

UNIVERSIDAD DE VALENCIA
Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

**Composición, estructura interna y
transporte electrónico de nanohilos
individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ e InN**

Por

M^a Isabel Gómez Gómez

Supervisada por:

Núria Garro Martínez
Andrés Cantarero Saéz

VALENCIA
Junio 2014

*A Ester, a mis padres y a mis
abuelos, mis pilares
fundamentales... y
especialmente a Jota*

Índice general

1. Introducción y objetivos	5
2. Propiedades físicas y crecimiento de nanohilos de nitruros del grupo III	17
2.1. Estructura cristalina	17
2.2. Propiedades vibracionales	20
2.2.1. Fonones en aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$	24
2.2.2. Efectos de la deformación en las propiedades vibracionales	25
2.3. Propiedades ópticas y electrónicas	27
2.3.1. Efecto Burstein-Moss	29
2.3.2. Efectos de superficie	31
2.4. Transporte electrónico en NWs de InN	33
2.5. Crecimiento por epitaxia de haces moleculares	35
3. Técnicas experimentales	41
3.1. Espectroscopía Raman	41
3.1.1. Fundamentos de espectroscopía Raman	42
3.1.2. Dispersión Raman Resonante	52
3.1.3. Dispersión Raman en nanohilos	53
3.1.4. Sistema experimental para medidas de espectroscopía Raman	54
3.2. Difracción de rayos X	55
3.2.1. Sistema de XRD	56
3.3. Espectroscopía de dispersión de Rayos X	57
3.3.1. Fundamentos de EDX	58
3.3.2. Sistema HRTEM-EDX	60
3.3.3. Análisis químico mediante EDX	64
3.3.4. Método de relación de intensidades de Cliff-Lorimer	71

3.4.	Litografía	73
3.4.1.	Sistema de litografía por haz de electrones	76
3.5.	Medidas de transporte en NWs	77
3.5.1.	Sistema de medidas eléctricas	79
4.	Caracterización óptica de conjuntos de nanohilos de In-GaN	81
4.1.	Crecimiento y descripción de las muestras	82
4.2.	Caracterización de nanohilos de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos a diferente temperatura	83
4.2.1.	Morfología	83
4.2.2.	Caracterización por espectroscopía Raman	85
4.2.3.	Caracterización por difracción de rayos X	90
4.2.4.	Medidas de fotoluminiscencia	92
4.2.5.	Discusión	93
4.3.	Caracterización de nanohilos de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos con distinto contenido de Ga	95
4.3.1.	Morfología	95
4.3.2.	Caracterización por espectroscopía Raman	96
4.3.3.	Caracterización por difracción de rayos X	97
4.3.4.	Medidas de fotoluminiscencia	99
4.3.5.	Discusión	101
4.4.	Conclusiones	102
5.	Microanálisis de nanohilos individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por espectroscopía de dispersión de rayos X	105
5.1.	Descripción y preparación de las muestras	106
5.2.	Espectros de EDX	108
5.3.	Perfiles lineales de EDX de nanohilos individuales	112
5.4.	Análisis de la composición química de NWs con estructura núcleo-corteza	118
5.5.	Microanálisis en NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por XRF	120
5.6.	Discusión	125
6.	Estudio de nanohilos individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por espectroscopía Raman resonante	127
6.1.	Preparación de las muestras y montaje experimental	128

6.2.	Estudio de las reglas de selección de la dispersión Raman en NWs individuales	129
6.3.	Estudio de la homogeneidad de NWs individuales y los efectos de resonancia	134
6.4.	Efectos del campo de deformaciones en NWs con estructura núcleo-corteza	139
6.5.	Análisis de la composición de nanohilos individuales . . .	143
6.6.	Discusión	145
7.	Medidas eléctricas en nanohilos de InN	149
7.1.	Descripción de los NWs	149
7.2.	Preparación de las muestras	150
7.2.1.	Elección y preparación del sustrato	151
7.2.2.	Transferencia de NWs sobre el sustrato	152
7.2.3.	Contactos eléctricos sobre NWs individuales por EBL153	
7.2.4.	Contactos macroscópicos	159
7.3.	Medidas eléctricas	160
7.3.1.	Prevención en las medidas eléctricas en nanohilos individuales	160
7.3.2.	Resultados y discusión	161
8.	Conclusiones	165
	Summary and conclusions	169
	Publicaciones	i
	Bibliografía	ix

Abreviaturas

BEP	beam equivalent pressure	presión equivalente de del haz
CBM	conduction band minimum	mínimo de la banda de conducción
CCD	charge-coupled device	dispositivo de carga acoplada
CNL	charge neutrality level	nivel de neutralidad de carga
CVD	chemical vapor deposition	deposición química en fase vapor
DOS	density of states	densidad de estados
EBL	electron beam lithography	litografía por haz de electrones
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy	espectroscopía por dispersión de energías de rayos X
EELS	electron energy-loss spectroscopy	espectroscopía de pérdida de energía de electrones
EFS	Fermi stabilization energy	energía de estabilización de Fermi
EMMA	electron microscope micro-analyzer	microscopio electrónico micro-analizador
EUV	extreme ultraviolet	ultravioleta extremo
FEG	field emission gun	cañón de emisión de campo
FET	field effect transistor	transistor de efecto campo
FWHM	full width at a half maximum	anchura a media altura
HCP	hexagonal close packing	ultravioleta extremo
HVPE	hydride vapor-phase epitaxy	epitaxia en fase vapor mediante hidruros
IR	infrared	infrarrojo

IUPAC	international union of pure and applied chemistry	unión internacional de química pura y aplicada
LD	laser diode	diodo láser
LED	light emitting diode	diodo emisor de luz
MBE	molecular beam epitaxy	epitaxia de haces moleculares
MCA	multichannel analyzer	analizador multicanal
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition	deposición química organometálica en fase vapor
NC	nanocolumn	nanocolumna
NP	nanopillar	nanopilar
NW	nanowire	nanohilo
OL	optical lithography	litografía óptica
PA-MBE	plasma assisted MBE	MBE asistida por plasma
PDP	phonon deformation potentials	potenciales de deformación de los fonones
PL	photoluminescence	fotoluminiscencia
RF	radio frequency	radiofrecuencia
RHEED	reflection high energy electron diffraction	reflejo de difracción de electrones de alta energía
RRS	resonant Raman scattering	dispersión Raman resonante
SAED	selected area diffraction	difracción de electrones de área seleccionada
SEM	scanning electron microscope	microscopía de barrido electrónico
SO	surface optical modes	modos ópticos superficiales
TEM	transmission electron microscopy	microscopía electrónica de transmisión
UHV	ultra high vacuum	ultra alto vacío
VBM	valence band maximum	máximo de la banda de valencia
VIS	visible	visible
WDS	wavelength dispersive X-ray spectroscopy	espectroscopía por dispersión de longitud de onda de rayos X
WF	X write-field	campos de exposición X
WZ	wurtzite	wurtzita
XRD	X ray diffraction	difracción de rayos X
XRF	X ray fluorescence	fluorescencia de rayos X

1 Introducción y objetivos

El número de investigaciones acerca de las propiedades del InN y del GaN, así como de las aleaciones ternarias de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se ha incrementado enormemente en los últimos 20 años. Estos materiales son semiconductores de banda prohibida directa con aplicaciones en emisores y detectores de radiación en el rango de energía comprendido entre la banda prohibida del InN (0.65 eV) [1], situada en el IR cercano, y la del GaN (3.42 eV) [2, 3], localizada en el UV. La banda prohibida del $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ puede recorrer potencialmente todo ese rango energético variando x , entre 0 y 1 [4], como puede observarse en la Figura 1.1. Adicionalmente, estos materiales presentan alta estabilidad térmica y química. Estas propiedades les convierten en buenos candidatos para aplicaciones tales como: LEDs [5], LDs [6], células solares [7, 8], sensores [9], etc.

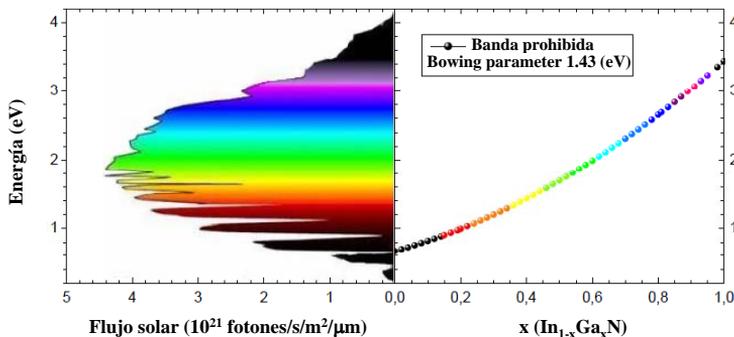


Figura 1.1: Panel izquierdo: Espectro solar con el correspondiente flujo de fotones. Panel derecho: Variación de la energía de la banda prohibida de la aleación $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en función de la concentración de Ga (adaptada de las Refs. [10, 11]).

Desde las primeras síntesis, el progreso en el conocimiento de las propiedades y el desarrollo de las aplicaciones del InN y del GaN han venido marcados principalmente por las mejoras en su calidad cristalina. La falta

de sustratos con parámetros de red y coeficientes de expansión térmica que se ajusten a los del InN y del GaN dificulta enormemente el crecimiento libre de tensiones, con la consiguiente aparición de dislocaciones. Otra dificultad en el crecimiento InN es su baja temperatura de disociación, que hace que el crecimiento del InN sea todavía más difícil que el del GaN. En 1969 se obtuvo por primera vez GaN monocristalino crecido epitaxialmente sobre zafiro [12], siendo uno de los primeros materiales crecidos por deposición química organometálica en fase vapor (MOCVD), del inglés metal “organic chemical vapor deposition”. En 1971, al mismo tiempo que se investigaban sus propiedades fundamentales, se consiguió el primer diodo emisor de luz (LED), del inglés “light emitting diode”, azul con estructura metal aislante semiconductor [13]. Sin embargo, las dificultades en la mejora de la calidad cristalina y del control sobre el dopaje p hicieron que se perdiera el interés que había generado esta familia de compuestos. A principios de los 90, una vez superada la dificultad de conseguir conductividad de tipo p [14, 15], se consiguió el primer LED azul de GaN de unión $p-n$. Dos años más tarde se logró crecer mediante MOCVD capas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de alta calidad con emisión desde el verde hasta el UV en función del contenido en In [16]. Este acontecimiento impulsó enormemente la investigación en dispositivos emisores que utilizan como capa activa el $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$, dando lugar a dispositivos comerciales como: pantallas de cristal líquido, LEDs, diodos laser (LDs), del inglés “laser diodes”, etc.

Pese a la integración del $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en aplicaciones comerciales, actualmente todavía existen cuestiones importantes por resolver, como la fuerte caída que sufre la eficiencia de la emisión para longitudes de onda en el verde y más largas. Este comportamiento se conoce por su nombre en inglés como el “green valley of death” [17, 18] y está representado en la Figura 1.2. El origen de esta pérdida de eficiencia se atribuye a múltiples efectos, como son: la descomposición espínodal en las aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ para concentraciones de In por encima del 30% [19]; el confinamiento cuántico debido al efecto Stark que separa las funciones de onda del electrón y el hueco; y la recombinación no radiativa asociada con defectos nativos. Por tanto, superar el “green valley of death” pasaría por obtener $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de mejor calidad cristalina con porcentajes de In por encima del 30%. La obtención de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ homogéneo en todo el rango de composiciones es problemática, debido a la gran diferencia

de temperaturas de disociación del InN en GaN que provocan problemas de solubilidad y de separación de fase. La imposibilidad de una distribución aleatoria de In y Ga en $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ da lugar a lo que se denomina *miscibility-gap* [19, 20].

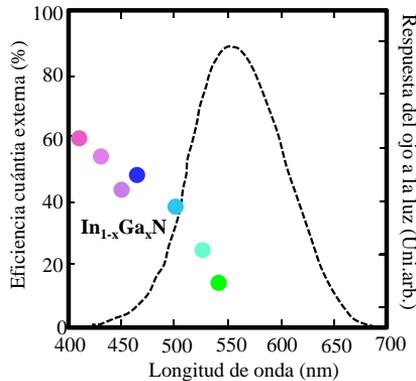


Figura 1.2: Eficiencia cuántica externa de LEDs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ comerciales (círculos de colores) y curva de respuesta a la luz del ojo humano (adaptada la Ref.[18])

El conocimiento de las propiedades del InN y de las aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ricas en In es menor que el del GaN y de las aleaciones más ricas en Ga. Este desfase se debe a que hasta el año 2002 la banda prohibida del InN estaba establecida en 1.9 eV y próximas a esa energía se encontraban las bandas prohibidas de semiconductores alternativos bien caracterizados como el AlGaAs y el In(Ga, Al)AsP, eclipsando el interés por el InN. En 2002, la mejora en la calidad cristalina del InN, lograda al crecer capas de dicho material por MBE, hizo posible una medida más precisa de la energía de su banda prohibida a baja temperatura que se estableció en 0.65 eV [21–23]. Con este nuevo valor, el rango en el que podría sintonizarse la banda prohibida de aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en función de su composición se extiende hasta el infrarrojo (IR) cercano, $\lambda \sim 1.9 \mu\text{m}$, ajustándose completamente al espectro solar y, por lo tanto, posibilitando nuevas aplicaciones en el campo de las células solares multi-unión [10, 24] o de las aplicaciones en comunicaciones ópticas, en las que una de las bandas de transmisión utilizadas está en $1.55 \mu\text{m}$, es decir, \sim

0.8 eV. Este hallazgo impulsó considerablemente el interés por el InN y las aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ricas en In. Sin embargo, a pesar de que se ha progresado en la síntesis de capas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$, todavía hoy es difícil crecer aleaciones ricas en In con pocas dislocaciones debido a la falta de sustratos nativos para el crecimiento epitaxial.

