEZn depèn del gas de transport, així com la resta de precursors emprats, tal com Thianoume *et al.*^[69] demostren. Per al nostre cas específic, entés com la combinació dels tres materials precursors i el nitrogen com a gas de transport, no disposem d'aquestes corbes. Tanmateix, de la secció anterior es pot deduir que la seua descomposició no ha resultat cap entrebanc per a l'obtenció d'un ternari de bona qualitat a temperatures al voltant dels $T_{SP} = 308$ °C.

Tenint en compte que aqueix valor està al límit de la re-evaporació del CdO, s'ha considerat oportú fixar una temperatura lleugerament més baixa per al creixement d'aquest ternari ($T_{SP} = 304$ °C) per tal d'afavorir la incorporació de Zn en la xarxa cúbica estable de CdO.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Per tal d'estudiar aquest rang de composicions, s'ha plantejat una sèrie de creixements amb diferent ràtio molar entre els precursors del grup II: DEZn/(DEZn+DMCd) que abasta des del 0% de DEZn, és a dir CdO pur, fins al 50%. Les condicions de flux i temps de creixement s'han fixat en cada cas per tal d'obtenir mostres amb un gruix al voltant dels 200 nm, dintre dels rangs indicats a la Taula 6.2.

Condicions experimentals	
Gas de transport	N_2
T_{SP}	304 °C
Temps de creixement	225-1380 s
Flux de TBA	45.93-281.34 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DEZn	2.85-4.44 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flux de DMCd	4.44-53.26 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Substrat	safir- <i>r</i>

Taula 6.2: Condicions per al creixement de capes de 200 nm de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$.

Pel que fa als substrats, les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ han estat crescudes directament sobre de safir-*r* sense cap mena de tractament previ, ja que per a gruixos de l'ordre del centenar de nanòmetres, aquests tractaments no juguen cap paper important. A més, en aquesta regió rica en Cd, s'ha prescindit de l'ús de cap mena de capa *buffer* a causa de l'alt control en el creixement del binari associat sobre els substrats de safir-*r*, tal com s'ha demostrat a la secció 5.1.

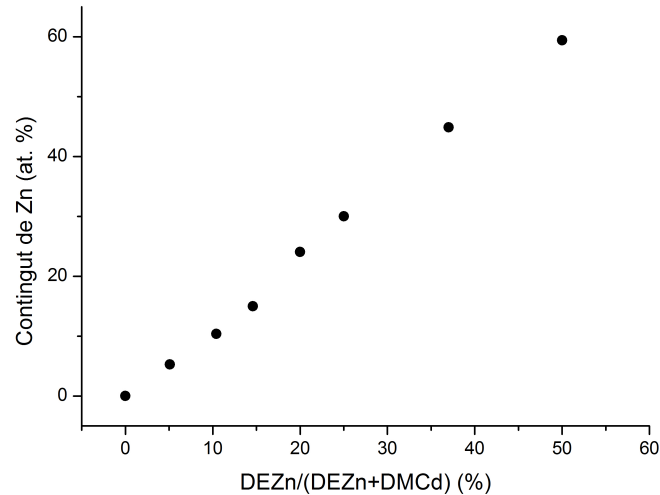


Figura 6.5: Contingut en Zn mesurat per EDX a les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ enfront de la ràtio molar dels precursors.

Amb l'objectiu de determinar el contingut de Zn a les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ s'han dut a terme mesures d'EDX. Si bé, cal matissar que la composició proporcionada per aquesta tècnica és la relacionada amb el percentatge atòmic dels diferents elements en tota la mostra, i podria no ser exactament la quantitat de Zn incorporada a una fase cristal·lina.

A la Figura 6.5 hem representat el percentatge de Zn mesurat per EDX enfront de la ràtio molar dels precursors de Zn i Cd, *i.e.* el percentatge de Zn nominal. Per a valors nominals entre 5 i 15% el contingut de Zn a la mostra manté una relació directa amb la ràtio molar dels precursors, mentre que per a percentatges nominals majors, la quantitat de Zn mesurada està lleugerament per sobre del valor nominal.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Aquest tret podria explicar-se mitjançant efectes de bloqueig contra els àtoms de Cd, per a quantitats més altes del precursor de Zn^{[114],[115]} o bé, com ja hem apuntat abans, per la presència de fases no-cristal·lines. En qualsevol cas, parlarem de percentatges de Zn mesurats per EDX en totes les mostres de Cd_{1-x}Zn_xO d'ací en avant.

6.2.2 Evolució de les capes en funció del contingut en cadmi

Si bé per tal d'abordar aquest estudi ens hem focalitzat en la meitat del rang amb més concentració nominal de Cd, s'imposa un estudi de caracterització amb la progressiva incorporació de Zn que ens permeta determinar el límit d'aquest element en la fase cúbica.

De les successives experiències per a l'obtenció del ternari Cd_{1-x}Zn_xO, s'ha pogut constatar que a mesura que augmentem el percentatge de Zn en la mostra, aquesta presenta un gruix menor a l'estimat tenint en compte la quantitat de mols totals al reactor comparats amb el cas del binari cúbic CdO. Aquest fet es pot comprendre tenint en compte les distorsions que els àtoms de Zn poden incorporar a la xarxa, així com possibles fenòmens químics com l'efecte de bloqueig anteriorment citat que podrien alterar la cinètica del procés de creixement.

Prenent açò en consideració, per a les mostres amb major percentatge de Zn on aquest efecte és més acusat, s'han ajustat els temps de creixement per tal d'obtenir gruixos similars a totes les mostres per a l'anàlisi conjunta de la seua caracterització, sense que el gruix de les mostres esdevinga una variable afegida.

6.2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

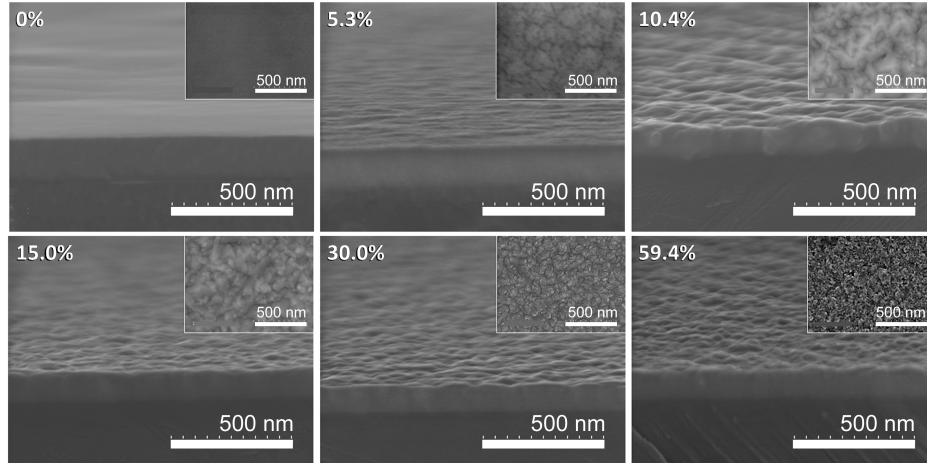


Figura 6.6: Imatges SEM de les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ per a diferents x mesurats per EDX en tall transversal inclinat i en visió superficial (extrem superior dret).

A les imatges SEM de la Figura 6.6 trobem les mostres en secció transversal inclinada per tal de poder comparar les petites variacions superficials amb el gruix total de la mostra. En aquestes imatges, i més marcadament a les imatges en plànol zenital inserides a la part superior dreta, podem observar un canvi progressiu en la morfologia de les mostres a mesura que incrementem la quantitat de Zn en les mateixes tendint a una superfície més rugosa.

Són diversos els factors que poden conduir a aquest tret morfològic. Per una banda, tenim la diferència de radis iònics entre els àtoms de Cd i Zn, sent l'últim menor. D'altra, la presència de diferents orientacions o fins i tot diferents fases cristal·lines. Tots ells contribuint a distorsions de la xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ i per tant a un canvi en la morfologia de la superfície de les capes que passa de ser plana per a mostres de CdO pur (0%) a tindre un aspecte superficialment piramidal per a les mostres amb major contingut de Zn.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

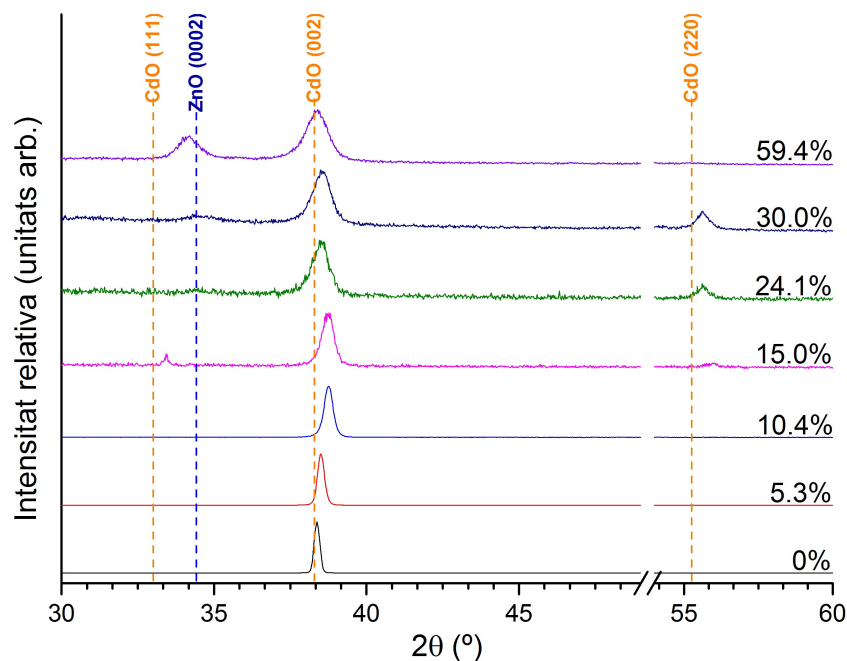


Figura 6.7: Escombratges $2\theta-\omega$ de les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ per a diferents continguts de Zn mesurats per EDX.