Los nitruros del grupo III presentan, bajo determinadas condiciones de crecimiento, cierta preferencia por el crecimiento unidimensional. El crecimiento unidimensional da lugar a nanoestructuras con diámetros que van desde ~ 10 nm a varios cientos de nm y longitudes al menos dos veces su diámetro, que se conocen como nanocolumnas (NC), nanopilares (NP) o nanohilos (NW), del inglés “nanowire”; en este trabajo se utilizará este último término. Se ha demostrado que el crecimiento de GaN y de InN en forma filiforme conlleva una mejor calidad cristalina de estos materiales respecto a la obtenida en forma de capas. Estudios teóricos determinan que el crecimiento en forma de NW debe mejorar la relajación de la deformación incluso en sistemas con gran desajuste del parámetro de red entre el material que quiere crecerse y el sustrato [25]. El crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE), del inglés “molecular beam epitaxy”, ha permitido obtener NWs de GaN y de InN de alta calidad cristalina en ausencia de catalizadores empleando una atmósfera muy rica en nitrógeno durante el crecimiento [26]. La geometría de los NWs, además de relajar la deformación en la interfase con el sustrato, favorece la disminución de la deformación en las aleaciones ternarias de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ debida al gran desajuste de los parámetros de red del InN y del GaN [27]. Las primeras aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con forma de NW se crecieron por epitaxia en fase vapor mediante hidruros (HVPE), del inglés “hydride vapor-phase epitaxy”, sobre un sustrato de Si, logrando conjuntos o matrices de NWs crecidos a lo largo del eje c libres de defectos y con emisión en el azul (428 nm). La fracción molar de In en los NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se investigó por espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (EDX), del inglés energy “dispersive X-ray spectroscopy”, concluyendo que el contenido era del 10 % [28]. La misma técnica de crecimiento se empleó utilizando como sustrato el zafiro [29]. Aunque el HVPE parecía un método prometedor para el crecimiento de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$, la máxima incorporación de In estimada en un conjunto de NWs se limitaba al 20 %, obtenida por espectroscopía por dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS), del inglés “wavelength dispersive X-Ray spectroscopy” y fotoluminiscencia

(PL), del inglés “photoluminescence” [29]. Esta limitación es inherente a la técnica de crecimiento, debido al exceso de hidrógeno, producto de la reacción del HCl con los precursores metálicos de In y Ga [30]. Se investiga la obtención y el control de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ sobre NWs de GaN [31–34] como paso previo a su aplicación como integrante de heteroestructuras cuánticas radiales y axiales [35–40]. Los primeros resultados de crecimiento de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por MBE recogidos en la literatura se publicaron en 2006 [31]. Utilizando puntos de GaN como semillas de nucleación sobre un sustrato de Si se obtuvieron NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con contenido en In superior al 85 %, estimado de medidas de PL y difracción de rayos X (XRD), del inglés, X ray diffraction. En 2007, el problema del control en la incorporación de In en todo el rango de composiciones fue superado utilizando como método de crecimiento la deposición química en fase vapor (CVD), del inglés “chemical vapor deposition”, de haluros a baja temperatura ($T_s = 525\text{--}575^\circ\text{C}$ [41]) sobre sustratos de Si, zafiro y cuarzo en ausencia de catalizadores [42]. Los resultados de difracción de rayos X y de electrones de los NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ obtenidos por este método, en general, demostraron que no existe separación de fase. Sin embargo, para NWs de concentraciones de In entre el 70 y 90 % imágenes de contraste de fase obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), del inglés “transmission electron microscopy”, revelaron modulaciones en la composición. Pruebas de la mejora en la calidad cristalina en NWs de GaN crecidos por MBE sobre Si directamente [43] o sobre una capa amortiguadora de AlN [44] y también sobre zafiro [45] son la ausencia de dislocaciones y los picos de emisión excitónica estrechos e intensos observados en la región del UV. También se han obtenido NWs de InN de alta calidad cristalina por MBE, libres de defectos y de deformaciones [46–53]. En los NWs de nitruros del grupo III crecidos directamente sobre Si se encuentra una capa amorfa de SiN_x entre el sustrato y el NW, debido a la fuerte afinidad del N para enlazarse con el Si, que puede causar desorientación de los NWs respecto al sustrato [26, 50, 54]. Las medidas de PL mostraron emisión sintonizable en el visible para composiciones entre 0 y 60 % de In, como se recoge en la Figura 1.3 (a), aunque para las concentraciones de In más bajas se observó luminiscencia amarilla asociada a defectos. El estudio de las intensidades de la emisión de PL, recogidas en la Figura 1.3 (b), mostró que el “green valley of death” quedaba superado. La caracterización óptica se completó con medidas

de absorción, ver la Figura 1.3 (c). Los NWs más ricos en In tienen un borde de absorción por encima de 1 eV, evidenciando el efecto de llenado de las bandas debido a un alto dopaje no intencionado para las muestras más ricas en In. Los resultados de las dos técnicas de caracterización óptica anteriores, junto con los de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), del inglés “electron energy-loss spectroscopy”, se correlacionaron con la composición obtenida por EDX, como muestra la Figura 1.3(d), corroborando el efecto de llenado de banda para muestras ricas en In. Los logros de este método de crecimiento se atribuyen a la baja temperatura del sustrato ($T_s \sim 550^\circ\text{C}$) y al alto ritmo de crecimiento empleados.

El crecimiento por MBE, puesto que permite una temperatura de crecimiento bastante baja comparada con otras técnicas, como por ejemplo MOCVD, es un buen método para crecer NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en todo el rango de composiciones, incluso con alto contenido en In. El primer intento de crecer NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ricos en In por MBE sobre Si sin catalizadores se llevó a cabo en 2007 [26]. Este trabajo recoge, entre otros temas, el estudio de la incorporación de In en función de la temperatura del sustrato. Los porcentajes de In en los NWs se estiman a partir de los resultados de PL, quedando muy por debajo del valor nominal durante el crecimiento [26]. Un estudio similar realizado posteriormente presentó resultados muy parecidos [55], corroborando que a menor T_s se incorpora más In, al mismo tiempo que se degrada la calidad óptica. En este último trabajo la fracción molar de In se estimó a partir de medidas de EDX de conjuntos de NWs. Los resultados siguieron la misma tendencia que los obtenidos de la PL, sin embargo, fueron de un orden de magnitud menor. Esta discrepancia se encontró de nuevo en NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos en condiciones prácticamente iguales, en este caso la fracción molar de In se estimó, además de a partir de la PL, por difracción de electrones de área seleccionada (SAED), del inglés “selected area electron diffraction” [56]. Otros trabajos posteriores en los que se obtuvieron NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ a $T_s = 600$ y 625°C recogen la caracterización óptica de conjuntos de NWs por espectroscopía Raman cubriendo rangos de frecuencias muy anchos, sugiriendo la existencia de fluctuaciones de contenido en In [32]. La emisión de los NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ a temperatura ambiente presenta picos de emisión anchos que reflejan la distribución de composición inhomogénea y las deformaciones presentes en estos NWs [33, 37–39].

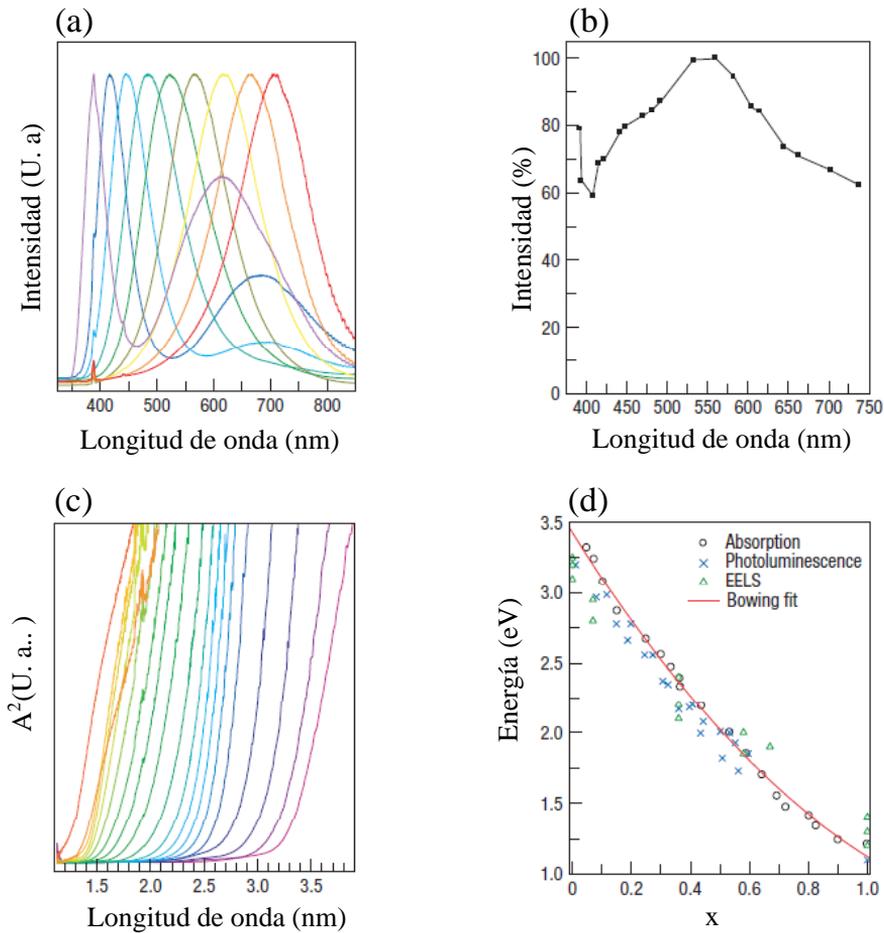


Figura 1.3: (a) Emisión de PL en el visible para muestras con composiciones de In entre 0 % y 60 %. (b) Intensidades de los picos de emisión. (c) Espectros de absorción óptica de grupos de NWs con concentraciones de In entre 100 %, línea naranja, y 0 %, línea rosa. (d) Resultados de la energía medida por absorción, PL y EELS en función de la composición molar de In (x). Figura adaptada de la Ref. [42].

La composición de la aleación en el interior de los NWs también puede estudiarse a través de mapas de fluorescencia de rayos X de las líneas K_{α} del Ga y L_{α} del In, como se muestra en las Figuras 1.4(a) y (b),

respectivamente. Estos estudios requieren la dispersión y el aislamiento de NWs individuales. También, se registraron espectros de EDX de dichas líneas en distintos puntos a lo largo del eje c de los NWs, excitando con el haz de electrones de un TEM, logrando resolución espacial nanométrica en el estudio punto a punto. Ambas caracterizaciones determinaron que

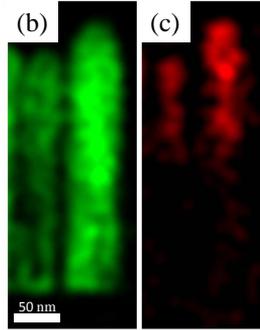


Figura 1.4: Mapa de rayos X de la línea K_α del Ga de un NW de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (a) y de la línea L_α del In (b). Figura adaptada de la Ref. [56].

la distribución en el interior de los NWs no es homogénea; el In se acumula en la punta del NW. Este resultado explicó el desacuerdo entre la fracción molar de In obtenida por PL y por SAED [56], evidenciando que características relevantes de los NWs se escapan a estudios en los que la caracterización proporciona información promedio del volumen total de material investigado. En los últimos años esos estudios se han extendido a investigar la composición a lo largo del radio de NWs individuales. Los resultados sugirieron la existencia de una estructura interna núcleo-corteza, núcleo más rico en In que la corteza, en la sección transversal a la altura de la punta del NW [38, 57].

Uno de los objetivos de esta tesis ha sido estudiar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos directamente sobre Si por MBE en ausencia de catalizador, empleando bajas temperaturas (400-500 °C) y concentraciones nominales tales que $[\text{In}] \geq 40\%$. Los resultados proporcionarán una mayor comprensión de la influencia de las condiciones de crecimiento en los mecanismos de formación de este tipo de estructuras, esencial para lograr el crecimiento

controlado necesario para desarrollar las potenciales aplicaciones basadas en NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.

La obtención de NWs de InN de alta calidad cristalina también abrió el camino hacia una mejor comprensión de las propiedades fundamentales del InN, menos conocidas que las del GaN, revelando grandes diferencias entre los NWs de ambos materiales. Un ejemplo de estas diferencias es el hecho de que la conductividad de los NWs de InN es varios órdenes de magnitud más alta que la de los NWs de GaN [58, 59]. Otras particularidades observadas en los NWs de InN son su carácter degenerado de tipo n , pese a no estar dopados intencionadamente, y la existencia de una capa de acumulación de electrones tanto en las superficies polares como no polares [54, 58–62].

La presencia de la capa de acumulación superficial, esquematizada en la Figura 1.5(a), da lugar a nuevas posibles aplicaciones de los NWs de InN, como su integración en sensores químicos y biológicos de alta sensibilidad [18] pero, al mismo tiempo, complica la interpretación los procesos de transporte en estos sistemas. El primer trabajo sobre propiedades de transporte en NWs de InN se llevó a cabo en NWs crecidos por CVD con oro como catalizador. Los NWs individuales con distintos diámetros se caracterizaron en configuración de dos puntas para estudiar el comportamiento de la conductancia en función del diámetro [63]. Para los NWs con diámetros más pequeños, por debajo de 100 nm, se observa un comportamiento anómalo que se atribuye a una mayor contribución de la capa de acumulación de carga superficial en la conducción [64]. Estudios posteriores en esa misma línea de investigación muestran una disminución de la conductancia al disminuir el diámetro del NW, comportamiento que se explica en base a un sencillo modelo que considera la conducción en la capa de acumulación y en el núcleo del NW como la debida a la suma de de las conductancias en paralelo [54, 59, 65], como se muestra en la Figura 1.5 (b). También se determina un diámetro crítico ($d_c=55$ nm) por debajo del cual el transporte tendrá lugar principalmente en la capa de acumulación del NW, mientras que por encima de d_c dominará el transporte a través del núcleo del NW [54].

Otras investigaciones se han centrado en el estudio de la evolución de la conductividad de los NWs de InN al disminuir la T en un rango entre 300 y 4 K. Las medidas realizadas en configuración de 2 puntas revelan un comportamiento metálico en NWs crecidos por MBE y por

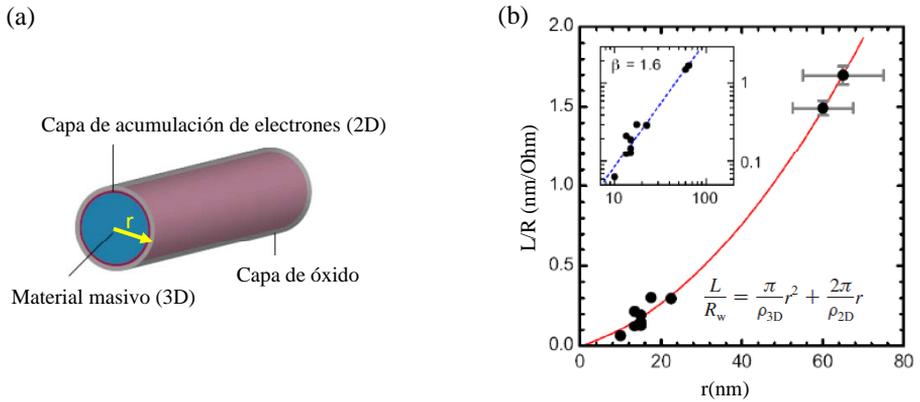


Figura 1.5: (a) Esquema de los dos canales de conducción observados en un NW de InN: la capa de acumulación de carga (2D) y el interior del NW o material masivo (3D), y de la capa superficial debida a la oxidación de la superficie de los NWs al entrar en contacto con la atmósfera. (b) Resultados del estudio de la conductancia (L/R) en función del radio, r , en NWs de InN, la fórmula corresponde al modelo de conducción empleado en la interpretación de los resultados. Figura adaptada de la Ref. [54].

CVD [65, 66]. Sin embargo, para NWs obtenidos por nitrificación *in situ* de In metálico puro sin catalizador en un flujo de amoníaco [67], se determina un comportamiento de semiconductor tipo n . Por otro lado, existen investigaciones centradas en algunas propiedades fundamentales, como la movilidad de los electrones (μ_e). Estos estudios se llevan a cabo en NWs individuales contactados en geometría de dos puntas sobre un sustrato como parte integrante de un FET. Medidas a temperatura ambiente revelan movilidades $\mu_e = 29,2$ [68], 55 [69] y 470 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [65], muy por debajo de la calculada teóricamente (12000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). La geometría empleada en las medidas hace que parte del voltaje incluya, no sólo la cantidad de tensión en el NW, sino también el de los contactos. Muy recientemente, se han medido movilidades muy superiores en NWs de InN intrínsecos en el interior de un microscopio de barrido electrónico (SEM), del inglés “scanning electron microscope”, provisto de nanosensores que evitan cualquier perturbación de la superficie de los NWs debida a los contactos. Este estudio demuestra que los NWs de mayores diámetros tienen movilidades en el rango comprendido entre 8000-12000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

a temperatura ambiente [70], próxima a la movilidad máxima predicha teóricamente. Este tipo de NWs se ha obtenido gracias al desarrollo de una estrategia para obtener NWs de InN intrínsecos en los que la capa de acumulación universalmente observada está ausente [71] y también NWs de InN de tipo p [72]. Cabe destacar que en todas las medidas de transporte mencionadas no ha podido evitarse la contribución de la resistencia de contacto, cuyo valor depende de la capa de óxido que inevitablemente se forma sobre los NWs de InN al someterse al aire [54], esquematizada en la Figura 1.5 (a). La forma de evitar el problema de las resistencias de contacto es medir en configuración de cuatro puntas. Debido a las dificultades técnicas que entraña el contactado de NWs individuales en dicha configuración por la reducida longitud de los mismos, sólo existe un trabajo que aborda este tipo de medidas. En dicho trabajo se estudia un NW de InN crecido por CVD y se observa un comportamiento de semiconductor a temperaturas por debajo de 80 K y de tipo metálico para temperaturas superiores [73].

Con objeto de ampliar el escaso conocimiento que se tiene hasta ahora sobre el transporte en NWs de InN, el siguiente objetivo de esta tesis fue investigar el transporte electrónico en NWs de InN en función de la temperatura, en el rango entre 300 y 4 K en configuración de cuatro puntas, completando al mismo tiempo la investigación de las propiedades electrónicas en NWs de InN realizada en este mismo grupo [54].

Esta tesis se organiza de la siguiente manera. En el Capítulo 2, se presentan las propiedades físicas generales de NWs de InN y de aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ junto con la técnica de crecimiento empleada para la obtención de las muestras investigadas en esta Tesis. En el Capítulo 3, se explican las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de las muestras junto con las descripciones de los sistemas experimentales. En el Capítulo 4 se recogen los resultados de la caracterización óptica, mediante espectroscopia Raman y PL, y estructural, a través de XRD, de conjuntos de NWs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidos por MBE bajo diferentes condiciones. Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos para conjuntos de NWs del Capítulo 4; el resto de la Tesis se dedica al estudio de NWs individuales. Mediante TEM-EDX y XRF con radiación de sincrotrón se estudia la distribución de la composición de NWs individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con resolución espacial nanométrica, los resultados se recogen en el Capítulo 5. El estudio de NWs individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se completa en el Capítulo 6

con la caracterización por espectroscopia Raman resonante de los mismos. Por último, con el fin de ampliar es escaso conocimiento del transporte electrónico en NWs de InN que se tiene actualmente, se desarrolla el protocolo para realizar contactos sobre NWs de InN por litografía por haz de electrones (EBL), del inglés electron beam lithography, necesarios para llevar a cabo posteriormente medidas de transporte a baja T . Esta parte del trabajo se encuentra en el Capítulo 7.

2 Propiedades físicas y crecimiento de nanohilos de nitruros del grupo III

Las propiedades físicas de los NWs de nitruros del grupo III coinciden en gran medida con las propiedades de los materiales masivos. Con el fin de proporcionar la base para la comprensión de los resultados de esta tesis, en este capítulo se explican brevemente las propiedades físicas más relevantes de los nitruros del grupo III, como son la estructura cristalina, recogida en la Sección 2.1, y las propiedades vibracionales, recogidas en la Sección 2.2. A continuación, en la Sección 2.3 se describen las estructuras electrónicas más relevantes del InN, GaN y de la aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. La estructura electrónica en las proximidades de las superficies cobran especial importancia para la interpretación de las propiedades ópticas y de transporte de los NWs de GaN y InN. El transporte electrónico en NWs de InN se aborda en la Sección 2.4, describiendo un modelo para la conductividad en NWs de InN desde un punto de vista clásico. Las configuraciones de uso más extendido en la realización de medidas de transporte en NWs se describen en la Subsección 3.5. Por último, en la Sección 2.5 se describe el crecimiento por epitaxia de haces moleculares y el sistema en el que se obtuvieron las muestras objeto de estudio de esta Tesis.

2.1. Estructura cristalina

Los nitruros del grupo III (AlN, GaN y InN) pueden tener diferentes estructuras cristalinas como: wurtzita (WZ), zincblenda (ZB) y sal de roca (RS), del inglés “rock salt”. La estructura de sal de roca sólo se da a altas presiones. En condiciones ambientales la estructura termodinámicamente estable es la de la WZ. Sin embargo, se ha logrado forzar el crecimiento de nitruros del grupo III en la estructura de la ZB por crecimiento epitaxial sobre sustratos cúbicos como: Si, SiC, MgO y GaAs [74], también se ha

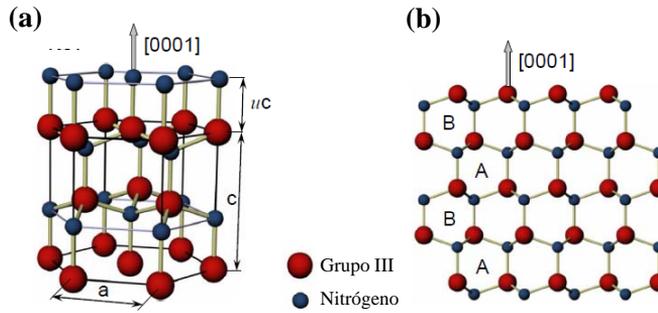


Figura 2.1: (a) Esquema de la celda unidad de la estructura WZ para nitruros del grupo-III, donde las esferas grandes rojas representan los átomos del grupo III (cationes) y las pequeñas azules los de N (aniones) junto con los parámetros característicos. (b) Apilamiento ABAB a lo largo del eje $[0001]$.

observado la coexistencia de las estructuras WZ y ZB en GaN [75] y capas de InN [76] dependiendo de las condiciones de crecimiento.

Las muestras que se investigaron en este trabajo tienen la estructura WZ; por tanto, a partir de ahora se describirán brevemente las características de dicha estructura. Los cristales con estructura WZ son uniaxiales y no-centrosimétricos, perteneciendo al grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Su celda unidad hexagonal queda definida, como puede observarse en la Figura 2.1(a), por los parámetros a , c y u . Los dos primeros, a y c , son los parámetros de red y corresponden a la distancia de un lado del plano hexagonal de la base y a la altura del prisma hexagonal, respectivamente, y cumplen la relación $c/a = \sqrt{8/3} = 1.6$ en la estructura compacta. El parámetro u se define como la distancia del enlace anión-cation a lo largo del eje $[0001]$ dividida por c , siendo su valor ideal $3/8 = 0.375$. La red de la WZ está formada por dos subredes con empaquetamiento hexagonal compacto (HCP), del inglés “hexagonal close packing”, y secuencia de empaquetamiento ABAB... a lo largo de la dirección $[0001]$, tal y como se representa esquemáticamente en la Figura 2.1(b). La subred del N se sitúa encima de la de los átomos del grupo III de manera que los átomos de una subred ocupan posiciones intersticiales tetraédricas de la siguiente subred.

En cristales reales con estructura WZ, los átomos se acomodan en la

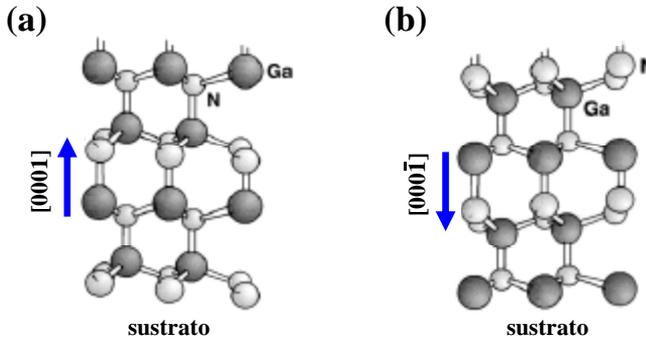


Figura 2.2: (a) Polaridad Ga: los enlaces a lo largo de la dirección c son desde catión (Ga) a anión (N) (b) Polaridad N: los enlaces a lo largo de la dirección c son desde anión (N) a catión (Ga). Figura adaptada de [77].

red de modo que existe una ligera distorsión de los tetraedros y la relación c/a se desvía de la ideal [78]. Las propiedades de simetría (estructura no-centrosimétrica de la WZ) junto con la diferencia de electronegatividades de los átomos que constituyen el material hacen que las posiciones de los centros de cargas positivas y negativas no coincidan [77], dando lugar a una polarización eléctrica macroscópica espontánea (\vec{P}_{esp}) [79] a lo largo de la dirección $[0001]$ cuyo signo e intensidad dependen de la desviación de la relación c/a del valor ideal. Los valores de c/a calculados para AlN, GaN e InN son 1.6190, 1.6336, y 1.6270, respectivamente [80] siendo $c/a = 1.6329$ para la WZ ideal. Así pues, los planos c de la WZ son planos polares. En general, los planos terminados en átomos del grupo III (Al, Ga o In) se denotan como (0001) plano A o de polaridad Al, Ga o In, y los terminados en N se designan como plano B $(000\bar{1})$ o de polaridad N, como se muestra en las Figura 2.2 (a) y (b), respectivamente. En nitruros del grupo III con estructura WZ, además del plano polar (0001) y la dirección asociada $[0001]$ que son, la superficie y la dirección de crecimiento más usadas, existen otros planos como: los planos m y a que son no polares y el r que es semi-polar, representados esquemáticamente en la Figura 2.3.

En materiales con la estructura WZ, cualquier esfuerzo aplicado a la estructura que modifique la relación c/a inducirá una polarización a lo largo del eje c , que se denomina polarización piezoeléctrica (\vec{P}_{pz}) [81].

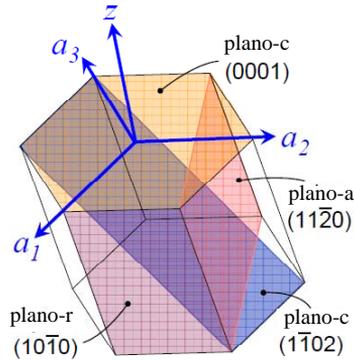


Figura 2.3: Esquema de los planos no polares (plano-*a* y plano-*m*), plano semi-polar (*r*) y plano polar (*c*) de la WZ.

En el diseño de dispositivos basados en nitruros del grupo III, es clave tener en cuenta los efectos de \vec{P}_{esp} y \vec{P}_{pz} [74, 77]. En heteroestructuras la discontinuidad de la polarización da lugar a una densidad de carga de polarización en las intercaras de la heteroestructura. Los campos piro y piezoeléctricos en los pozos cuánticos de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de los LEDs verdes crecidos en la dirección polar producen la separación espacial de electrones y huecos, causando una reducción considerable de la recombinación radiativa. Debido a su importancia tecnológica, existe una gran actividad en la investigación sobre el crecimiento en direcciones semipolares y no-polares para reducir la separación espacial de carga [82, 83].

2.2. Propiedades vibracionales

Los modos normales de vibración de un cristal, también conocidos como fonones [84] afectan a sus propiedades térmicas, eléctricas y ópticas. Las técnicas experimentales que suelen emplearse para la caracterización de fonones son la dispersión inelástica de neutrones, la espectroscopia de absorción IR y la espectroscopia de dispersión Raman (RS), del inglés “Raman scattering spectroscopy”. Esta última es la que se ha utilizado en este trabajo. Los fundamentos básicos de la dispersión Raman se explican en la Sección 3.1.