Per tal d'avaluar la contribució dels diferents factors de distorsió, ens fem servir de la difracció de raigs X d'alta resolució. A la Figura 6.7 mostrem els escombratges $2\theta - \omega$ de la sèrie de mostres. L'interval angular on es troba la difracció del safir- r , i on cap altra difracció corresponent als binaris ocorre, s'ha suprimit per tal de clarificar els resultats. Les difraccions corresponents als plans (111), (002) i (220) del CdO, així com la corresponent al pla (0002) del ZnO, s'han marcat amb línies puntejades d'acord amb els valors de taules cristal·logràfiques corresponents, per tal de clarificar la posterior identificació.

La difracció *out-plane* corresponent als plans (002) està present a totes les mostres, i és l'única detectada en el rang de 0 a 10.4% de Zn, amb un valor en 2θ lleugerament més alt a major quantitat de Zn en la mostra, dins d'aquest rang. Per a la mostra amb 15% de Zn, aquesta tendència en el desplaçament s'atura i comencen a aparèixer altres orientacions que podrien ser associades a altres plans de l'estructura cúbica (si bé també amb uns certs desplaçaments respecte als valors tabulats en cada cas degut a la quantitat de Zn), fent evident un caràcter policristal·lí a la mostra que es manté per a mostres amb major contingut de Zn.

No és, però, fins al 59.4% de Zn on s'evidencia un pic al voltant dels 34° que es pot identificar com una difracció procedent del pla (0002) de l'estructura hexagonal del ZnO, presumiblement amb un cert contingut de cadmi que desviaria el valor de l'angle 2θ resultant cap a un angle menor^[116] al del ZnO pur. En aquest punt ($x=0.594$) els pics corresponents a difraccions provinents de la fase cúbica del ternari, a penes presenten variació respecte als valors esperats per al CdO. Aquest tret posa de manifest la preferència dels àtoms de Zn a formar estructures hexagonals en lloc d'incorporar-se a la xarxa cúbica del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ quan el contingut relatiu del mateix element és suficientment gran.

De la mateixa manera, la possible presència de la fase hexagonal no apreciada a les mostres del 24.1% i 30.0% explicaria el menor desplaçament del pic de difracció corresponent als plans (002) de la fase cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ respecte a les mostres amb menor percentatge nominal de Zn.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

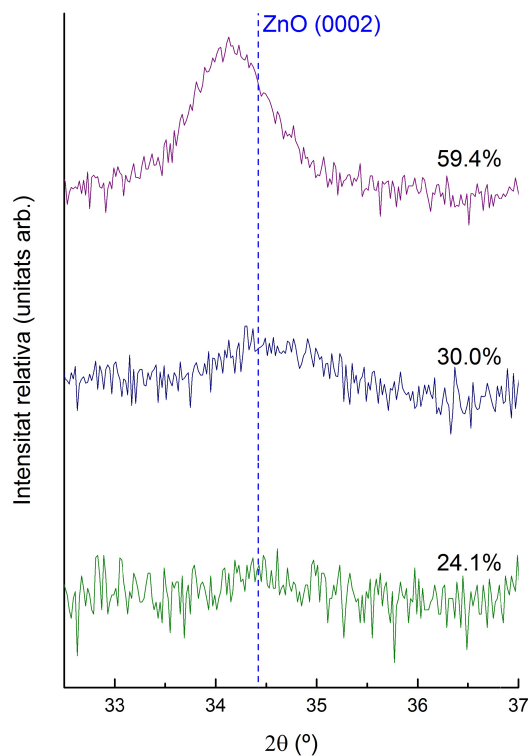


Figura 6.8: Escombratges 2θ - ω normalitzats per a les mostres amb un 24.1%, 30.0% i 59.4% de Zn mesurat per EDX. La línia puntejada marca l'angle de difracció dels plans "c" del ZnO.

En aquest context, hem representat a la Figura 6.8 els tres espectres corresponents a les mostres amb 24.1%, 30.0% i 59.4% de Zn, focalitzant en l'interval angular que comprén la difracció dels plans (0002) de l'estructura hexagonal. Si bé ara sembla més evident la presència d'aquest pic a la mostra del 30.0% de Zn, per a un 24.1% la possible incipiència d'aquest pic podria estar emmascarada amb el soroll de fons. Així mateix, aquest pic és molt més intens per a la mostra amb un 59.4% on, a més, el desplaçament respecte a la difracció corresponent

al binari hexagonal és indicatiu de la incorporació del Cd a la xarxa $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

Tot i les altes capacitats de la difracció d'alta resolució, estem limitats per la poca quantitat de matèria que difracta. Així, en el nostre propòsit de determinar el límit de concentració a la fase cúbica del ternari $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ haurem de complementar aquesta potent eina amb altres tècniques amb major sensibilitat a la quantitat de matèria difractant.

Estudi en TEM

El fet que la longitud d'ona dels electrons accelerats a 200 kV siga dos ordres de magnitud menor que la dels raigs X produïts per l'ànode de Cu, ens permet identificar les diferents fases cristal·lines al microscopi electrònic de transmissió encara que aquestes es troben en una etapa incipient. Així doncs, hem dut a terme la caracterització complementària al TEM, mitjançant imatges d'alta resolució i els patrons resultants de la difracció d'electrons, en totes les mostres.

Per a la seua anàlisi al TEM, el material rascat de les mostres ha sigut depositat sobre una reixeta de coure recoberta amb carboni, tal com s'ha comentat a l'apartat 4.2.2. Mostrem a la Figura 6.9 els patrons resultants de la difracció d'electrons a les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ amb el 15% i 24.1% per ser els que ens donen una transició en el resultat d'aquests. Ambdós patrons consten de diferents anells de difracció concèntrics, que es poden identificar majoritàriament com $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ tenint en compte les petites variacions en d_{hkl} respecte dels valors tabulats per al CdO.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

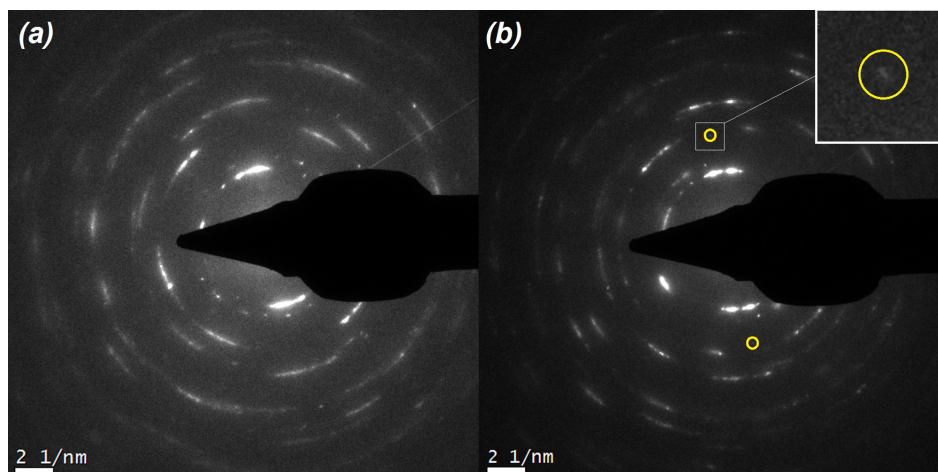


Figura 6.9: Patrons de difracció d'electrons per a mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ amb el 15% (a) i 24.1% (b) de Zn mesurat per EDX.

L'única diferència entre els patrons de la Figura 6.9 són dos punts addicionals marcats amb cercles grocs per a la mostra amb major contingut de Zn. Aquests es poden atribuir a la presència d'una nova fase i indexar com els corresponents a la difracció dels plans $(10\bar{1}2)$ de la xarxa hexagonal del ZnO.

Adicionalment s'han efectuat imatges d'alta resolució que han permès corroborar l'aparició de dominis de la fase hexagonal en aquesta mateixa mostra amb un 24.1% de Zn, tal com s'observa a la Figura 6.10. En aquesta, hem representat a la dreta la transformada ràpida de Fourier inversa després d'un procés de filtratge a partir de la imatge original HRTEM (a l'esquerra) i s'ha marcat amb una fletxa groga la direcció perpendicular als plans amb una distància interplanària de 2.49 \AA .

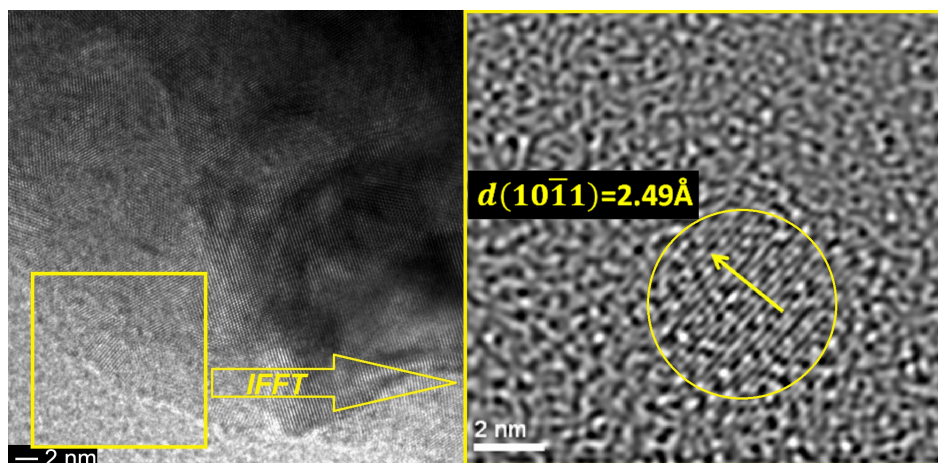


Figura 6.10: Transformada ràpida de Fourier inversa filtrada (dreta) a partir d'una imatge HRTEM (esquerra) de la mostra amb un 24.1% de Zn mesurat per EDX.

D'acord amb la fitxa cristal·logràfica per al ZnO en pols, el valor numèric corresponent a la distància entre els plans marcats a la Figura 6.10 és molt proper al de l'espaiat dels plans $(10\bar{1}1)$ de l'estructura wurtzita ZnO (2.4759 Å). La diferència d'espaiats podria ser deguda a la incorporació de Cd en la xarxa hexagonal, si bé, la precisió del mètode no ens permet assegurar el possible contingut de Cd, en el cas d'haver-hi en aquest domini.

En qualsevol cas, aquest resultat esdevé interessant, ja que ens assegura la presència de dominis de fase wurtzita, que coexisteixen amb la fase cúbica del ternari a la mostra amb un 24.1% de Zn, que no han sigut detectats a les mostres amb menor quantitat de Zn. Aquest tret encaixa amb el retrocés del desplaçament del pic de difracció corresponent als plans (002) per a les mostres a partir d'un 24.1% de Zn. A la vista d'aquest resultat, l'anàlisi de la Figura 6.7 sembla més intuïtiu.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Així, l'estudi en TEM ens ha permès confirmar els resultats obtinguts amb la difracció de raigs X, a més de poder aprofundir en les característiques estructurals de les mostres i determinar d'una manera més acurada la presència de les diferents fases cristal·lines. Ara, podem diferenciar el creixement de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ sota les nostres condicions experimentals en tres rangs principals:

- **$0 \geq x \geq 10.4\%$**

Tot el Zn cristal·lí és incorporat a la xarxa cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ orientada segons la direcció *out-plane* [001], que va contraent-se a mesura que incorporem més Zn i per tant presenta un desplaçament del pic de difracció cap a angles majors. No es detecten altres orientacions diferents de la [001]. És el rang del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ monocristal·lí.

- **$10.4\% < x < 24.1\%$**

La quantitat de Zn és massa elevada per a ser incorporada a la xarxa cúbica, i s'atura la tendència en el desplaçament del pic corresponent als plans (002). L'estrés que pateix la xarxa podria veure's reflectit en l'aparició d'altres orientacions cúbiques. Parlem del rang de creixement policristal·lí de la fase cúbica.

- **$24.1 \geq x \geq 59.4\%$**

En aquest rang, la quantitat de Zn és massa gran per a poder ser incorporada completament a la fase cúbica i s'afavoreix la formació de la fase wurtzita. El pic de difracció de la direcció *out-plane* cúbica original retrocedeix fins al valor inicial a expenses d'una nova fase hexagonal. Estem en el rang de coexistència de fases.

6.2.3 Qualitat estructural

Una vegada esclarit el creixement del ternari $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, avaluarem la seua qualitat estructural tot comparant amb el binari d'origen CdO . Per al propòsit que ens ateny, ens centrarem en la primera de les tres regions anteriorment enumerades.

Relacions epitaxials

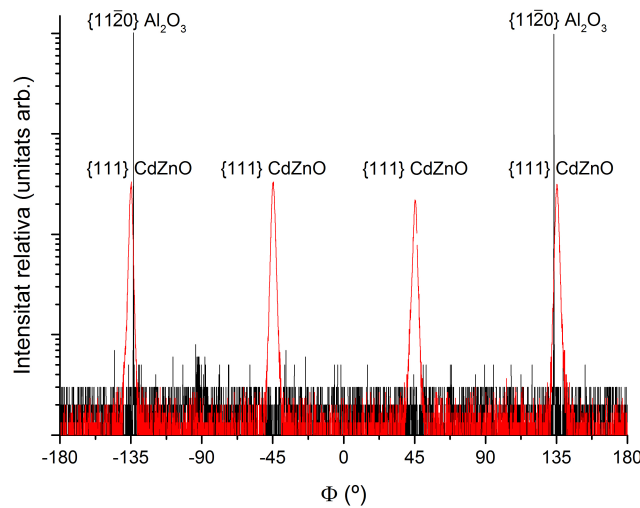


Figura 6.11: Escorbatges en ϕ a les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$.

Per a la determinació de les relacions epitaxials, hem dut a terme un escorbatge en ϕ fixant el valor de 2θ corresponent a la difracció del safir-*a* així com per a la dels plans (111) del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, tot fixant la inclinació χ que aquests plans formen amb la superfície de la mostra i mantenint un origen comú en ϕ .

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

A la Figura 6.11 es mostren els dos escombratges en ϕ de manera conjunta. Coneguda l'orientació *out-plane*, la separació relativa entre els pics d'aquesta figura revela que dues de les cares de la cel·la cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ estan orientades en la direcció paral·lela (perpendicular, per a les altres dues) a la projecció de l'eix c del safir.

Aquest resultat reproduïx les relacions epitaxials del CdO (Figura 5.12) que s'han determinat al capítol anterior. Açò implica que, tot i la incorporació de Zn a la xarxa, aquesta manté la seua orientació *in-plane* original.

Densitat de dislocacions

Tanmateix, la incorporació d'àtoms de Zn en la fase cúbica pot induir a diferents tipus de dislocacions. Les més importants, tal com hem comentat al capítol 4 donen lloc al *tilt* i el *twist*. Aquests poden ser avaluats mitjançant la difracció de raigs X d'alta resolució a partir de la FWHM dels escombratges en ω , considerant que aquesta amplada és deguda a aquest tipus de distorsions de la xarxa. La resta de contribucions a l'eixamplament dels pics es poden considerar negligibles en el present estudi.

Així, els escombratges en ω al llarg de la direcció *out-plane* seran sensibles a les dislocacions de tipus *screw* mentre que els de tipus *edge* dominen al llarg de la direcció *in-plane*. Per a les orientacions intermèdies la densitat de dislocacions calculada tindrà contribucions dels dos tipus^[117].

Aquests valors es calculen a partir de la FWHM dels pics de difracció

corresponents en els escombratges en ω . Per al cas *out-plane* la mesura és relativament senzilla, mentre que la inclinació necessària per a fer un escombratge d'aquest tipus sobre els plans que formen l'orientació *in-plane* complica el càlcul del *twist* a les nostres mostres. Generalment, s'utilitza la incidència rasant del feix a la mostra^[118], però per al nostre cas a causa del gruix de les mostres, la pèrdua d'intensitat en aquesta configuració és considerable i s'han d'utilitzar mètodes d'extrapolació^[78].

El mètode que proposen Lee *et al.*^[119] ens permet separar les contribucions del *tilt* i el *twist* a l'eixamplament dels pics en els escombratges en ω segons la següent expressió:

$$\beta_{hkl}^n = (\beta_{tilt} \cos \chi)^n + (\beta_{twist} \sin \chi)^n + \frac{(1/L)^n}{|K_{hkl}|^n} \quad (6.1)$$

on β_{hkl}^n és la FWHM mesurada del pic de difracció i β_{tilt} i β_{twist} són les contribucions del *tilt* i el *twist* a l'eixamplament. El tercer terme està relacionat amb el valor finit de la longitud de coherència dels dominis (L) i la magnitud del vector de dispersió $|K_{hkl}|$. El valor de n varia segons la forma dels pics, sent $n = 1$ per a pics Lorentzians, $n = 2$ per a pics Gaussians, i podent prendre valors intermedis $1 < n < 2$ per a pics resultants d'una convolució dels dos anteriors.

En aqueix sentit, s'han dut a terme mesures de la FWHM dels escombratges en ω per a diferents orientacions obliqües per tal de determinar la desorientació tant *out-plane* com *in-plane*, en les tres mostres del primer rang de concentracions, tenint en compte la correlació del *tilt* i el *twist* amb la densitat de dislocacions de tipus *screw* i *edge*, respectivament^[120].

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

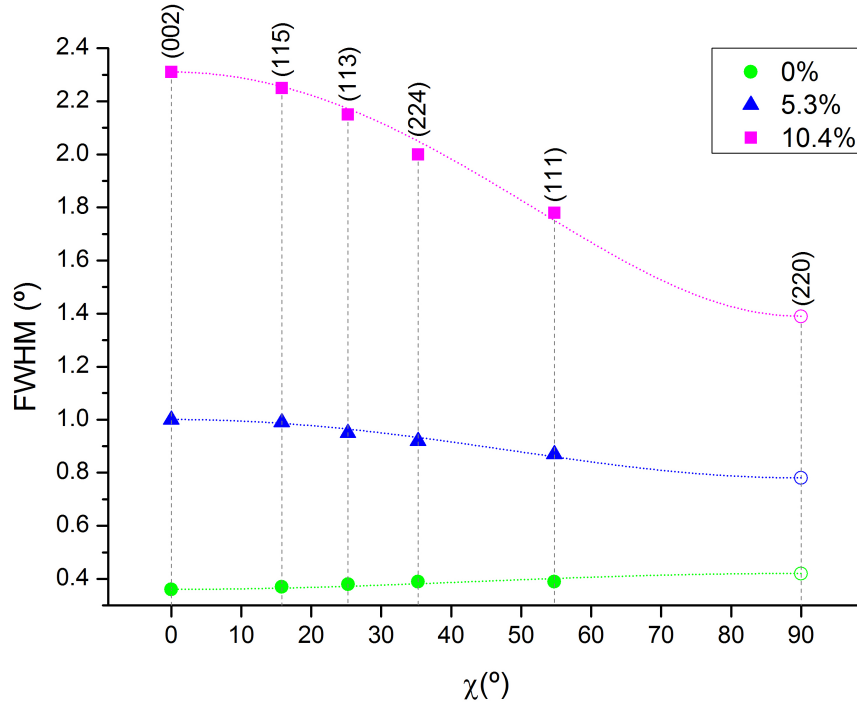


Figura 6.12: FWHM dels escombratges en ω per a una sèrie de difraccions augmentant l'angle χ respecte al pla (002) per a mostres amb diferents continguts de Zn mesurats per EDX. Les línies acolorides representen les corbes d'ajust seguint l'equació 6.2, els valors experimentals es marquen amb símbols sòlids i el valor del *twist* donat per l'ajust es marca amb un símbol buit.

A la Figura 6.12 es representa amb símbols sòlids l'amplada a mitat altura mesurada a partir dels escombratges en ω dels pics de difracció relatius a diferents plans enfront de l'angle χ que aquests formen respecte als plans (002) que marquen la direcció *out-plane*. Així, per a $\chi=0^\circ$ el valor mesurat de la FWHM és directament β_{tilt} . Tanmateix, la contribució β_{twist} corresponent als plans *in-plane* ($\chi=90^\circ$), és el resultat de l'extrapolació de la corba d'ajust pel model utilitzat.