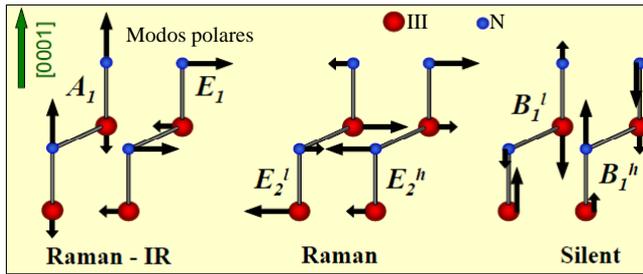


Figura 2.4: Esquema de los desplazamientos atómicos de los modos vibracionales de los fonones ópticos en el punto Γ para cristales con estructura WZ

El número de modos normales de vibración propagándose en una dirección determinada del cristal en un cristal que tenga s átomos en la celda primitiva será $3s$. Tres modos serán acústicos y los restantes $3s-3$ ópticos [85]. En los materiales con estructura WZ, $s=4$, por tanto, tendrán 3 modos acústicos y 9 modos ópticos. Como se vio en la sección anterior, la estructura de la WZ pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 lo que implica que bajo operaciones de simetría del cristal los diferentes modos vibracionales en el punto Γ de la zona de Brillouin tienen las siguientes representaciones irreducibles [86]: $\Gamma_{ac} + \Gamma_{op} = [A_1(z) + E_1(x,y)]_{ac} + [A_1(z) + E_1(x,y) + 2B_1 + 2E_2]_{op}$. Las letras entre paréntesis describen la dirección de polarización del fonón (dirección de vibración de los átomos de la celda unidad); si ésta es paralela a la dirección de propagación del fonón se dice que el fonón es longitudinal, si es perpendicular se dice que es transversal. En la Figura 2.4 se muestran los esquemas de los desplazamientos atómicos de los modos de vibración ópticos en la estructura de la WZ en el punto Γ [87]. En los modos de vibración representado por B_1 y E_2 los iones del mismo elemento oscilan en oposición de fase de modo que su desplazamiento no genera momento dipolar, por lo que recibe el nombre de fonones no polares. Los modos E_2 y los B de la misma simetría se mezclan dando lugar a E_{2h} , E_{2l} y B_h , B_l , respectivamente, con el subíndice h para los modos de frecuencias más altas, del inglés “high”, y l para los modos de frecuencias más bajas, del inglés “low”. Los modos E_2 son modos activos en espectroscopia Raman, sin embargo los modos B_1 no son activos ni en espectroscopia Raman ni de absorción IR,

por lo que se conocen como modos silenciosos. En los modos de vibración representados por A_1 y E_1 los iones de la celda unidad del grupo III oscilan en la misma dirección que los del N pero en sentidos opuesto, esto da lugar a undipolo eléctrico oscilante que polariza la celda unidad, por lo que se conocen como fonones polares. Estos modos son activos tanto en espectroscopia Raman como en absorción IR. En cristales no centrosimétricos, como es el caso, los desplazamientos atómicos de los fonones LO crean un campo eléctrico de largo alcance, que no existe para los modos TO . Consecuentemente, la frecuencia de los fonones LO es mayor que la de los modos TO . Este desdoblamiento de las frecuencias de los modos ópticos TO y LO se conoce como *frequency splitting* [85, 88]. Las frecuencias de fonones LO y TO están relacionadas con la permitividad dieléctrica del material a través de la relación de Lyddane-Sachs-Teller [89].

La variación de la frecuencia del fonón con el vector de ondas ($\omega(\mathbf{q})$) se conoce como relación de dispersión [85]. Las relaciones de dispersión de fonones pueden obtenerse experimentalmente por dispersión de neutrones [90] y por dispersión inelástica de rayos X [91] y de forma teórica simulando la dinámica de red en base a distintos métodos de cálculo: *ab initio* [92], modelo de enlace de carga adiabático [93] o un modelo fenomenológico basado en potenciales interatómicos por pares e interacción de Coulomb de ion rígido [94]. En las Figuras 2.5 (a) y (b) se muestran las curvas de dispersión de fonones del InN y del GaN a lo largo de las direcciones de alta simetría junto con la densidad de estados (DOS), del inglés “density of states”, de los fonones calculadas teóricamente [94, 95]. En los dos materiales las relaciones de dispersión de fonones tienen dos regiones de frecuencias separadas por un gap. En la Tabla 2.1 se recogen los valores típicos de las frecuencias de los fonones del InN y del GaN con estructura WZ en el punto Γ .

En semiconductores con la estructura de la WZ sólo se observan fonones longitudinales o transversales puros si su dirección de propagación coincide con la de los ejes principales del cristal. Para otras direcciones de propagación la frecuencia de los modos polares muestra una dependencia angular que da lugar a una mezcla de modos conocida como *quasi*-modos [101]. Como se vio en la Sección 2.1 en materiales uniaxiales el carácter polar de los modos LO viene dado por el campo electrostático de largo alcance que acompaña las vibraciones LO , mientras que los modos TO no

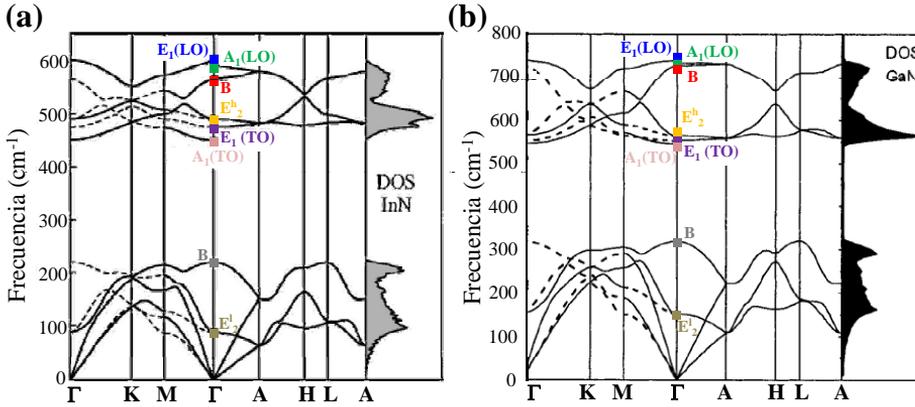


Figura 2.5: Curvas de dispersión calculadas para InN e GaN (WZ), suponiendo material masivo, junto con las densidad de estados de fonones (a) y (b) respectivamente.

Material	Low		(TO)		High		(LO)	
	E_2	B_1	A_1	E_1	E_2	B_1	A_1	E_1
InN [96]	87	200	480	476	488	540	580	570
InN [97]	87	220	448	476	488	565	586	593
InN [98]					490.1		585.4	
InN [92]	83*	225*	443*	467*	483*	576*	586*	595*
InN [99]	93*	202*	443*	470*	492*	568*	589*	605*
GaN [100]	144	319*	531.8	558.8	567.6	728*	734	741

Tabla 2.1: Frecuencias típicas de los fonones a $T=300\text{K}$ (en cm^{-1}) para el InN y el GaN con estructura WZ obtenidos experimentalmente, excepto los marcados con * que han sido calculados.

son polares, o no generan campo eléctrico, sólo tienen la contribución de corto alcance. Los desdoblamientos de las ramas fonónicas dependen de cuál de las dos interacciones sea la dominante en el cristal. Si las fuerzas electrostáticas de largo alcance dominan sobre la anisotropía del cristal la separación LO - TO es mayor que la A_1 - E_1 . En este caso, si la dirección de propagación del fonón no es estrictamente paralela o perpendicular a algún eje del cristal pueden observarse en los espectros Raman modos longitudinales o transversales de simetrías A_1 y E_1 mezcladas, que se

conocen como modos *quasi-LO* o *quasi-TO*, respectivamente [102]. La contribución de las simetrías A_1 y E_1 a los modos anteriores viene dada por [101]:

$$\omega_{Q(LO)}^2 = \omega_{A_1(LO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E_1(LO)}^2 \sin^2 \theta, \quad (2.1)$$

$$\omega_{Q(TO)}^2 = \omega_{E_1(TO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{A_1(TO)}^2 \sin^2 \theta, \quad (2.2)$$

donde $\omega_Q(\theta)$ denota la frecuencia del modo mezcla, θ es el ángulo entre el eje c y la dirección de propagación del fonón y ω_{A_1} y ω_{E_1} son las frecuencias de los modos A_1 y E_1 puros, respectivamente.

2.2.1. Fonones en aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$

Las aleaciones de semiconductores se forman, en general, por sustitución de átomos por especies atómicas de valencia idéntica. Esto tiene efectos importantes tanto en la estructura electrónica como en la dinámica de la red. En una aleación III-V ternaria ideal ($A_{1-x}B_xC$) los átomos del grupo V (C) ocupan todas las posiciones de los aniones, mientras que los átomos del grupo III (A y B) comparten las posiciones del catión de manera aleatoria con una relación de proporcionalidad $(1-x):x$ [103]. El comportamiento de los fonones ópticos en el punto Γ de aleaciones ternarias ($A_{1-x}B_xC$) prácticamente aleatorias se clasifica en tres clases [104, 105]:

- Comportamiento de modo único: Para cada fonón, la aleación presenta un único modo, de frecuencia intermedia que varía continua y linealmente con la fracción molar x de la aleación, reflejando las vibraciones promedias de un cristal.

$$\omega_\lambda^{A_{1-x}B_xC} = (1-x)\omega_\lambda^{AC} + x\omega_\lambda^{BC}, \quad (2.3)$$

donde $\lambda = A_1, E_1, E_2$ y B_1 . Los fonones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ pertenecen a esta clase.

- Comportamiento de dos modos: Para cada fonón (*LO* o *TO*) la aleación tiene dos modos de vibración que comparten la misma simetría, sus frecuencias se encuentran cercanas y evolucionan de manera aproximadamente proporcional a la fracción molar de sus componentes hacia las frecuencias de los binarios (AC, BC).

- Comportamiento de modo impureza I: Para cada fonón polar, hay un modo LO , un TO y uno de frecuencia intermedia I , denominado modo impureza; el modo es una mezcla del TO de uno de los binarios y el LO del otro.

La aleación que se estudia en este trabajo pertenece a la primera clase. En la Figura 2.6 se muestra la evolución de los modos ópticos en una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en función de su composición [105, 106].

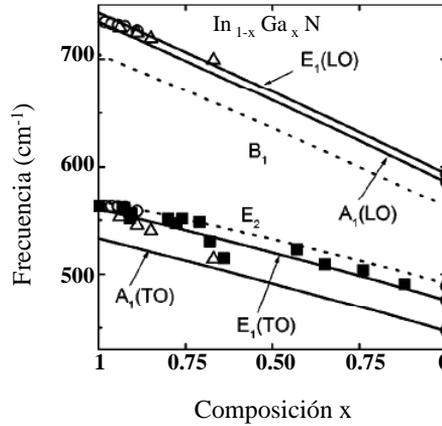


Figura 2.6: Frecuencias de los fonones para una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con estructura WZ en función de x . La figura ha sido adaptada de [105]. Las líneas continuas y discontinuas representan los valores de los distintos modos de vibración obtenidos teóricamente. Los datos experimentales se obtuvieron experimentalmente en diferentes trabajos: los cuadrados de [107], los triángulos (comunicación privada de [105]), las circunferencias de [104], y los círculos de [95, 108].

2.2.2. Efectos de la deformación en las propiedades vibracionales

Dentro del límite elástico la deformación de un cristal, representada por el tensor de deformaciones, ϵ_{kl} , está relacionada con el esfuerzo (tensión) σ_{ij} que la origina por la ley de Hooke:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad i, j, k, l = x, y, z \quad , \quad (2.4)$$

donde C_{ijkl} es el tensor de las constantes elásticas. Las componentes del tensor de esfuerzo σ_{ij} corresponden a una fuerza en la dirección i aplicada a la unidad de área del plano normal a la dirección j [85]. Debido a las propiedades de simetría de los tensores σ_{ij} y ϵ_{kl} , el tensor C_{ijkl} de rango cuatro puede reducirse a una matriz 6×6 utilizando la notación de Voigt ($xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz, zy \rightarrow 4, zx, xz \rightarrow 5, xy, yx \rightarrow 6$) [85, 109]:

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \epsilon_j \quad i, j, = 1, \dots, 6. \quad (2.5)$$

La matriz 6×6 de las constantes elásticas C_{ij} para cristales con estructura WZ viene dada por:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Los valores de las constantes de los nitruros del grupo III pueden consultarse en [109, 110]

Las deformaciones que sufre un cristal cambian las posiciones de equilibrio de los átomos y por tanto afectan a la dinámica de la red. En general, la frecuencias de los fonones de un cristal con estructura WZ deformado se desplazan o se desdoblan con respecto a las del cristal libre de deformación. En el límite de deformación lineal, el cambio de las frecuencias de los modos vibración de los fonones ópticos en el punto Γ se relacionan con la deformación por:

$$\Delta\omega(A_\lambda) = a(A_\lambda)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b(A_\lambda)\epsilon_{zz} \quad (2.7)$$

y

$$\Delta\omega(E_\gamma) = a(E_\gamma)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b(E_\gamma)\epsilon_{zz} \pm c(E_\gamma)\sqrt{(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_{xy}^2}, \quad (2.8)$$

donde $\lambda=1$ y $\gamma=1,2$, los coeficientes $a(A_\lambda, E_\gamma)$, $b(A_\lambda, E_\gamma)$ y $c(E_\gamma)$ son los

potenciales de deformación de los fonones (PDP), del inglés “phonon deformation potentials” [106].