En el nostre cas, i com que els pics mesurats presenten una forma Gaussiana, i els valors per a L fan negligible el tercer terme de l'equació 6.1, hem utilitzat l'equació simplificada 6.2 per a l'ajust de cadascuna de les corbes segons l'algoritme Levenberg-Marquardt, i la subsegüent extrapolació representada a la Figura 6.12.

$$\beta_{hkl}^2 = (\beta_{\text{tilt}} \cos \chi)^2 + (\beta_{\text{twist}} \sin \chi)^2 \quad (6.2)$$

De la Figura 6.12 es desprèn un augment de les distorsions de la xarxa a mesura que la quantitat de Zn augmenta. Per al cas del binari, els valors per als dos tipus de dislocacions a la mostra són menuts i del mateix ordre. Mentre que per a la mostra del 10.4% de Zn, el valor del *tilt* és significativament més gran que el del *twist*. És a dir, el Zn s'incorpora a la xarxa cúbica introduint dislocacions majoritàriament de tipus *screw*.

L'increment relatiu de les dislocacions de tipus *screw* front a les de tipus *edge* es pot associar a processos de creixement a partir d'illes^[121]. La coalescència de les facetes laterals a les illes afavoriria una inclinació d'aquestes front a una rotació *in-plane*, ja que en aquestes orientacions el creixement està molt ben definit des de les primeres etapes, tal i com s'ha comentat a la secció 5.1.5. En aqueix sentit, l'efecte provocat per la coalescència de les facetes laterals és més acusat a mesura que la xarxa es contrau a causa de la incorporació de zinc.

Per tal de conèixer la densitat d'aquestes dislocacions fem el model de Gay *et al.*^[122]:

$$N_D = \frac{\beta_i^2}{9b^2} \quad (6.3)$$

on β_i fa referència a β_{tilt} o β_{twist} en cada cas i b és el vector de Burgers.

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Zn (%)	Tilt (°)	$N_{D(tilt)}$ (10^{10} cm^{-2})	Twist (°)	$N_{D(twist)}$ (10^{10} cm^{-2})
0	0.36 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.42 ± 0.02	0.27 ± 0.03
5.3	1.00 ± 0.02	1.54 ± 0.06	0.78 ± 0.02	0.93 ± 0.05
10.4	2.31 ± 0.02	8.19 ± 0.14	1.39 ± 0.02	2.97 ± 0.09

Taula 6.3: Valors del *tilt*, *twist* i les respectives densitats de dislocacions (equació 6.3) pera mostres amb diferent contingut de Zn mesurat per EDX.

A la Taula 6.3 es mostren els valors mesurats del *tilt* i calculats del *twist* segons el model de l'equació 6.2, així com els resultats del càlcul del model de Gay (eq. 6.3) per a la densitat de dislocacions en ambdós casos.

El valor més elevat el trobem a la mostra amb un 10.4% de Zn incorporat a la xarxa cúbica, concretament a les dislocacions de tipus *screw* de l'ordre dels 10^{10} cm^{-2} , més menut que valors prèviament reportats a la bibliografia per a CdO pur^[123], o per a capes dopades^{[124],[125]}. Aquest tret posa de manifest la bona qualitat cristal·lina de les capes d'aquest ternari en el rang de concentracions estudiat.

Una vegada estudiat el creixement de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ i analitzada la seua qualitat cristal·lina, comentarem breument al següent apartat algunes propietats d'aquest material de potencial interès en el vessant més tecnològic.

6.2.4 Aplicació com a òxid conductor transparent

Fruit de la col·laboració amb la *Universidad Politécnica de Madrid*, es va publicar a finals de 2018 un treball a la revista *Applied Physics Letters* (Tamayo-Arriola *et al.*^[126]) sobre les propietats òptiques i elèctriques de les capes de Cd_{1-x}Zn_xO analitzades -morfològicament i estructuralment- en el present capítol.

D'aquest estudi es desprén que la incorporació de Zn produeix un increment de la concentració d'electrons i la mobilitat, assolint resistivitats menors que les del CdO, amb un mínim d' $1.96 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ per a la mostra del 10.4% de Zn mesurat per EDX, tal i com es mostra a la Figura 6.13. La policristal·linitat, així com la coexistència de fases per a concentracions de Zn majors, serien les responsables de la disminució de la mobilitat a partir d'aquest punt.

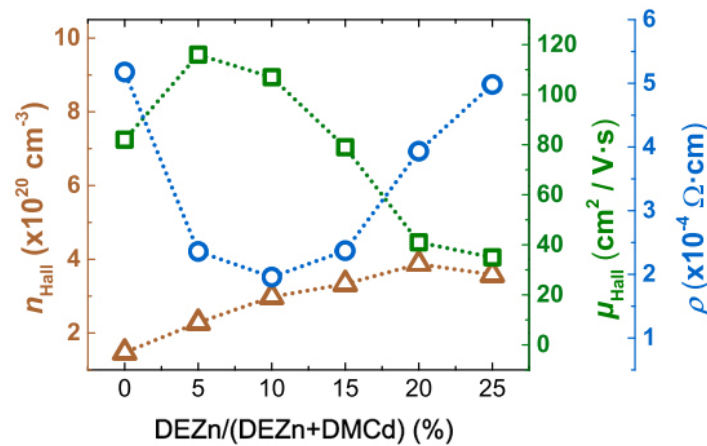


Figura 6.13: Dependència de la concentració d'electrons n_{Hall} (Δ), la mobilitat μ_{Hall} (\square) i la resistivitat ρ (\circ) amb el contingut nominal de Zn^[126].

Capítol 6. Creixement dels òxids ternaris de Cd i Zn

Referència bibliogràfica	Any de publicació	Resistivitat (Ωcm)
Choi <i>et al.</i> ^[127]	1996	0.003
Tabet-Derraz <i>et al.</i> ^[128]	2002	0.0018
Caglar <i>et al.</i> ^[43]	2009	91
Ziabari <i>et al.</i> ^[44]	2011	0.034
Dakhel <i>et al.</i> ^[129]	2012	0.004
Noorunisha <i>et al.</i> ^[42]	2016	0.794
Tamayo-Arriola <i>et al.</i> ^[126]	2018	0.000196

Taula 6.4: Comparativa dels valors mínims de resistivitat assolits en capes de $Cd_{1-x}Zn_xO$ al llarg dels anys.

Des que en 1996 Choi *et al.*^[127] reportaren el comportament com a TCO dels compostos derivats del CdO i el ZnO en tot el seu rang de concentracions, són pocs els treballs que han aconseguit una millora de la resistivitat mesurada a les seues capes. Tabet-Derraz *et al.*^[128] publiquen 6 anys després un valor menor de resistivitat en capes del compost ternari crescudes per esprai-piròlisi, marcant la fita durant 16 anys més.

A la Taula 6.4 mostrem una comparativa de les resistivitats reportades al llarg dels anys, amb l'obtinguda a les nostres capes. D'entre tots els treballs que es recullen, únicament Ziabari *et al.*^[44] i Dakhel *et al.*^[129] reporten la mobilitat de les capes associades, prenent valors

6.2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

de 17.40 i 7.06 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ respectivament per a capes policristal·lines obtingudes mitjançant la tècnica sol-gel. En el nostre cas, tal com s'ha presentat a la Figura 6.13, els valors de mobilitat són un ordre de magnitud majors, gràcies al caràcter monocristal·lí de les nostres capes.

Així mateix per a les nostres capes, a causa de la combinació de l'increment del *bandgap* i el *band filling*, el front d'absorció es desplaça a energies majors (fins a 2.89 eV per a la mostra del 15%), augmentant així el rang de transparència en l'espectre visible.

Els resultats d'aquest estudi ens han permés establir una relació directa entre les propietats estructurals i elèctriques, demostrant la potencial utilitat d'aquest compost ternari crescut sota les condicions experimentals concretes.



Capítol 7

Conclusions

D'acord amb els objectius marcats a la introducció, en aquest capítol sintetitzarem les principals conclusions que es poden extraure del treball dut a terme al llarg de la present tesi doctoral.

Seguint l'esquema general, estructurarem aquest capítol començant amb un primer apartat dedicat a les conclusions del creixement dels òxids binaris CdO i ZnO. Un segon apartat englobarà les principals aportacions que es deriven de l'estudi del compost ternari en els dos extrems de concentració. I finalment, un tercer apartat recollirà les conclusions de caràcter general.

7.1 Òxids binaris

7.1.1 CdO

Amb l'objectiu d'aconseguir capes primes de CdO s'ha realitzat un estudi de les primeres etapes de creixement a partir del qual s'ha pogut demostrar un mecanisme de creixement del tipus Volmer-Weber,

Capítol 7. Conclusions

constatant-se l'existència d'un gruix lliandar que marca la fita inferior a l'obtenció de capes planes i compactes.

Donat que els creixements es duen a terme sota un règim difusiu, el fet de disminuir els fluxos dels materials precursors ha esdevingut en una reducció de la velocitat de creixement, i per tant en una major eficiència en el procés de formació de les capes, donant lloc a una disminució d'aquest gruix lliandar.

En aqueix sentit, la millora en la coalescència de les capes s'ha aconseguit amb la promoció d'un augment de la densitat de punts de nucleació a través d'un atac químic previ dels substrats de safir-*r*. D'aqueixa manera, el gruix lliandar de capes de CdO d'alta qualitat cristal·lina amb una orientació *out-plane* [002] s'ha reduït fins als 20 nm.

Adicionalment, les mesures HRXRD demostren que les relacions epitaxials es mantenen independentment del gruix de la capa en el rang estudiat. A més, l'acoblament de la xarxa de CdO al safir es produeix mitjançant una lleugera expansió dels paràmetres de xarxa *in-plane*, que deixa un desacoblament de xarxes tensional de -1% i -8% en les dues direccions principals.

7.1.2 ZnO

Per al cas del ZnO s'ha observat un canvi d'orientació *out-plane* de les capes amb la temperatura de creixement que es pot associar als canvis en mobilitat superficial dels àtoms, que formen la capa, amb la temperatura.

7.2. Aliatge ternari

S'ha aconseguit ZnO no polar amb una única orientació *out-plane* $[11\bar{2}0]$, d'alta qualitat cristal·lina amb un gruix llinar de 45 nm. Un valor significatiu, tenint en compte un major desajust entre els paràmetres de xarxa del ZnO i el safir-*r* respecte del CdO.

Així mateix, el marcat caràcter heteroepitaxial d'aquest tipus de creixements cobra especial rellevància per a gruixos menors i s'ha comprovat que, sota les condicions experimentals plantejades, el creixement en dues etapes amb la intenció de promoure el creixement lateral, va en detriment de la morfologia plana desitjada.

Adicionalment, el recuit tèrmic al mateix reactor MOCVD ha donat lloc a evaporacions i no pas a la coalescència de les capes. Aquest fet, que pot estar relacionat amb les condicions concretes del nostre sistema per a subministrar energia tèrmica, deixa la porta oberta a la futura utilització d'equips amb una aportació més ràpida d'energia, com els RTA.

7.2 Aliatge ternari

Pel que fa al ternari derivat dels binaris CdO i ZnO, s'ha estudiat la fase cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ i l'hexagonal $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

7.2.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$

En el cas del $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, amb l'estudi de la temperatura de creixement del binari s'ha demostrat com aquesta és crítica per a la incorporació de Cd en la xarxa hexagonal. Apareix un efecte competitiu entre el creixement d'una xarxa cristal·lina de ZnO de qualitat (favorable a les

Capítol 7. Conclusions

temperatures més altes) i la incorporació de cadmi en aquesta (que s'incentiva a les temperatures més baixes).

Amb les nostres condicions de treball, i emprant una capa *buffer* de 45 nm de ZnO crescuda a $T_{SP}=408^{\circ}\text{C}$, la temperatura de creixement del ternari que assegura un màxim de concentració de Cd en la xarxa hexagonal no polar és de $T_{SP}=308^{\circ}\text{C}$, sense la presència d'altres fases cristal·lines.

Aquesta optimització de temperatura per al compost ternari ha permès una major incorporació a la xarxa hexagonal respecte al 8.5% de Cd prèviament establert utilitzant la mateixa tècnica de creixement en capes de l'ordre micromètric, tal com s'ha pogut demostrar de la caracterització estructural d'aquestes.

7.2.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

Pel que fa a la regió rica en cadmi, l'estudi conjunt de la HRXRD amb el TEM ens ha permès establir diferents regions dins d'un ampli rang de concentracions.

Així s'ha determinat una incorporació màxima mesurada amb EDX de 10.4% de Zn en una xarxa cúbica $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ amb una única orientació *out-plane* [002] i una coexistència de fases per a concentracions de zinc majors.

L'estudi de les dislocacions en la xarxa d'una única fase cúbica ha revelat un augment d'aquestes amb el percentatge de Zn, i més marcadament de les dislocacions de tipus *screw*. Açò és, els àtoms de Zn

7.3. Conclusions generals

distorsionen la xarxa de manera que els dominis cristal·lins tendeixen a inclinar-se en la direcció perpendicular a la superfície del substrat a causa del mateix mecanisme de creixement.

Finalment, l'estudi conjunt amb la UPM ha permès demostrar la importància de la monocristal·linitat i fase única de les capes obtingudes per a les seues propietats elèctriques.

Així, s'ha aconseguit una resistivitat per a les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ amb un 10.4% de Zn de 1.96×10^{-4} (gràcies a valors de mobilitat per dalt dels $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), que no solament suposa un valor rècord en aquest tipus de materials sinó que a més és comparable amb altres òxids conductors transparents que dominen el mercat hui en dia, oferint així nous camins per a l'optoelectrònica.

7.3 Conclusions generals

El treball dut a terme al llarg d'aquesta tesi ha contribuït al coneixement envers el creixement dels òxids binaris de cadmi i zinc, així com de l'aliatge ternari associat.

L'estudi del ternari com dues regions individuals ens ha permès trobar unes condicions similars de temperatura per al creixement de l'aliatge, que en qualsevol cas s'allunyen de les condicions habituals de creixement dels òxids binaris. En eixe marc, la incorporació de l'element aliè (Cd o Zn) a la xarxa de fase única (hexagonal o cúbica) s'ha vist afavorida gràcies a aquest procés.

Capítol 7. Conclusions

Així mateix, tot i les dificultats intrínseques en el control del procés, s'ha demostrat la importància del creixement en una única fase i orientació *out-plane* per a les propietats associades.

Apèndix A

Alguns conceptes bàsics de cristal·lografia

A.1 Índexs de Miller

Tot material cristal·lí consta d'una sèrie de plans d'àtoms que estan espaiats una distància d i poden definir-se diversos conjunts de plans atòmics, cadascun amb una distància d diferent. Els índexs de *Miller*^[130] s'assignen a un sistema de plans cristal·logràfics per a poder identificar-los unívocament. Aquests índexs són una terna de nombres enters, negatius o positius, h, k, l recíprocs a les interseccions del pla amb els eixos \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} del sistema de coordenades que defineix una cel·la unitat. Per a representar plans cristal·lins s'utilitzen entre parèntesis (h, k, l) , per a les direccions entre claudàtors $[h, k, l]$ i per a les famílies de plans o plans equivalents entre claus $\{h, k, l\}$.

Apèndix A. Alguns conceptes bàsics de cristal·lografia

A.1.1 Sistema cúbic

Per raons geomètriques^[73], l'espaiat interplanari en un cristall amb estructura cúbica, com seria el cas del CdO, es pot calcular a partir dels índexs de *Miller* que defineixen el pla (h, k, l) , amb l'equació A.1, on a és el paràmetre de xarxa del cristall ($\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\|$).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (\text{A.1})$$

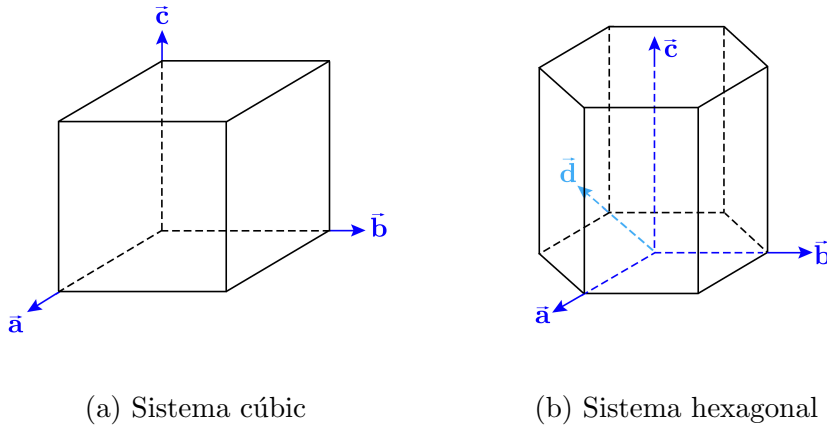


Figura A.1: Eixos de coordenades dels dos sistemes cristal·lins.

A.1.2 Sistema hexagonal

Per a una estructura hexagonal, com la del ZnO, empren l'equació A.2 on a i c són els paràmetres de xarxa en el sistema hexagonal, és a dir $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|$ i $\|\vec{c}\|$, respectivament^[81].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (\text{A.2})$$

A.1. Índexs de Miller

No obstant això, en el cas d'estructures hexagonals és habitual treballar amb una notació de 4 índexs: la notació de Miller-Bravais, que va ser introduïda perquè plans equivalents tingueren índexs permutables, i poder així identificar famílies de plans fàcilment.

En aquesta notació, s'incorpora un quart índex i , definit com el recíproc a la intersecció del pla amb l'eix \vec{d} (representat a la Figura A.1b) i de manera que se satisfà l'equació A.3.

$$i = -(h + k) \quad (\text{A.3})$$

Seguint aquesta notació, hem representat a la Figura A.2 els quatre plans principals que s'utilitzen habitualment en l'estructura hexagonal.

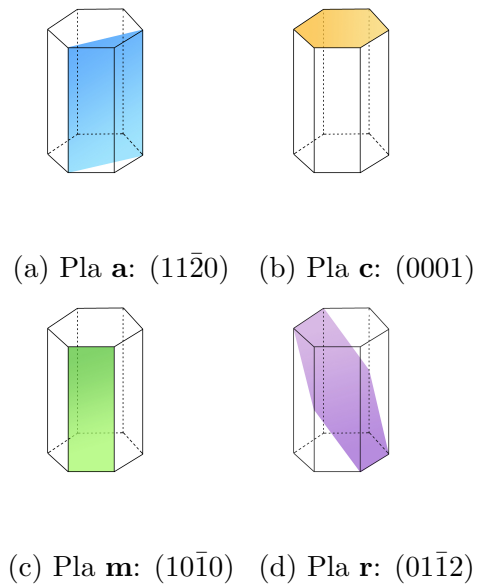


Figura A.2: Plans principals de l'estructura hexagonal segons els eixos definits a la Figura A.1b.

A.2 Espai recíproc

El concepte d'espai recíproc s'utilitza freqüentment en cristal·lografia per tal de simplificar l'estudi de la difracció, de manera que els punts de la xarxa recíproca corresponen a les direccions d'un conjunt de plans amb el mateix espaiat a la xarxa real. En aquest apartat hem sintetitzat allò més rellevant, si bé es pot consultar el formalisme detallat a la bibliografia^[73].

La relació entre els vectors unitaris entre l'espai real $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ i l'espai recíproc $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$, ve donada per les equacions A.4, on el denominador representa el volum de la cel·la unitària en l'espai real. En termes d'unitats, si a la xarxa real mesurarem les distàncies en Å, a la xarxa recíproca les mesurarem en Å⁻¹.

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad , \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad , \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad .\end{aligned}\tag{A.4}$$

El mòdul d'un vector a la xarxa recíproca $\vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ representa la inversa de la distància interplanària d_{hkl} dels plans (hkl) de l'espai real segons l'equació A.5

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}\tag{A.5}$$

A la Figura A.3 trobem un exemple gràfic en dues dimensions de la relació entre l'espai real i l'espai recíproc per a una cel·la cúbica i una hexagonal.