2.3. Propiedades ópticas y electrónicas

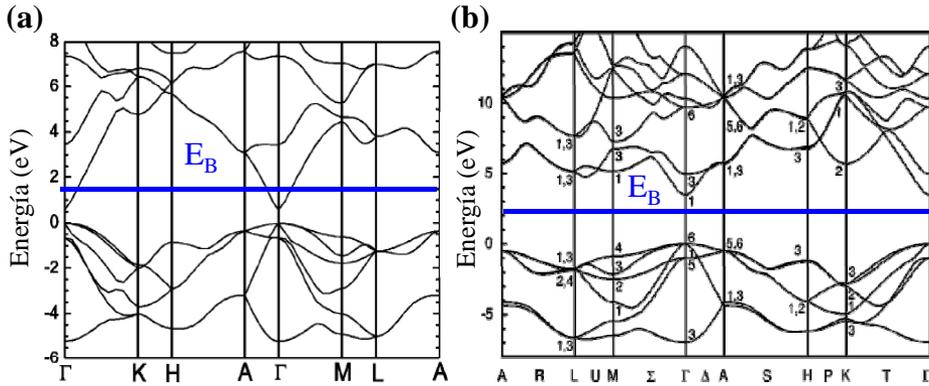


Figura 2.7: Bandas de energía del InN(a) y del GaN(b) con estructura WZ a lo largo de varias direcciones de la zona de Brillouin, adaptada de [111] y de [112], respectivamente. E_B denota la energía de estabilización de Fermi, que se explica más adelante.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores están determinadas por su estructura electrónica de bandas. A continuación se describen las estructuras de bandas del InN y del GaN con estructura WZ para materiales masivos obtenidas teóricamente [111, 112], representadas en la Figuras 2.7 (a) y (b), respectivamente. Ambos materiales tienen la banda de energía prohibida directa en el punto Γ . El InN es un semiconductor de banda estrecha, su energía ha quedado establecida en la última década en ~ 0.65 eV, tanto teórica como experimentalmente [1]. Previamente el valor aceptado era de 1.9 eV, esta diferencia se atribuye al efecto de llenado de banda o Burstein Moss debido a la mala calidad de las muestras. El efecto Burstein Moss se explicará con más detalle en la Sección 2.3.1. El GaN es un semiconductor de banda prohibida ancha de energía 3.42 eV [2, 3]. Para las aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ la energía de la banda prohibida en función de x queda descrita por la siguiente ecuación

[113]:

$$E^{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}} = E^{\text{In}}(1-x) + E^{\text{Ga}}x + b(1-x)x \quad (2.9)$$

donde b se conoce como *bowing parameter* (1.43 eV) [114]. En la Figura 2.8 se muestra la variación de la banda prohibida en función del Ga que predice la ecuación anterior junto con resultados obtenidos experimentalmente.

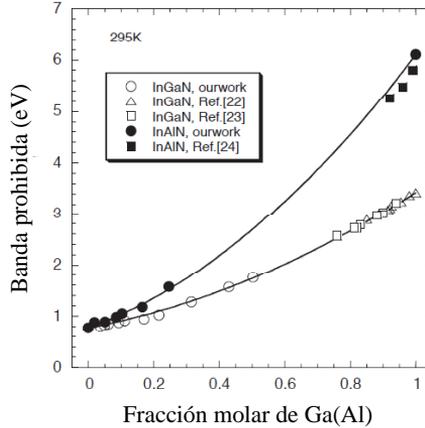


Figura 2.8: Bandas prohibidas de aleaciones de InGaN e InAlN en función de las composiciones a temperatura ambiente. Las líneas son el ajuste de las energías y la banda prohibida utilizando como bowing parameters 1.4eV para el InGaN y 3.0 para el InAlN [113].

De la estructura de bandas de estos materiales también puede deducirse la masa efectiva de los electrones (m_e^*) en el punto Γ , definida como la inversa de la curvatura de la banda de conducción en dicho punto. La banda de conducción del InN cerca del punto Γ es fuertemente no parabólica, como se espera en semiconductores de banda estrecha [4, 113, 115]. Una baja m_e^* se traduce en una movilidad (μ_e) y velocidad de arrastre (v_D) de los electrones alta, propiedades muy apropiadas para la fabricación de dispositivos de alta frecuencia. La extrapolación de resultados experimentales a densidades de portados bajas, teniendo en cuenta la no parabolicidad de la banda, lleva a una $m_e^*=0.07m_0$ en el borde de absorción [116]. En las Figuras 2.7 (a) y (b) también se muestra la energía de estabilización de Fermi (E_{FS}), del inglés Fermi stabilization energy [113], conocida como nivel de neutralidad de carga (CNL), del

inglés charge neutrality level, o *branch point energy* (E_B). La E_B en un semiconductor se calcula a partir de la estructura de bandas del material masivo promediando la energía de la banda prohibida pesada con la densidad de estados en toda la zona de Brillouin [111]. En la mayoría de semiconductores se encuentra en el interior de la banda prohibida como en el GaN, para el que E_B se encuentra en torno a 2.50 eV por encima del máximo de la banda de valencia (VBM), del inglés “valence band maximum” [117]. Sin embargo, en el InN debido a lo especialmente bajo que se encuentra el mínimo de la banda de conducción (CBM), del inglés “conduction band minimum”, la E_B está localizada en la banda de conducción, en torno a 1.8 eV por encima del VBM, es decir 1.1 eV por encima del CBM. Esto explica, por otro lado, la propensión de la conductividad tipo n en el InN [118], ya que cualquier tipo de impureza o defecto del cristal tiene comportamiento de dador. El origen de este tipo de conductividad está todavía sometido a debate [119]. Algunos estudios apuntan a los estados dadores que se crean de la incorporación no intencionada de impurezas de oxígeno e hidrógeno [120]. En [121] se recoge una revisión de las posibles causas de la conductividad de tipo n del InN.

2.3.1. Efecto Burstein-Moss

El aparente desplazamiento a energías más altas que sufre el borde de absorción de un semiconductor de tipo n degenerado como consecuencia de que todos los estados cercanos al mínimo de la banda de conducción estén ocupados se conoce como efecto Burstein-Moss o de llenado de banda. En la Figura 2.9(a) se ha insertado un diagrama de bandas para representar dicho efecto. El borde de absorción óptico de un material degenerado tipo n implica transiciones verticales desde la banda de valencia llena hasta el nivel más bajo de la banda de conducción. En el primer caso del diagrama, la gran densidad de electrones llena los estados de la banda de conducción hasta la energía etiquetada como E_F^A . Por lo tanto, el borde de energía de absorción óptica para este caso será la energía para la transición vertical indicada como E_{abs}^A . En el segundo caso, la densidad de electrones que llena la banda de conducción es más alta alcanzando una energía E_F^B . La energía del borde de absorción óptica está etiquetada como E_{abs}^B , la cual es más alta que la primera. Este fenómeno se tuvo

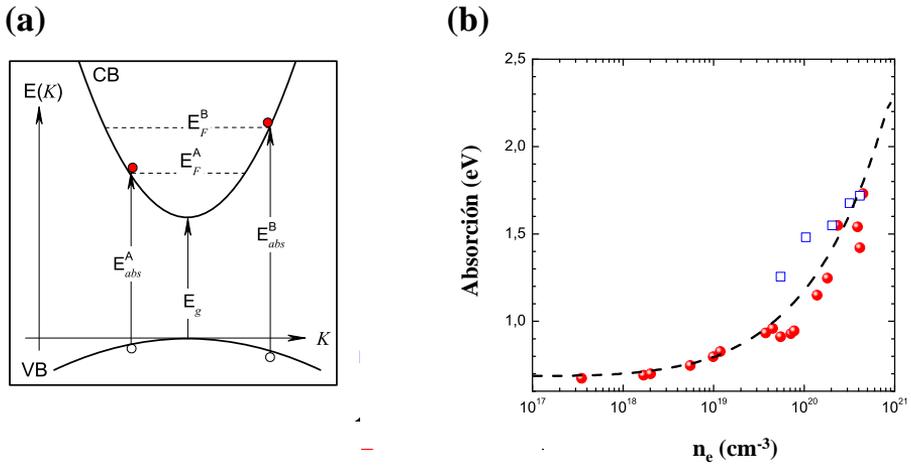


Figura 2.9: (a) Esquema de la banda prohibida de un semiconductor de tipo n degenerado en el que se representa el incremento de energía de absorción que se mediría en función de la concentración de electrones libres que llenan la banda de conducción. $E_F^{A,B}$ denotan la energía del nivel más bajo vacío de la banda de conducción para dos concentraciones de electrones libres diferentes, A y B, y $E_{abs}^{A,B}$ el correspondiente borde de absorción. (b) Borde de absorción en función de la concentración de electrones libres para capas de InN sometidas a irradiación de iones (cuadrados) y sin estar sometidas a radiación de iones (círculos) (Adaptadas de [115]).

en cuenta por primera vez en 1954 para explicar el comportamiento anómalo del borde de absorción óptico del InSb [122, 123] y también se ha observado en otros semiconductores de banda estrecha como el InAs [124]. En el InN la masa efectiva de los electrones en el punto Γ da lugar a una densidad efectiva de estados pequeña. Como consecuencia, para concentraciones de electrones relativamente pequeñas el InN se convierte en degenerado ($E_F > E_C + k_B T$). Debido al llenado de la banda de conducción, el borde de absorción medido es más grande que la banda electrónica prohibida. En la Figura 2.9(b) se muestran datos experimentales de la energía del borde de absorción en función de la concentración de electrones libres para capas de InN (círculos). Los datos de InN irradiado con iones, en los cuales la concentración de electrones varió al introducir intencionadamente defectos puntuales también están incluidos (cuadrados). La línea discontinua representa el desplazamiento

de Burstein-Moss calculado, teniendo en cuenta la no parabolicidad de la masa efectiva de los electrones [4]. El buen acuerdo observado con el experimento, confirma la existencia del efecto de Burstein-Moss en este material.

2.3.2. Efectos de superficie

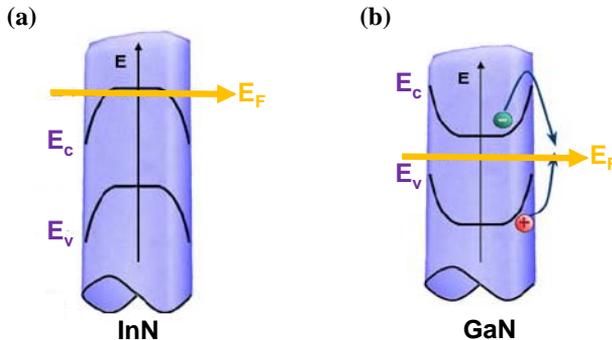


Figura 2.10: Esquema de E_V y E_C y en el interior de un NW de InN y de GaN, (a) y (b), respectivamente, junto con la E_F . En (b) se muestra el modelo de recombinación electrón hueco en un NW de GaN. (Figura adaptada de la Ref. [58])

En las superficies de un cristal la periodicidad se interrumpe y quedan enlaces sueltos (dangling bonds). Esta situación es energéticamente desfavorable; así pues, los orbitales no saturados pueden reordenarse entre ellos (reconstrucción superficial) y/o pueden quedar saturados por una (mono)capa de átomos adsorbidos en el proceso de difusión. En el InN esta capa normalmente es una capa de óxido de In (In_2O_3). El cambio resultante en la estructura electrónica conduce a los llamados estados superficiales. El nivel de Fermi de estos estados superficiales puede ser distinto del nivel de Fermi del volumen del interior de la muestra y suele estabilizarse cerca de la E_B . En la mayoría de semiconductores, E_B se encuentra en la banda prohibida, sin embargo, como se vio en la Sección 2.3, en el InN la E_B está 1.1 eV por encima del CBM en el punto Γ , en consecuencia lo que sucede en el GaN. En equilibrio el nivel de Fermi tiene que ser el mismo en todo el material, por tanto si la densidad de

estados superficiales es suficientemente grande el nivel de Fermi quedará fijo en la superficie próximo a E_B , conocido en inglés como Fermi level pinning, y las bandas de conducción y de valencia se curvarán, efecto conocido como band bending. En el InN las bandas se curvarán hacia abajo y en el GaN hacia arriba. Por motivos de neutralidad de carga en el InN los electrones se acumularán en la superficie induciendo un gas bidimensional de electrones (2DEG), del inglés “two dimensional electron gas”, mientras que en el GaN la superficie será una zona de agotamiento (depletion layer).

Así pues, cerca de la superficie las propiedades ópticas y de transporte quedan modificadas. Este aspecto es especialmente importante en el estudio de las propiedades de los NWs ya que en este tipo de estructuras tiene una relación superficie-volumen muy grande en comparación con una película. En las Figura 2.10(a) y (b) se muestra un esquema del efecto de la superficie en un NW de InN y en uno de GaN, respectivamente [58]. En la Figura 2.11 se muestra en detalle la densidad de estados de

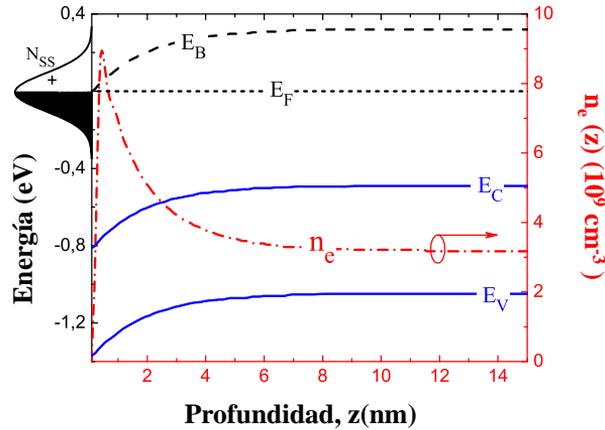


Figura 2.11: Los bordes de las bandas de valencia y de conducción, (E_C y E_V líneas continuas) y la energía del branch point (E_B línea discontinua) con respecto al nivel de Fermi (E_F , línea punteada) en la región cercana a la superficie (0001) del InN [125]. Los estados superficiales (N_{ss}) se han representado, donde los estados vacíos por encima del nivel de Fermi están cargados positivamente [126]. El perfil de la densidad de electrones $n_e(z)$ también se muestra (línea discontinua) con su correspondiente eje en el lado derecho (Figura adaptada de [126]).

electrones y la capa de acumulación en el InN cerca de la región de la superficie (0001) del InN. El perfil de concentración de electrones se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson numéricamente dentro de la aproximación de Thomas-Fermi. También se muestra la variación de la curvatura de las bandas de valencia y de conducción y E_B con respecto al nivel de Fermi.