A.2. Espai recíproc

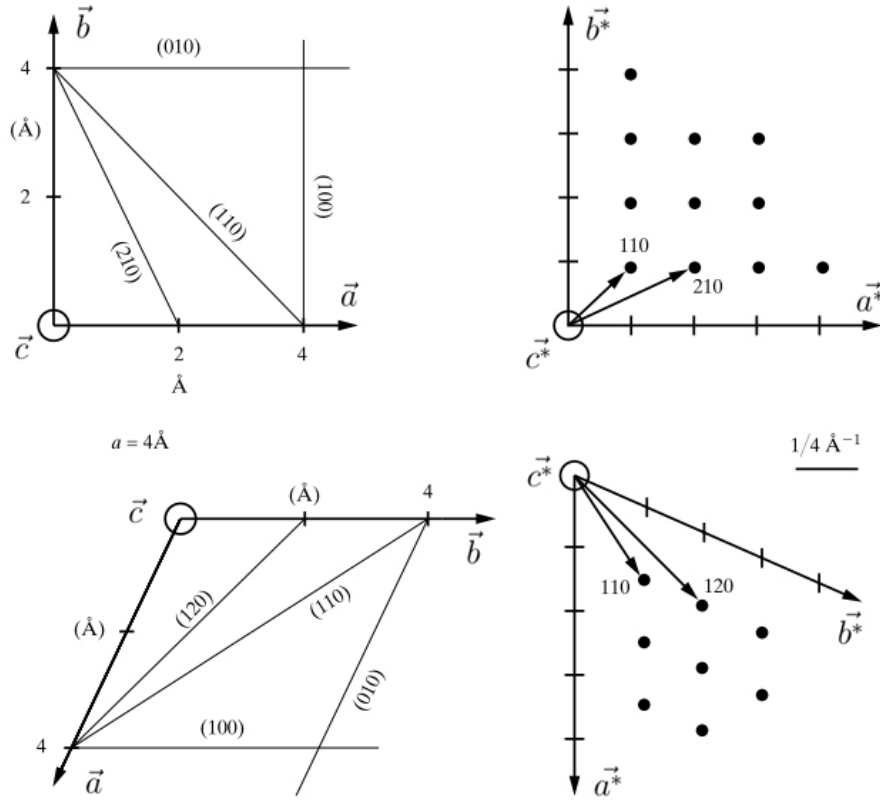


Figura A.3: Exemple de xarxa cristal·lina cúbica (dalt) i hexagonal (baix) a l'espai real (esquerra) i a l'espai recíproc (dreta). Imatge adaptada de [73].



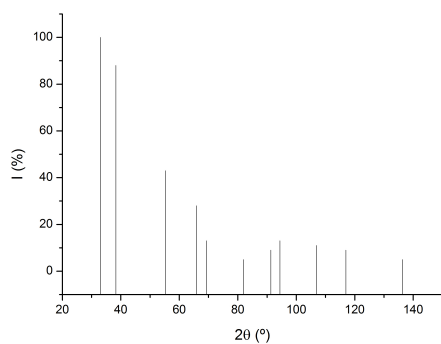
Apèndix B

Fitxes cristal·logràfiques

B.1 CdO

Fórmula	CdO
Sistema	Cúbic
Grup espacial	<i>Fm3m</i>
Número de grup espacial	225
a (Å)	4.6953
b (Å)	
c (Å)	

h	k	l	d (Å)	2 θ (°)	I (%)
1	1	1	2.71200	33.002	100.0
2	0	0	2.34900	38.286	88.0
2	2	0	1.66100	55.260	43.0
3	1	1	1.41600	65.912	28.0
2	2	2	1.35500	69.290	13.0
4	0	0	1.17420	81.994	5.0
3	3	1	1.07720	91.302	9.0
4	2	0	1.04990	94.393	13.0
4	2	2	0.95840	106.977	11.0
3	3	3	0.90360	116.965	9.0
4	4	0	0.83000	136.273	5.0



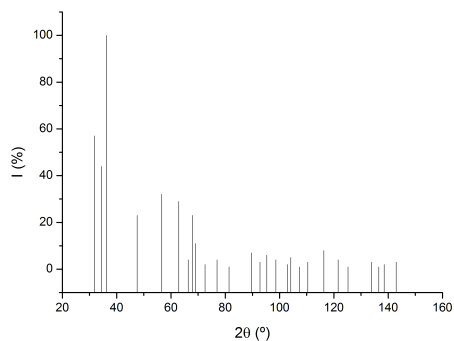
Resum de la informació de la fitxa cristal·logràfica del CdO a la referència [74].

Apèndix B. Fitxes cristal·logràfiques

B.2 ZnO

Fórmula	ZnO
Sistema	Hexagonal
Grup espacial	$P6_3mc$
Número de grup espacial	186
a (Å)	3.2498
b (Å)	
c (Å)	5.2066

h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I (%)
1	0	0	2,8143	31,770	57,0
0	0	2	2,6033	34,422	44,0
1	0	1	2,4759	36,253	100,0
1	0	2	1,9111	47,539	23,0
1	1	0	1,6247	56,603	32,0
1	0	3	1,4771	62,864	29,0
2	0	0	1,4071	66,380	4,0
1	1	2	1,3781	67,963	23,0
2	0	1	1,3582	69,100	11,0
0	0	4	1,3017	72,562	2,0
2	0	2	1,2380	76,955	4,0
1	0	4	1,1816	81,370	1,0
2	0	3	1,0931	89,607	7,0
2	1	0	1,0638	92,784	3,0
2	1	1	1,0422	95,304	6,0
1	1	4	1,0159	98,613	4,0
2	1	2	0,9846	102,946	2,0
1	0	5	0,9766	104,134	5,0
2	0	4	0,9556	107,430	1,0
3	0	0	0,9381	110,392	3,0
2	1	3	0,9069	116,279	8,0
3	0	2	0,8825	121,572	4,0
0	0	6	0,8677	125,188	1,0
2	0	5	0,8370	133,932	3,0
1	0	6	0,8293	136,520	1,0
2	1	4	0,8237	138,513	2,0
2	2	0	0,8125	142,918	3,0

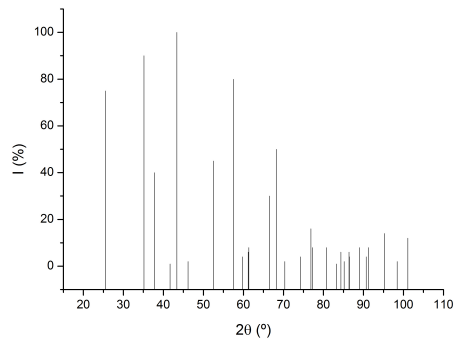


Resum de la informació de la fitxa cristal·logràfica del ZnO a la referència [75].

B.3 Safir

Fórmula	Al_2O_3
Sistema	Hexagonal
Grup espacial	$R - 3c$
Número de grup espacial	167
a (Å)	4.7580
b (Å)	
c (Å)	

h	k	l	d (Å)	2θ (°)	I (%)
0	1	2	3,47900	25,584	75,0
1	0	4	2,55200	35,137	90,0
1	1	0	2,37900	37,785	40,0
0	0	6	2,16500	41,685	1,0
1	1	3	2,08500	43,363	100,0
2	0	2	1,96400	46,184	2,0
0	2	4	1,74000	52,553	45,0
1	1	6	1,60100	57,519	80,0
2	1	1	1,54600	59,769	4,0
1	2	2	1,51400	61,166	6,0
0	1	8	1,51000	61,345	8,0
2	1	4	1,40400	66,548	30,0
3	0	0	1,37400	68,198	50,0
1	2	5	1,33700	70,359	2,0
2	0	8	1,27600	74,268	4,0
1	0	10	1,23900	76,882	16,0
1	1	9	1,23430	77,229	8,0
2	2	0	1,18980	80,695	8,0
3	0	6	1,16000	83,219	1,0
2	2	3	1,14700	84,378	6,0
1	3	1	1,13820	85,184	2,0
3	1	2	1,12550	86,378	6,0
1	2	8	1,12460	86,464	4,0
0	2	10	1,09880	89,021	8,0
0	0	12	1,08310	90,665	4,0
1	3	4	1,07810	91,204	8,0
2	2	6	1,04260	95,263	14,0
0	4	2	1,01750	98,410	2,0
2	1	10	0,99760	101,095	12,0



Resum de la informació de la fitxa cristal·logràfica del safir a la referència [76].



Bibliografia

- [1] M. Frankenheim, “Ueber die Verbindung verschiedenartiger Krystalle,” *Annalen der Physik*, vol. 37, pp. 516–522, 1836.
- [2] L. Royer, “Recherches expérimentales sur l’épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d’espèces différentes,” *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, vol. 51, pp. 7–159, 1928.
- [3] J. Bardeen and W. Brattain, “The transistor, a semi-conductor triode,” *Physical Review*, vol. 74, pp. 230–231, 1948.
- [4] N. E. Promisel, “The Scientific Society and National Materials Problems,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 163–167, 1971.
- [5] H. J. Scheel, “Historical aspects of crystal growth technology,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, no. 1, pp. 1–12, 2000.
- [6] B. Ray, *II-VI Compounds: International Series of Monographs in The Science of The Solid State*. Pergamon, 1st ed., 2013.
- [7] A. Romeo, D. Bätzner, H. Zogg, and A. Tiwari, “Potential of CdTe thin film solar cells for space applications,” in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Conference and Exhibition*, pp. 2183–2186, 2001.

Bibliografía

- [8] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morko, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [9] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, pp. 829–858, 2004.
- [10] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, 2009.
- [11] R. Chandiramouli and B. G. Jeyaparakash, “Review of CdO thin films,” *Solid State Sciences*, vol. 16, pp. 102–110, 2013.
- [12] J. Zúñiga Pérez, “ZnCdO: Status after 20 years of research,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 69, pp. 36–43, 2017.
- [13] V. Venkatachalapathy, A. Galeckas, M. Trunk, T. Zhang, A. Azarov, and A. Y. Kuznetsov, “Understanding phase separation in ZnCdO by a combination of structural and optical analysis,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 12, p. 125315, 2011.
- [14] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, and F. Henneberger, “Visible band-gap ZnCdO heterostructures grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 20, pp. 10–13, 2006.
- [15] A. Hierro Cano, V. Muñoz Sanjosé, E. Muñoz Merino, C. Martínez Tomas, S. Agouram, M. Montes Bajo, and J. M. Chave-

Bibliografía

- aux, “Plasmonica basada en oxidos para fotodetectores de IR,” *Proyecto TEC2017-85912-C2 MINECO*.
- [16] R. Stanley, “Plasmonics in the mid-infrared,” *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 409–411, 2012.
- [17] G. V. Naik, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, “Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 24, pp. 3264–3294, 2013.
- [18] V. Muñoz Sanjose, A. Hierro Cano, E. Muñoz Merino, C. Martinez Tomas, S. Agouram, J. M. Chauveau, and S. Ringel, “Ingeniería de bandas con nuevas estructuras de semiconductores II-VI para optoelectrónica avanzada de VIS-IR.,” *Proyecto TEC2014-60173-C2-1-R MINECO*.
- [19] S.-H. Chan, M.-C. Li, H.-S. Wei, S.-H. Chen, and C.-C. Kuo, “The Effect of Annealing on Nanothick Indium Tin Oxide Transparent Conductive Films for Touch Sensors,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, 2015.
- [20] R. J. Lewis, *Hawley’s condensed chemical dictionary*. Wiley, 15th ed., 2007.
- [21] K. Bädeker, “Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermo-elektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen,” *Annals of Physics*, vol. 22, pp. 749–766, 1907.
- [22] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 3rd ed., 2004.
- [23] P. H. Jefferson, S. A. Hatfield, T. D. Veal, P. D. C. King, C. F. McConville, J. Zúñiga Pérez, and V. Muñoz Sanjosé, “Bandgap

Bibliografía

- and effective mass of epitaxial cadmium oxide,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 2, p. 022101, 2008.
- [24] M. Zaien, N. M. Ahmed, and Z. Hassan, “Effects of annealing on the optical and electrical properties of CdO thin films prepared by thermal evaporation,” *Materials Letters*, vol. 105, pp. 84–86, 2013.
- [25] Q. Zhou, Z. Ji, B. Hu, C. Chen, L. Zhao, and C. Wang, “Low resistivity transparent conducting CdO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature,” *Materials Letters*, vol. 61, no. 2, pp. 531–534, 2007.
- [26] J. R. Bakke, C. Hägglund, H. J. Jung, R. Sinclair, and S. F. Bent, “Atomic layer deposition of CdO and $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 140, no. 2-3, pp. 465–471, 2013.
- [27] J. Zúñiga Pérez, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz Sanjosé, “X-ray characterization of CdO thin films grown on a-, c-, r- and m-plane sapphire by metalorganic vapour phase-epitaxy,” *Physica Status Solidi C*, vol. 2, no. 3, pp. 1233–1238, 2005.
- [28] J. Zúñiga Pérez, C. Munuera, C. Ocal, and V. Muñoz Sanjosé, “Structural analysis of CdO layers grown on r-plane sapphire (01 $\bar{1}$ 2) by metalorganic vapor-phase epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 271, no. 1-2, pp. 223–228, 2004.
- [29] S. Rajappan Achary, S. Agouram, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz Sanjosé, “One-step growth of isolated CdO nanoparticles on r-sapphire substrates by using

Bibliografia

- the spray pyrolysis methodology,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 44, p. 23137, 2014.
- [30] J. B. Webb, D. F. Williams, and M. Buchanan, “Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering,” *Applied Physics Letters*, vol. 39, no. 8, pp. 640–642, 1981.
- [31] S. K. Ghandhi, R. J. Field, and J. R. Shealy, “Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc,” *Applied Physics Letters*, vol. 37, no. 5, pp. 449–451, 1980.
- [32] B. Cockyane and P. J. Wright, “Metalorganic chemical vapour deposition of wide band gap II-VI compounds,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 68, no. 1, pp. 223–230, 1984.
- [33] C.-C. Kuo, C.-C. Liu, S.-C. He, J.-T. Chang, and J.-L. He, “The Influences of Thickness on the Optical and Electrical Properties of Dual-Ion-Beam Sputtering-Deposited Molybdenum-Doped Zinc Oxide Layer,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, pp. 1–5, 2011.
- [34] A. Ashrafi and C. Jagadish, “Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 7, 2007.
- [35] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, “Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 5, pp. 2595–2602, 1999.

Bibliografia

- [36] J. J. Zhu, T. Aaltonen, V. Venkatachalapathy, A. Galeckas, and A. Y. Kuznetsov, “Structural and optical properties of polar and non-polar ZnO films grown by MOVPE,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 5020–5024, 2008.
- [37] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, “Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 9, pp. 1237–1239, 2001.
- [38] H. S. Kang, J. W. Kim, J. H. Kim, S. Y. Lee, Y. Li, J. S. Lee, J. K. Lee, M. A. Nastasi, S. A. Crooker, and Q. X. Jia, “Optical property and Stokes’ shift of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ thin films depending on Cd content,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 6, p. 066113, 2006.
- [39] H. Park, G. Nam, H. Yoon, J. S. Kim, J.-S. Son, and J.-Y. Leem, “Photoluminescent properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films prepared by sol-gel spin-coating method,” *Electronic Materials Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 497–500, 2013.
- [40] L. Li, Z. Yang, Z. Zuo, J. H. Lim, and J. L. Liu, “Thermal stability of CdZnO thin films grown by molecular-beam epitaxy,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 14, pp. 4734–4737, 2010.
- [41] D. M. Detert, K. B. Tom, C. Battaglia, J. D. Denlinger, S. H. N. Lim, A. Javey, A. Anders, O. D. Dubon, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Fermi level stabilization and band edge energies in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 23, p. 233708, 2014.

- [42] T. Noorunisha, V. Nagarethinam, M. Suganya, D. Praba, S. Ilan-govan, K. Usharani, and A. Balu, “Doping concentration and annealing temperature effects on the properties of nanostructu-red ternary CdZnO thin films towards optoelectronic applicati-ons,” *Optik - International Journal for Light and Electron Op-tics*, vol. 127, no. 5, pp. 2822–2829, 2016.
- [43] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, and A. Ates, “Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol-gel method,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 065421, 2009.
- [44] A. Abdolazadeh Ziabari and F. E. Ghodsi, “Synthesis and characterization of nanocrystalline CdZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating process,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 4, pp. 1228–1232, 2011.
- [45] D. M. Detert, S. H. M. Lim, K. Tom, A. V. Luce, A. Anders, O. D. Dubon, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Crystal structure and properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys across the full composition range,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 23, p. 232103, 2013.
- [46] T. C. Zhang and A. Y. Kuznetsov, “Surface/strain energy balance controlling preferred orientation in CdZnO films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 5, p. 053512, 2011.
- [47] A. C. Jones and M. L. Hitchman, “Overview of Chemical Vapour Deposition,” *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, pp. 1–36, 2009.
- [48] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Princi-ples, Technology and Applications*. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2nd ed.

Bibliografia

- [49] T. R. Scott, G. King, and J. M. Wilson, "UK Patent 778.383.8," 1954.
- [50] H. M. Manasevit, "Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 12, no. 4, pp. 156–159, 1968.
- [51] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, "The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 116, no. 12, pp. 1725–1732, 1969.
- [52] H. M. Manasevit, "The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13-14, pp. 306–314, 1972.
- [53] V. Muñoz Sanjosé and S. J. C. Irvine, "ZnO and related materials," in *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE): Growth, Materials Properties and Applications* (S. Irvine and P. Capper, eds.), ch. 11, Wiley, In press.
- [54] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, eds., *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer, 2008.
- [55] A. C. Jones and M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. Royal Society of Chemistry Publishing, 2009.
- [56] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*. Academic Press, 1999.

Bibliografía

- [57] D. Shaw, “Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors,” in *Crystal Growth: Theory and Techniques* (C. H. L. Goodman, ed.), vol. 1, Springer US, 1974.
- [58] I. Mora Seró, *Crecimiento de los compuestos II-VI mediante MOCVD: Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . PhD thesis, University of Valencia, 2004.
- [59] J. Zúñiga Pérez, *Crystal growth and characterization of II-VI oxides thin films*. PhD thesis, University of Valencia, 2005.
- [60] D. N. Montenegro Martinez and D. Nathalie, *Crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD*. PhD thesis, University of Valencia, 2014.
- [61] L. M. Guia Martín, *Creixement del MgCdO : un nou aliatge ternari d'òxids II -VI*. PhD thesis, University of Valencia, 2017.
- [62] R. Betsch, “Parametric analysis of control parameters in MOCVD,” *Journal of crystal growth*, vol. 77, pp. 210–218, 1986.
- [63] R. Tena-Zaera, J. Zúñiga Pérez, C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz Sanjosé, “Numerical study of the ZnO growth by MOCVD,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, no. 1-3, pp. 237–245, 2004.
- [64] V. Sallet, C. Thiandoume, J. F. Rommeluere, A. Lusson, A. Rivière, J. P. Rivière, O. Gorochoy, R. Triboulet, and V. Muñoz Sanjosé, “Some aspects of the MOCVD growth of ZnO on sapphire using tert-butanol,” *Materials Letters*, vol. 53, no. 1-2, pp. 126–131, 2002.

Bibliografia

- [65] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter, *Epitaxy*, vol. 62. Springer, 2004.
- [66] J. L. Zilko, “Metal Organic Chemical Vapor Deposition : Technology and Equipment,” *Thin-Film Deposition Processes and Technologies*, pp. 151–203, 2001.
- [67] K. Watanuki, H. Asahara, A. Inokuchi, T. Kadota, C. Hasegawa, H. Kanato, A. Teramoto, Y. Shirai, and T. Ohmi, “Thermal Decomposition Characteristics of Metal-organic Materials of Zinc Oxide for Evaluation as MOCVD,” *215th ECS Meeting, Abstract 703*, 2009.
- [68] Y. Kuniya, Y. Deguchi, and M. Ichida, “Physicochemical properties of dimethylzinc, dimethylcadmium and diethylzinc,” *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 337–348, 1991.
- [69] C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, and O. Gorochov, “Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 5, pp. 1411–1415, 2009.
- [70] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik, *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*. Springer, 2009.
- [71] W. Bragg and B. W.L., “The reflexion of X-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London, A.*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [72] M. Siegbahn, “Relations between the K and L series of the high-frequency spectra,” *Nature*, vol. 96, no. 2416, p. 676, 1916.