Estudios teóricos y experimentales establecen que las superficies polares del InN presentan Fermi level pinning en dichas superficies en la banda de conducción, dando lugar a acumulación de carga en la superficie [121]. En el caso de superficies no polares, cálculos teóricos predicen la ausencia del Fermi level pinning en la banda de conducción, a menos que exista una capa metálica de adátomos [127, 128]. La cuestión sobre si el Fermi level pinning en las superficies del InN y la capa de acumulación de carga superficial generada como consecuencia de éste es una propiedad intrínseca del material o si sólo ocurre bajo ciertas condiciones de reconstrucción de la superficie está todavía sometida a debate [71].

2.4. Transporte electrónico en NWs de InN

La comprensión del papel que tienen las particulares propiedades electrónicas del InN, vistas en las secciones anteriores, en el transporte electrónico en NWs de InN es clave en la fabricación de dispositivos. A continuación se describe brevemente el transporte de electrones en NWs de InN utilizando el modelo de Drude para relacionar la resistividad con parámetros microscópicos de la muestra.

La conductividad σ de un material está definida clásicamente como la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente \bar{J} y el campo eléctrico \bar{E} , siendo su inversa la resistividad ρ :

$$\bar{J} = \sigma \bar{E} = \bar{E} / \rho. \quad (2.10)$$

En el caso de los NWs las magnitudes vectoriales de la ecuación anterior pueden tratarse como escalares porque para las medidas eléctricas se generará una corriente desde los extremos de un NW que fluirá a lo largo de la dirección axial del mismo. En los semiconductores las corrientes están generadas por el flujo neto de electrones y huecos. La dependencia de la resistividad con la concentración (n) y la movilidad (μ) de ambos

portadores de carga viene dada por:

$$\rho = \frac{1}{e(\mu_e n_e + \mu_h n_h)}, \quad (2.11)$$

donde e es la carga de los portadores [129].

El InN es un semiconductor intrínseco de tipo n cuya concentración de electrones n_e excede significativamente la concentración de huecos n_h , por tanto en el InN se cumple la siguiente aproximación:

$$\rho \simeq \frac{1}{q\mu_e n_e}. \quad (2.12)$$

En los experimentos de caracterización eléctrica de NW, generalmente, se aplica una diferencia de potencial V entre los extremos de un NW de longitud L y radio r . El campo eléctrico resultante en el interior del NW viene dado por $E=V/L$ y da lugar a una corriente $I=JA$, siendo A la sección transversal del NW. En lugar de la densidad de corriente J se mide la corriente I :

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{AV}{IL} = R \frac{\pi r^2}{L}. \quad (2.13)$$

En los NWs de InN hay que tener en cuenta que existen dos posibles canales de conducción: el núcleo del NW y la capa acumulación de electrones que lo rodea [59, 62]. El grosor de la capa de acumulación se desconoce, y por lo tanto se define una resistividad bidimensional, ρ_{2D} , sustituyendo la sección transversal por un circunferencia:

$$\rho_{2D} = R \frac{2\pi r}{L}. \quad (2.14)$$

La resistencia total del NW, R_{NW} , será la suma de la resistencia del núcleo del NW y de la capa de acumulación superficial, R_N y R_S , respectivamente, conectadas en paralelo. La resistencia normalizada $\Delta R_{NW}/\Delta L$ o su inversa, la conductancia normalizada $g=(\Delta L/\Delta R_{NW})$, son parámetros clave para determinar la diferentes contribuciones a la resistencia del NW.

$$g = \frac{L}{R_{NW}} = \frac{\pi}{\rho_{3D}} r^2 + \frac{2\pi}{\rho_{2D}} r. \quad (2.15)$$

La ecuación anterior permite cuantificar la importancia relativa de los dos canales posibles para el transporte [54]. Una dependencia lineal en r sugeriría conducción pura a través de la capa exterior, mientras que una dependencia cuadrática en r significaría que hay transporte homogéneo a través de la sección transversal; cualquier situación intermedia indicaría que ambas contribuciones son importantes.

2.5. Crecimiento por epitaxia de haces moleculares

El término *epitaxia* (del griego *epi*: sobre, *taxis*:orden) fue introducido por primera vez en 1928 por Royen [130], y hace referencia al crecimiento de capas finas que presentan un orden cristalográfico inducido por el sustrato debido al ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase. Si el material de las láminas es el mismo o distinto que el del sustrato se distingue entre homoepitaxia y heteroepitaxia.

Las principales técnicas de crecimiento epitaxial empleadas en la obtención de semiconductores III-V de alta calidad son MOCVD y MBE. La obtención de capas por MOCVD es un proceso de crecimiento que tiene lugar desde bajas presiones (~ 20 mbar) a presión ambiente, implicando flujos complejos de gases de precursores organometálicos e hidruros que contienen los elementos químicos requeridos. La epitaxia por haces moleculares es un proceso de crecimiento en condiciones de ultra alto vacío (UHV), del inglés “ultra high vacuum”, de láminas de semiconductores compuestos mediante la reacción de uno o más haces moleculares térmicos con un sustrato monocristalino a temperatura adecuada [131]. Esta última es la que se empleó para la obtención de las muestras que se estudian en esta tesis. Algunas ventajas del MBE frente al MOCVD son:

- Disminución notable de impurezas y control sobre el dopaje debido las condiciones de ultra alto vacío en las que se desarrolla el crecimiento.
- Bajos ritmos de crecimiento (típicamente $\sim 0.1-0.5 \mu\text{m/h}$), que permiten muy buen control del grosor de las capas y por tanto de heteroestructuras abruptas y complejas manteniendo una alta calidad cristalina.

- La posibilidad de analizar *in situ* el crecimiento del material mediante técnicas como espectroscopía de masas o Auger y RHEED, del inglés “reflection high energy electron diffraction”.
- No se utilizan precursores, evitando el riesgo de contaminación con las partes del precursor que no se usan para el crecimiento.
- No se usan productos químicos tóxicos.

Estas ventajas quedaron patentes en el caso del InN, para el que la mejora de la calidad del material crecido por MBE permitió redefinir el valor de la banda prohibida [4, 22, 132].

Sin embargo, esta técnica también presenta algunas desventajas, entre las que se encuentran:

- Para evitar la contaminación del material que se crece, cada sistema MBE suele usarse únicamente para un tipo de materiales (arseniuros, nitruros, etc.).
- Los bajos ritmos de crecimiento hacen que se requieran tiempos muy largos y que los grosores que se obtienen típicamente mediante esta técnica sean de unas micras.
- Los tiempos de parada del sistema por mantenimiento o avería son largos.
- No es posible procesar muestras en paralelo.

Por tanto, el crecimiento por MBE es muy caro y se emplea mayoritariamente para investigación científica, mientras que el MOCVD se emplea tanto para la investigación como para producción industrial de dispositivos optoelectrónicos como LEDs, láseres o transistores de alta velocidad.

Durante el crecimiento estándar por MBE, se forman capas de diferentes compuestos sobre la superficie del sustrato por deposición y posterior reacción de sus componentes, que alcanzan el sustrato que se encuentra a alta temperatura, en forma de haces atómicos o moleculares. Una de las condiciones primordiales durante el crecimiento por MBE es que el recorrido libre medio de los átomos o moléculas del haz sea mayor que la distancia de separación entre las fuentes de materiales y el sustrato, de

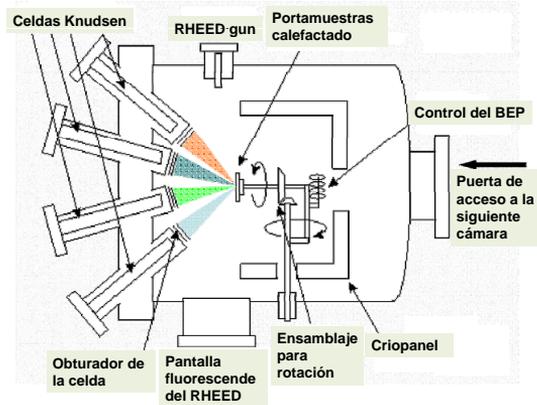


Figura 2.12: Esquema de los elementos principales contenidos en la cámara de crecimiento de un sistema MBE.

modo que no exista una modificación de la dirección del haz de partículas, ni interacción con impurezas. Para ello, son necesarias condiciones de UHV, es decir, valores de presión en la cámara de crecimiento del orden de 10^{-11} Torr. Con el fin de mantener las condiciones UHV en la cámara de crecimiento, se utilizan, además de sistemas de bombeo, paneles criogénicos alrededor de las paredes del módulo por las que fluye nitrógeno líquido. Por otro lado, los sistemas de MBE comerciales suelen tener al menos tres cámaras interconectadas, aisladas una de otra por válvulas de vacío. Los sustratos se cargan en la primera cámara (precámara) manteniendo las otras cámaras aisladas hasta que se alcanza de nuevo el nivel de vacío adecuado. La segunda cámara se usa para caracterizar *in-situ* las muestras crecidas antes de que se contaminen por impurezas externas. Estas dos precámaras permiten mantener el vacío dentro de la cámara de crecimiento final siempre por debajo de 10^{-11} Torr. La geometría y el tamaño de esta última cámara están diseñadas para garantizar que los haces lleguen al sustrato por transporte balístico. En la Figura 2.12 se muestra un esquema de la típica cámara de crecimiento. Los haces de metal se obtienen por calentamiento de una fuente sólida de alta pureza. La fuente sólida se coloca en el interior de las celdas de efusión o celdas

Knudsen. Estas celdas contienen un crisol hecho de materiales inertes, normalmente, nitruro de boro pirolítico, cuarzo, tungsteno o grafito. Los flujos de metal están controlados por la temperatura de los crisoles, que se modifica variando el flujo de corriente eléctrica que atraviesa los filamentos metálicos calefactores, generalmente de Tantalio, incorporados en los crisoles. La apertura y el cierre de los flujos se realiza mediante los obturadores presentes en cada celda, y el tiempo y la duración del pulso abierto-cerrado de cada obturador, determina la cantidad de material depositado. Los flujos de las diferentes celdas pueden medirse en unidades de presión equivante (BEP), del inglés "beam" equivalent pressure. La relación de los flujos de los haces se estima en base a la BEP de las celdas de efusión, pudiendo utilizarse para determinar el ritmo de crecimiento en la posición de la muestra o próxima a ésta. Los valores de BEP suelen encontrarse en las condiciones de crecimiento que se recogen en la literatura. Las celdas Knudsen están colocadas en una disposición parabólica en el interior de la cámara de crecimiento y el sustrato se encuentra en el foco de la parábola imaginaria. El portamuestras en el que se coloca el sustrato (generalmente hecho de Molibdeno), también tiene un filamento calefactor incorporado para controlar la temperatura del sustrato (T_s), ésta ha de ser suficientemente alta como para activar la migración de las especies adsorbidas en la superficie del mismo y alcanzar una correcta acomodación de éstas en la red cristalina. Este parámetro es muy importante para el crecimiento de materiales semiconductores de alta calidad, por lo que durante el proceso de crecimiento debe controlarse con la máxima precisión posible. El valor de la T_s varía en función del material que se quiera crecer, valores típicos para la mayoría de semiconductores se encuentran entre 300 y 800°C.

En el crecimiento de nitruros se requiere nitrógeno atómico en lugar de molecular ya que el primero reaccionará más fácilmente que el segundo. Para disociar el nitrógeno molecular en el proceso de crecimiento de nuestras muestras, se utilizó una fuente de radio frecuencia (RF) incorporada al sistema MBE que genera un plasma de nitrógeno. Esta variación del sistema se conoce como PA-MBE, del inglés plasma assisted MBE. El nitrógeno atómico también puede obtenerse por descomposición de moléculas de amoniaco por pirólisis sobre el sustrato en ese caso la modificación del sistema se conoce como amonia-MBE.

El crecimiento por MBE tiene lugar fuera del equilibrio termodinámico

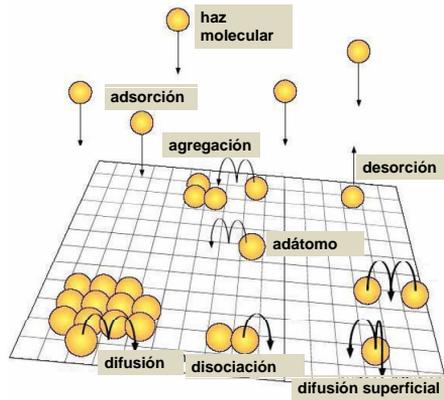


Figura 2.13: Principales procesos superficiales que tiene lugar en el crecimiento por MBE: adsorción, difusión, agregación y desorción.

y por tanto, está controlado principalmente por la cinética de los procesos superficiales. Los principales pasos implicados en el crecimiento por MBE representados esquemáticamente en la Figura 2.13, son:

- Adsorción: los átomos llegan a la superficie pero sin incorporarse a la red (formación de adátomos).
- Difusión: los adátomos se mueven sobre la superficie del sustrato para alcanzar posiciones de mínima energía.
- Agregación: los adátomos se incorporan a la superficie del sustrato o a la capa de material recién crecida.
- Desorción: los átomos que no se han agregado a la red abandonan la superficie del sustrato (o la muestra) gracias a su alta temperatura.

La dinámica del crecimiento está definida principalmente por la T_s y la BEP de los diferentes elementos. Investigaciones en el crecimiento de nitruros de grupo III por MBE han determinado que para obtener nanohilos, también denominados nanocolumnas el crecimiento debe llevarse a cabo en condiciones ricas en nitrógeno ya que si la atmósfera de crecimiento pasa a ser rica en metal se obtienen capas. En 1998 se realizaron los primeros trabajos sobre el crecimiento de nanohilos III-N

crecidos por MBE sobre Si(111) y zafiro en ausencia de catalizadores externos, que mostraron excelentes propiedades ópticas y estructurales [133, 134]. Determinadas investigaciones sugieren que la formación de NWs III-N podría implicar un proceso autocatalítico, los NWs nuclearían y crecerían a partir de una gota del metal del grupo III sobre la superficie del sustrato [135–137]. Alternativamente, se ha propuesto un modelo de crecimiento basado en el mecanismo de difusión inducida [138–140]. El detalle de los mecanismos que inician la formación y el crecimiento de los NWs está todavía sometido a debate.