Bibliografia

- [73] B. Cullity and S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 3rd ed., 2014.
- [74] “JCPDS card N° 00-005-0640.”
- [75] “JCPDS card N° 00-036-1451.”
- [76] “JCPDS card N° 00-010-0173.”
- [77] K. Kallip, “Creative Commons Licence BY-SA 4.0.”
- [78] M. A. Moram and M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 3, p. 036502, 2009.
- [79] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 22–31, 1953.
- [80] K. Nagao and E. Kagami, “X-ray thin film measurement techniques VII. Pole figure measurement,” *The Rigaku Journal*, vol. 27, no. 2, pp. 6–14, 2011.
- [81] P. Fewster, *X-ray Scattering from Semiconductors*. London: Imperial College Press, 2nd ed., 2003.
- [82] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [83] W. Zhou and Z. L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, 2006.
- [84] D. McMullan, “Scanning electron microscopy 1928–1965,” *Scanning*, vol. 17, no. 3, pp. 175–185, 1995.

Bibliografia

- [85] M. T. Snella, *Drift Correction for Scanning-Electron Microscopy*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [86] P. Jin and X. Li, “Correction of image drift and distortion in a scanning electron microscopy,” *Journal of Microscopy*, vol. 260, no. 3, pp. 268–280, 2015.
- [87] FEI Company, “An introduction to electron microscopy,” *Booklet*, 2013.
- [88] O. Briot, “MOVPE growth of nitrides,” in *Group III Nitride Semiconductor Compounds* (B. Gil, ed.), ch. 3, 1998.
- [89] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, 1998.
- [90] H. Quon and D. Malanka, “Chemical vapour deposition of epitaxial ZnO films,” *Materials Research Bulletin*, vol. 10, pp. 349–354, 1975.
- [91] Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route, S. A. DiCarolis, R. Hiskes, and R. D. Jacowitz, “Solid source MOCVD for the epitaxial growth of thin oxide films,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 128, pp. 788–792, 1993.
- [92] K. Kaiya, K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Okamoto, and H. Yamamoto, “Growth of a high quality ZnO film on sapphire by atmospheric pressure halide vapor phase epitaxy using ZnO buffer layers,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 969–972, 2000.
- [93] A. Ashrafi, H. Kumano, I. Suemune, Y. Ok, and T. Seong, “CdO epitaxial layers grown on (001) GaAs surfaces by metalorganic

Bibliografía

- molecular-beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, pp. 518–522, 2002.
- [94] A. Huerta-Barberà, L. M. Guia, O. Klymov, V. Marín-Borrás, C. Martínez-Tomás, J. Tamayo-Arriola, A. Kurtz, M. Montes Bajo, E. Muñoz, A. Hierro, and V. Muñoz Sanjosé, “MOCVD growth of CdO very thin films: Problems and ways of solution,” *Applied Surface Science*, vol. 385, pp. 209–215, 2016.
- [95] E. Burstein, “Anomalous optical absorption limit in InSb,” *Physical Review*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, 1954.
- [96] T. S. Moss, “The interpretation of the properties of indium antimonide,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, no. 10, pp. 775–782, 1954.
- [97] T. Terasako, T. Yamanaka, S. Yura, M. Yagi, and S. Shirakata, “Photoluminescence, photoacoustic and Raman spectra of zinc oxide films grown by LP-MOCVD using diethylzinc and water as precursors,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 5, pp. 1546–1551, 2010.
- [98] T. Moriyama and S. Fujita, “Growth Behavior of Nonpolar ZnO on M-plane and R-plane Sapphire by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 11, pp. 7919–7921, 2005.
- [99] A. R. Kaul, O. Y. Gorbenko, A. N. Botev, and L. I. Burova, “MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 38, no. 4-6, pp. 272–282, 2005.

Bibliografia

- [100] P. Souletie and B. W. Wessels, "Growth kinetics of ZnO prepared by organometallic chemical vapor deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 3, no. 4, pp. 740–744, 1988.
- [101] K. Ogata, K. Maejima, S. Fujita, and S. Fujita, "Growth mode control of ZnO toward nanorod structures or high-quality layered structures by metal-organic vapor phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 248, pp. 25–30, 2003.
- [102] S. Nicolay, S. Fay, and C. Ballif, "Growth Model of MOCVD Polycrystalline ZnO," *Crystal Growth and Design*, vol. 9, no. 11, pp. 4957–4962, 2009.
- [103] J. Xie, J. Dong, A. Osinsky, P. Chow, Y. Heo, D. Norton, S. Pearton, X. Dong, C. Adelmann, and C. Palmstrøm, "Growth of a-plane ZnO Thin Films on r-plane Sapphire by Plasma-assisted MBE," *Materials Research Society symposia proceedings*, vol. 891, pp. 1–6, 2006.
- [104] C. Y. Peng, W. L. Wang, Y. T. Ho, J. S. Tian, and L. Chang, "Interfacial structure of a-plane ZnO grown on r-plane sapphire by pulsed laser deposition," *Materials Letters*, vol. 94, pp. 165–168, 2013.
- [105] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, S. Fujita, and S. Fujita, "ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, pp. 553–557, 2002.
- [106] B. P. Zhang, Y. Segawa, K. Wakatsuki, Y. Kashiwaba, and K. Haga, "Structural and optical properties of ZnO films grown

Bibliografia

- on R-Al₂O₃ substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 24, pp. 3953–3955, 2001.
- [107] M. R. Laskar, T. Ganguli, A. A. Rahman, A. Mukherjee, N. Hatui, M. R. Gokhale, and A. Bhattacharya, “Distorted wurtzite unit cells: Determination of lattice parameters of nonpolar a-plane AlGaN and estimation of solid phase Al content,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, 2011.
- [108] F. Bertram, S. Giemsch, D. Forster, J. Christen, R. Kling, C. Kirchner, and A. Waag, “Direct imaging of phase separation in ZnCdO layers,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 6, pp. 129–132, 2006.
- [109] S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki, and J. Temmyo, “Zn_{1-x}Cd_xO film growth using remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 8B, pp. 1088–1090, 2004.
- [110] J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, and J. Temmyo, “Zn_{1-x}Cd_xO systems with visible band gaps,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 9, p. 091914, 2006.
- [111] J. Zúñiga Pérez, V. Muñoz Sanjosé, M. Lorenz, G. Benndorf, S. Heitsch, D. Spemann, and M. Grundmann, “Structural characterization of a-plane Zn_{1-x}Cd_xO (0 ≤ x ≤ 0.085) thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, p. 023514, 2006.
- [112] S. Muthukumar, J. Zhong, Y. Chen, Y. Lu, and T. Siegrist, “Growth and structural analysis of metalorganic chemical vapor

Bibliografia

- deposited (11 $\bar{2}$ 0) Mg_xZn_{1-x}O (0<x<0.33) films on (01 $\bar{1}$ 2) R-plane Al₂O₃ substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 5, pp. 742–744, 2003.
- [113] S. Muthukumar, Y. Chen, J. Zhong, F. Cosandey, Y. Lu, and T. Siegrist, “Metalorganic chemical vapor deposition and characterizations of epitaxial Mg_xZn_{1-x}O (0≤x≤0.33) films on r-sapphire substrates,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 261, no. 2-3, pp. 316–323, 2004.
- [114] B. Hahn, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, and W. Gebhardt, “MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, no. 7, pp. 788–791, 1998.
- [115] D. A. Lamb and S. J. Irvine, “Growth properties of thin film ZnO deposited by MOCVD with n-butyl alcohol as the oxygen precursor,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 273, no. 1-2, pp. 111–117, 2004.
- [116] A. Lusson, N. Hanèche, V. Sallet, P. Galtier, V. Muñoz Sanjosé, J. Zúñiga Pérez, S. Agouram, J. Bastos Segura, and E. Leroy, “Structural and Optical Properties of Zn_(1-x)Cd_xO Solid Solutions Grown on ZnO Substrates by Using MO-CVD,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 53, no. 1, pp. 158–162, 2008.
- [117] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel, “X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 14, pp. 2145–2147, 2000.

Bibliografia

- [118] T. A. Lafford, B. K. Tanner, and P. J. Parbrook, “Direct measurement of twist mosaic in GaN epitaxial films as a function of growth temperature,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, pp. 245–248, 2003.
- [119] S. R. Lee, A. M. West, A. A. Allerman, K. E. Waldrip, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio, D. D. Koleske, and C. R. Abernathy, “Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidths of GaN, AlGa_N, and AlN heterolayers,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 24, p. 241904, 2005.
- [120] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, “Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry,” *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, vol. 77, no. 4, pp. 1013–1025, 1998.
- [121] M. A. Moram, C. S. Ghedia, D. V. S. Rao, J. S. Barnard, Y. Zhang, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, “On the origin of threading dislocations in GaN films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 073513, 2009.
- [122] P. Gay, P. B. Hirsch, and A. Kelly, “The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 3, pp. 315–319, 1953.
- [123] A. Purohit, S. Chander, S. L. Patel, K. J. Rangra, and M. S. Dhaka, “Substrate dependent physical properties of evaporated CdO thin films for optoelectronic applications,” *Physics Letters*,

Bibliografía

- Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 381, no. 22, pp. 1910–1914, 2017.
- [124] B. Hymavathi, B. Rajesh Kumar, and T. Subba Rao, “Investigations on Physical Properties of Nanostructured Cr doped CdO Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 8, pp. 7867–7874, 2017.
- [125] P. Velusamy, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, J. Viegas, and E. Elangovan, “Structural, microstructural, optical and electrical properties of spray deposited rare-earth metal (Sm) ions doped CdO thin films,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 6, pp. 4152–4164, 2015.
- [126] J. Tamayo-Arriola, A. Huerta-Barberà, M. Montes Bajo, E. Muñoz, V. Muñoz Sanjosé, and A. Hierro, “Rock-salt CdZnO as a transparent conductive oxide,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 22, p. 222101, 2018.
- [127] Y. S. Choi, C. G. Lee, and S. M. Cho, “Transparent conducting $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films prepared by the sol-gel process,” *Thin Solid Films*, vol. 289, no. 1-2, pp. 153–158, 1996.
- [128] H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, and M. Medles, “Investigations on $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films obtained by spray pyrolysis,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 73, no. 3, pp. 249–259, 2002.
- [129] A. Dakhel, “Structural and optoelectronic properties of Zn-incorporated CdO films prepared by sol-gel method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 539, pp. 26–31, 2012.

Bibliografia

[130] W. Miller, *A Treatise on Crystallography*. Pitt Press, 1839.