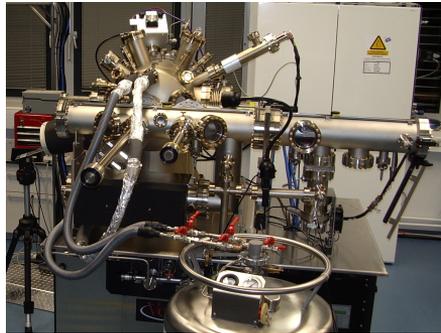


Figura 2.14: Sistema de MBE Veeco Gen-II utilizado en el crecimiento de las muestras estudiadas en esta Tesis.

Los NWs de InN e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ objeto de estudio de esta tesis se crecieron por PA-MBE en el sistema que se muestra en la Figura 2.14. Es un sistema Gen-II de Veeco, equipado con celdas de efusión para el suministro de los metales y una fuente de plasma UNI-Bulb RF en la que el nitrógeno activo se activa por radio frecuencia.

3 Técnicas experimentales

El objetivo de esta sección es proporcionar los fundamentos de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo. También se describen los montajes y los equipos experimentales utilizados.

3.1. Espectroscopía Raman

En 1928 Chandrasejara Venkata Raman, profesor de la Universidad de Calcuta, llevó a cabo experimentos de dispersión de la luz por diferentes líquidos y gases encontrando en todos los casos que las muestras investigadas dispersaban dos tipos de radiación: una radiación de la misma longitud de onda que la utilizada como excitación y otra con longitud de onda distinta. Los resultados del trabajo de Raman fueron publicados en la revista Nature bajo el título “*Un nuevo tipo de radiación secundaria*”[141]. El cambio de longitud de onda en el nuevo tipo de radiación detectada fue justificado en base a la teoría de la dispersión de la luz por un sistema con dos niveles de energía cuantizados, desarrollada por Smekal cinco años antes [142]. En el trabajo de Raman también quedó patente que se trataba de un efecto muy débil comparado con la dispersión elástica (típicamente 10^{-8} veces menor que la intensidad de la radiación con la que se excita). Por tanto, pese a que el descubrimiento del efecto Raman supuso una excelente herramienta para profundizar en el estudio de estructuras moleculares de líquidos y gases, valiéndole a su descubridor el premio Nobel de Física de 1930, fue necesario el desarrollo tecnológico de sistemas de detección y fuentes de luz adecuadas (principalmente el láser en 1960) para que la espectroscopia Raman se extendiese como herramienta de caracterización a campos como la materia condensada. Actualmente, la espectroscopia Raman es una técnica versátil muy extendida en la investigación de propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los materiales.

3.1.1. Fundamentos de espectroscopía Raman

Cuando un haz de luz entra en contacto con un material puede ser dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh) por inhomogeneidades estáticas (dislocaciones, vacantes, etc.) o inelásticamente por excitaciones elementales del material (fonones, plasmones, magnones, fluctuaciones de densidad de carga, etc.). La dispersión inelástica por fonones acústicos se conoce como dispersión de Brillouin, mientras que la dispersión inelástica por otras inhomogeneidades dinámicas como fonones ópticos y plasmones se conoce como dispersión Raman.

Los procesos inelásticos están gobernados por la leyes de conservación de la energía y el momento. Consideremos un haz de luz monocromático de frecuencia ω_L incidiendo sobre un medio cuyo índice de refracción es $\eta(\omega_L)$, la magnitud del vector de propagación, \bar{k}_L , es $|\bar{k}_L| = \omega_L \eta(\omega_L)/c$. Debido a la dispersión, una fracción de los fotones incidentes son aniquilados con la creación de un fotón dispersado, el vector de propagación de la luz dispersada es \bar{k}_S , con $|\bar{k}_S| = \omega_S \eta(\omega_S)/c$. La frecuencia y el vector de ondas de dispersión, ω y \bar{k} , respectivamente, satisfacen las siguientes relaciones [143]:

$$\omega_S = \omega_L \pm \omega \quad (3.1)$$

y

$$\bar{k}_S = \bar{k}_L \pm \bar{k}. \quad (3.2)$$

En el caso de que la muestra sea un cristal ideal, es decir, un material que tenga una simetría de traslación perfecta, el vector de onda que se asocia a las excitaciones elementales que producen la dispersión \bar{k} es \bar{q} , también conocido como momento del cristal, y su frecuencia, ω_q , sigue unas relaciones de dispersión, tal y como se vio en la Sección 2.2. En un proceso de dispersión de primer orden, es decir en el que sólo participa una única excitación (un único fonón) la conservación del momento se traduce en el requerimiento de que el vector de onda de la dispersión es igual al vector de onda de la excitación $\bar{k}=\bar{q}$. Del mismo modo la conservación de la energía implica que $\omega=\omega_q$. El signo positivo en la ecuaciones (3.1) y (3.2) correspondería a la emisión de una excitación elemental y se conoce como dispersión de Stokes, mientras que el signo negativo corresponde a la absorción de una excitación elemental y se conoce como dispersión

anti-Stokes.

En base a la conservación del momento se deduce la magnitud del vector de ondas dispersado y su orientación. La Figura 3.1, muestra tres geometrías distintas en las que pueden llevarse a cabo experimentos de dispersión Raman. Como puede verse los vectores de onda más grande y más pequeño se obtienen, respectivamente, en las configuraciones que se se conocen como geometría de la dispersión hacia adelante ($\theta^{\circ} = 0$) y geometría de retrodispersión ($\theta=180^{\circ}$). El valor máximo $|\bar{q}|$ se alcanzará en geometría de retrodispersión y será el siguiente:

$$|\bar{q}_{max}| = [\eta(\omega_L)\omega_L + \eta(\omega_S)\omega_S]1/c \quad (3.3)$$

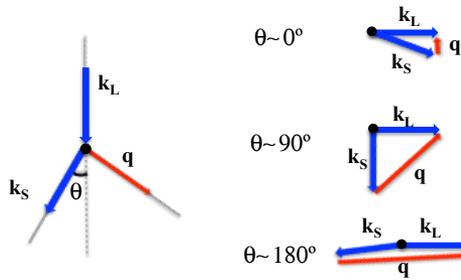


Figura 3.1: (a) Esquema de los vectores de onda de la luz incidente, dispersada y de la excitación en un proceso de dispersión inelástica de la luz (b) Diagrama de dispersión inelástica de la luz para tres geometrías distintas en función del ángulo de dispersión θ .

Insertando valores experimentales típicos, energías de excitación en el visible en la ecuación (3.3), $|\bar{k}_{max}| \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$, siendo este valor unos tres órdenes de magnitud menor que la extensión de la zona de Brillouin, $2\pi/a_0 \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Por este motivo en los procesos de dispersión de primer orden en los que se conserva el vector de ondas sólo se accede a excitaciones elementales muy próximas al punto Γ de la zona de Brillouin. Para procesos de orden superior, las ecuaciones de conservación de la energía y el momento son:

$$\omega_S = \omega_L \pm \sum \omega_i \quad (3.4)$$

y

$$\bar{k}_S = \bar{k}_L \pm \sum \bar{k}_i, \quad (3.5)$$

donde la suma se expande sobre todas las excitaciones elementales en la dispersión. Por lo que en un proceso de orden superior los vectores de onda de las excitaciones elementales pueden ir desde cero hasta valores en el límite de la zona de Brillouin.

Cabe destacar que las ecuaciones de conservación deben modificarse en determinados casos, como en cristales imperfectos, en sólidos en los que no presentan simetría de traslación (como aleaciones y sólidos amorfos) y en cristales opacos a la luz dispersada. Una explicación más detallada se encuentra en [144].

Descripción Macroscópica

La dispersión inelástica de la luz en un medio puede explicarse desde un punto de vista macroscópico utilizando la teoría clásica del electromagnetismo. Cuando una onda electromagnética plana (3.7) interactúa con un medio dieléctrico infinito induce una polarización en el medio dada por (3.6),

$$\bar{P}(\bar{r}, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_i, \omega_i) \bar{E}_i(\bar{k}_i, \omega_i) e^{i(\bar{k}_i \bar{r} - \omega_i t)}, \quad (3.6)$$

$$\bar{E}(\bar{r}, t) = \bar{E}_i(\bar{k}_i, \omega_i) e^{i(\bar{k}_i \bar{r} - \omega_i t)}, \quad (3.7)$$

donde $\overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_i, \omega_i)$ es la susceptibilidad dieléctrica del medio. La susceptibilidad eléctrica puede estar modulada por diferentes excitaciones elementales. En el caso de los fonones, es decir, modos normales de las vibraciones atómicas en el cristal cuantizados con vector de onda \bar{q} y frecuencia ω_q , éstas excitaciones elementales pueden representarse como:

$$\bar{Q}(\bar{r}, t) = \bar{Q}(\bar{q}, \omega_q) e^{i(\bar{q} \bar{r} - \omega_q t)}, \quad (3.8)$$

donde la coordenada normal Q representa el desplazamiento del fonón. Dado que las frecuencias características de la radiación incidente, las cuales determinan $\overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_i, \omega_i)$, son mucho mayores que la frecuencia ω_q , la susceptibilidad puede expandirse en serie de potencias del desplazamiento del fonón $\bar{Q}(\bar{r}, t)$. Esta aproximación se conoce como aproximación adiabática o cuasi-estática, de la que sólo consideraremos significativos los términos hasta primer orden:

$$\overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L, Q) = \overleftrightarrow{\chi}_0(\bar{k}_L, \omega_L) + \left. \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L)}{\partial Q(\bar{r}, t)} \right|_0 Q(\bar{r}, t). \quad (3.9)$$

Si sustituimos la ecuación anterior en (3.6) la polarización del medio puede expresarse como:

$$\bar{P}(\bar{r}, t, Q) = \bar{P}_0(\bar{r}, t) + \bar{P}_{in}(\bar{r}, t, Q), \quad (3.10)$$

donde

$$\bar{P}_0(\bar{r}, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_0(\bar{k}_L, \omega_L) \bar{E}_i(\bar{k}_i, \omega_i) e^{i(\bar{k}_i \bar{r} - \omega_i t)} \quad (3.11)$$

es la polarización vibrando en fase con la radiación incidente y corresponde a la luz dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh). El término $\bar{P}_{in}(\bar{r}, t, Q)$ es el responsable de la dispersión inelástica, así que para que exista dispersión Raman debe ser distinto de cero. Como se ve en la expresión (3.12) la polarización inelástica inducida incluye las dos ondas de polarización que dan lugar a dispersión Raman Stokes y anti-Stokes.

$$\bar{P}_{in}(\bar{r}, t, Q) = \epsilon_0 \left. \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L)}{\partial Q(\bar{r}, t)} \right|_0 \bar{Q}(\bar{q}, \omega_q) E_i(\bar{k}_i, \omega_i) e^{i[(\bar{k}_i \pm \bar{q}) \bar{r} - (\omega_i \pm \omega_q) t]}. \quad (3.12)$$

La frecuencia del fonón implicado en la dispersión es igual a la diferencia entre la frecuencias de la radiación incidente $\omega_i = \omega_L$ y la dispersada ω_S , dicha variación se conoce como *frecuencia Raman* o *corrimiento Raman* (en inglés, “Raman shift”). El corrimiento Raman se mide en números de onda ($1/\lambda$) donde $1 \text{ cm}^{-1} \approx 0.124 \text{ meV}$. Cabe mencionar que si en la ecuación (3.9) se tienen en cuenta los términos de orden superior de la expansión en serie de potencias de χ , se obtienen dispersión Raman de segundo orden o Raman *overtones*.

La intensidad de la dispersión Raman puede calcularse como el promedio de la potencia radiada por las polarizaciones inducidas, $\bar{P}_{in}(\bar{r}, t, Q)$, por unidad de ángulo sólido y cumple la siguiente relación:

$$I_d \propto \omega_d^4 \left| \bar{e}_L \cdot \left. \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L)}{\partial Q(\bar{r}, t)} \right|_0 \bar{Q}(\bar{q}, \omega_q) \cdot \bar{e}_S \right|^2. \quad (3.13)$$

Introduciendo el vector unitario paralelo al desplazamiento del fonón como $\hat{Q} = \bar{Q}/|\bar{Q}|$ la relación anterior puede reescribirse como [84]:

$$I_d \propto \omega_d^4 \left| \bar{e}_L \cdot \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L)}{\partial Q(\bar{r}, t)} \right|_0 \hat{Q} \cdot \bar{e}_S \right|^2, \quad (3.14)$$

donde:

$$\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}(\bar{k}_L, \omega_L)}{\partial Q(\bar{r}, t)} \Big|_0 \hat{Q} = \mathfrak{R}, \quad (3.15)$$

conocido como tensor Raman. Las intensidades de la radiación de Stokes y anti-Stokes no son necesariamente de la misma intensidad, en realidad la intensidad depende de la temperatura. Este aspecto sólo puede abordarse desde un tratamiento mecanocuántico del proceso de dispersión de la luz. La dispersión Raman Stokes surge de transiciones desde un estado vibracional fundamental a un estado vibracional de menor energía (emisión de un fonón), mientras que la dispersión anti-Stokes sucede en sentido contrario (absorción de un fonón). Esta última es menos probable ya que para que suceda es necesario que el cristal esté inicialmente en un estado excitado. Las ecuaciones (3.13) y (3.14) deben multiplicarse por un factor (n_B+1) cuando se trate de la contribución de Stokes y n_B para la dispersión Raman anti-Stokes. El término n_B es el factor de Bose-Einstein [145]. Por tanto, la intensidad de la dispersión Raman Stokes será mayor que la anti-Stokes y es la que generalmente se estudia en espectroscopia Raman. En la Figura 3.3 se representa un diagrama de la dispersión de la luz *Rayleigh*, *Raman Stokes* y *Raman Anti-Stokes* en función de la frecuencia.

Reglas de Selección Raman

La dependencia de la intensidad de la dispersión Raman con las polarizaciones \bar{e}_L y \bar{e}_S es lo que se conoce como reglas de selección. El tensor Raman introducido en la ecuación (3.15) contiene información de la simetría del cristal, por tanto las reglas de selección son distintas para cada grupo cristalino. En cristales con estructura WZ los tensores Raman para la dispersión por fonones ópticos por potencial de deformación son los siguientes [88]:

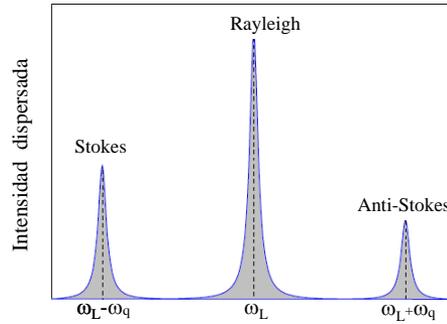


Figura 3.2: Diagrama de las dispersiones de la *Rayleigh*, Raman *Stokes* y Raman *Anti-Stokes* en función de la frecuencia de la luz.

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

$$E_2 = \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad E_2 = \begin{pmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Las direcciones de polarización de los modos A_1 y E_1 se indican entre parentesis.

Las reglas de selección Raman se obtienen a través del producto $|\bar{e}_L \cdot \mathfrak{R} \cdot \bar{e}_S|^2$ para cada uno de estos tensores y las diferentes configuraciones de \bar{e}_L y \bar{e}_S . La notación más extendida para la geometría de la dispersión y la configuración de la polarización es la notación de Porto $\vec{k}_L(\bar{e}_L, \bar{e}_S)\vec{k}_S$. Para simplificar la notación, las polarizaciones de la luz (\bar{e}_L, \bar{e}_S) y las direcciones de propagación (\vec{k}_L, \vec{k}_S) se toman a lo largo de los ejes cristalográficos. En el caso de la estructura WZ, la dirección z es paralela al eje c . Entonces, x y y están contenidos en el plano perpendicular al eje c . En la Tabla 3.1 se recogen las reglas de selección para la WZ.

Lo que acabamos de ver se basa en la suposición de que $|\bar{q}| \approx 0$. En condiciones de resonancia para fonones polares que involucren la

Tabla 3.1: Reglas de selección para dispersión Raman permitida por fonones ópticos en la WZ.

Geometria de dispersión	Modos Raman
$z(x,x)\bar{z}$	$A_1(LO), E_2$
$z(x,y)\bar{z}$	E_{2h}
$x(y,y)\bar{x}$	$A_1(TO), E_2$
$x(y,z)\bar{x}$	$E_1(TO)$
$x(z,z)\bar{x}$	$A_1(TO)$
$x(y,z)\bar{y}$	$E_1(LO), E_1(TO)$

interacción de Fröhlich esto puede dejar de cumplirse [145].

Descripción microscópica

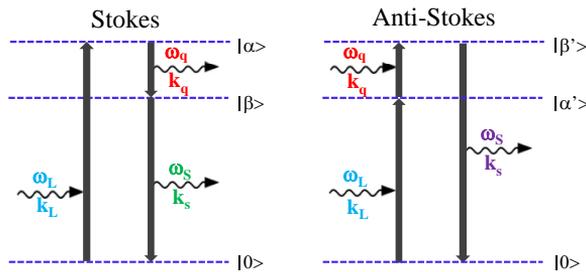


Figura 3.3: Diagrama de las dispersiones de *Rayleigh*, *Raman Stokes* y *Raman Anti-Stokes*.

La dispersión Raman de primer orden en sólidos puede describirse en base a la mecánica cuántica como un proceso de tercer orden en teoría de perturbaciones. Desde este punto de vista la dispersión Raman tiene lugar a través de tres eventos cuánticos distintos, que se esquematizan en la Figura 3.3:

- El fotón de luz incidente ω_L excita al semiconductor de su estado

fundamental $|i\rangle$ a un estado intermedio $|\alpha\rangle$, creando un par electrón-hueco.

- El par electrón-hueco es dispersado a otro estado via la emisión de un fonón, este estado intermedio lo denotamos como $|\beta\rangle$ si su energía ha disminuido en la energía del fonón $\hbar\omega_q$ (dispersión de Stokes) o ($|\beta'\rangle$) si su energía ha aumentado en la energía del fonón $\hbar\omega_q$.
- El par electrón-hueco en $|\beta\rangle$ se recombina radiativamente dando lugar a la emisión de un fotón ω_s , quedando el semiconductor en su estado fundamental inicial $|i\rangle$.

Los tres pasos implicados en la dispersión Raman pueden tener lugar en distinto orden, dando lugar a seis combinaciones posibles, éstas se representan mediante diagramas de Feynman. Como ejemplo se muestra en la Figura 3.4 el diagrama de Feynman de una combinación posible para la dispersión Raman Stokes por un fonón. El diagrama de Feynman en el que el hueco emite el fonón es equivalente, las otras cuatro contribuciones son despreciables cerca de resonancia.

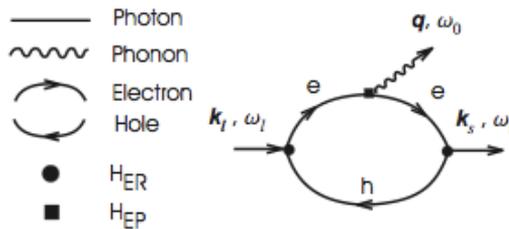


Figura 3.4: Diagrama de Feynman para un proceso de dispersión Raman de primer orden, el cuál corresponde para la contribución más dominante en caso de dispersión Raman Resoanante (RRS).

Como se acaba de ver, los portadores de carga median en la dispersión Raman por fonones aunque permanecen invariables tras el proceso global. La energía se conserva para el proceso global, por tanto, los estados del par electrón-hueco implicados pueden ser virtuales. El vector de ondas

debe conservarse en la interacción entre el fotón y el portador de carga [84].

Las interacciones que dan lugar a la dispersión Raman estarán contenidas en las siguientes contribuciones: la interacción electrón-radiación (H_{e-R}), responsable de la destrucción y creación de fotones y la interacción electrón-fonón (H_{e-f}), que describe la dispersión de un par electrón-hueco debido a la emisión o absorción de un fonón, [146].

$$H_I = H_{e-R} + H_{e-f} \quad (3.17)$$

La probabilidad de que tenga lugar la dispersión Raman por un fonón determinado en un sistema en un estado inicial $|i\rangle$ a un estado final $|f\rangle$ puede derivarse aplicando la regla de oro de Fermi a todos los procesos de tercer orden en teoría de perturbaciones implicados en la dispersión Raman. El desarrollo en profundidad del cálculo escapa del objetivo de este apartado, pero puede encontrarse en [84]. A continuación, se muestra la expresión de la probabilidad de dispersión Raman por un fonón para la secuencia que se ha mostrado en la Figura 3.4:

$$P_f(\omega_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle f | H_{e-R}(\omega_S) | \beta \rangle \langle \beta | H_{e-f}(\omega_q) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{e-R}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_\alpha - E_i)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_\beta - E_i)]} \right|^2 \quad (3.18)$$

$$\times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s]$$

Interacción electrón-radiación y electrón-fonón

El Hamiltoniano de la interacción electrón-radiación, H_{e-R} , utilizando el formalismo de la segunda cuantización, en procesos lineales, viene dado por [147]:

$$H_{e-R} = \frac{e}{mc} \sum_{j=1}^N \bar{A}(\bar{r}_j) \cdot \hat{p}_j, \quad (3.19)$$

donde la suma se extiende sobre los N electrones del cristal, p_j es el operador momento del electrón j , e y m son la carga y la masa del electrón libre, respectivamente, y \bar{A} es el potencial vector asociado al campo de radiación. Esta interacción inducirá transiciones entre un estado

inicial y otro final siempre que la amplitud de probabilidad del proceso sea distinta de cero, es decir , si

$$\langle i|H_{e-R}|f\rangle \neq 0. \quad (3.20)$$

De esta condición se deducen la reglas de selección que rigen estas transiciones.

El Hamiltoniano de interacción electrón fonón H_{e-f} en cristales polares puede separarse en dos contribuciones de distinto origen. Una contribución de corto alcance que se debe al cambio en la estructura de bandas electrónica consecuencia de la deformación intrínseca de la celdilla unidad y que recibe el nombre de potencial de deformación, H_{DP} :

$$H_{DP} = D_{n,k}(u/a_0), \quad (3.21)$$

donde $D_{n,k}$ es la matriz correspondiente al potencial de deformación de un fonón óptico para la banda de energía indexada por n y \mathbf{k} , a_0 es la distancia entre dos átomos de la celda unidad primitiva y u el desplazamiento relativo de los átomos asociados con el fonón óptico en el punto Γ [148]. La otra contribución se conoce como interacción electrón-fonón de Fröhlich. En cristales polares los fonones longitudinales ópticos (LO) dan lugar a un desplazamiento relativo de las cargas opuestas y por tanto a campo eléctrico macroscópico. La interacción de Coulomb entre dicho campo con los electrones da lugar a la interacción de largo alcance conocida como interacción de Fröhlich, H_{Fr} .

$$H_{Fr} = \sum_q (iC_F/q) \{c_q^+ e^{i(\bar{q}\cdot\bar{r}-\omega_{LO}t)} - cc.\}, \quad (3.22)$$

donde C_F es el coeficiente de Fröhlich y está dado por:

$$C_F = e[2\pi\hbar\omega_{LO}(\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})]^{1/2} \quad (3.23)$$

La evaluación de la interacción de Fröhlich entre dos estados electrónicos i y j puede expresarse en términos de elementos de matriz como:

$$\langle n+1, i|H_{Fr}|n, j\rangle \propto \langle i|\bar{q}\cdot\bar{p}|j\rangle(1 - \delta_{ij}) + C_F \frac{\delta_{ij}}{|\bar{q}|} \quad (3.24)$$

El primer término de la ecuación (3.24) será distinto de cero únicamente si los estados inicial y final pertenecen a distintas bandas, se conoce, por

tanto, como término de dispersión interbanda o electro-óptica (EO) porque el acoplamiento de dos bandas distintas está mediado a través del campo eléctrico del fonón LO dispersado. El segundo término de la ecuación (3.24) sólo contribuirá en caso de que los estados final e inicial pertenezcan a la misma banda de energía, es lo que se conoce como la dispersión de Fröhlich intrabanda o *prohibida* (F). Cabe destacar que esta interacción depende del vector de ondas como q^{-1} . En principio, diverge a medida que q se aproxima a 0. Un análisis de la contribución a la dispersión Raman de la interacción de Fröhlich intrabanda muestra que la singularidad desaparece dando lugar a una contribución proporcional a q , la cual sería cero por definición en la aproximación dipolar y estaría, por lo tanto, prohibida. Este término es el responsable de la llamada dispersión LO prohibida, en condiciones de resonancia puede producir eficiencias de dispersión mucho más altas que los potenciales de deformación [145].

3.1.2. Dispersión Raman Resonante

La dispersión Raman resonante (RRS), del inglés “resonant Raman scattering”, tiene lugar si la energía de los fotones de excitación (o dispersión) coincide o está próxima a la de un transición electrónica real (transición interbanda). En ese caso la probabilidad de la dispersión Raman para un fonón determinado viene dada por:

$$P_f(\omega_S) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle i | H_{e-R}(\omega_S) | \beta \rangle \langle \beta | H_{e-f}(\omega_q) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{e-R}(\omega_L) | i \rangle}{(E_\alpha - \hbar\omega_L - i\Gamma_\alpha)(E_\beta - \hbar\omega_S - i\Gamma_\beta)} \right|^2 \quad (3.25)$$

donde los estados resonantes intermedios son los estados reales $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ y la anchura de los estados electrónicos será $\Gamma_{\alpha(\beta)} = \hbar/\tau_{\alpha(\beta)}$, siendo $\tau_{\alpha(\beta)}$ el tiempo de vida medio de los estados [84]. Por lo tanto, si la luz incidente ($\hbar\omega_L$) o la luz dispersada ($\hbar\omega_S$) está próxima a $E_{\alpha(\beta)}$ se produce una intensificación de la dispersión Raman debida a la resonancia. Los casos en los que $\hbar\omega_i = E_\alpha$ y $\hbar\omega_S = E_\beta$, se conocen como *resonancia de entrada* y *resonancia de salida*, respectivamente. También puede darse el caso en el que se produzcan simultáneamente las resonancias de entrada y de salida, cuando la diferencia entre dos estados electrónicos coincide con la energía de un fonón, este proceso se conoce como *dobles resonancia* y la amplificación de la resonancia es mayor que en el caso de la resonancia

simple. Bajo condiciones de resonancia es posible aumentar la probabilidad de la dispersión Raman en varios órdenes de magnitud dependiendo de la anchura de los estados electrónicos, lo que permite obtener señales Raman que son muy débiles fuera de resonancia. Esto se aplica en el estudio excitaciones elementales vibracionales o electrónicas de pequeños volúmenes de dispersión. Por este motivo, la RRS se ha convertido en una herramienta importante para la caracterización de estructuras nanométricas [149, 150].

3.1.3. Dispersión Raman en nanohilos

Investigaciones de la dispersión Raman en NWs aislados han mostrado, en algunas ocasiones, una desviación las reglas de selección Raman de primer orden para materiales masivos debido a la forma alargada de los NWs, por lo que se conoce como efecto de forma o efecto antena de la dispersión Raman [151]. Debido a su geometría, los NWs muestran propiedades ópticas anisótropas que pueden dar a lugar a dependencias angulares de los modos de dispersión Raman que no se esperan de las reglas de selección. En NWs tales que el diámetro es mucho menor que su longitud y cuya constante dieléctrica es mayor que la del medio que los rodea, la variación de la intensidad de la dispersión Raman muestra una dependencia con el ángulo, θ , entre la dirección de polarización de la radiación incidente en el NW y el eje del NW que va como $\simeq \cos^2\theta$, es decir, un patrón dipolar, independiente de la naturaleza de la vibración (fonón) que participe en la dispersión Raman [152].

De naturaleza muy diferente al efecto antena son las desviaciones en las reglas de selección Raman que se observan debido al efecto de la apertura numérica del objetivo del microscopio que se conoce como efecto de fugas [103]. Otra consecuencia del aumento de la razón superficie volumen en los NWs es la aparición de nuevos modos conocidos como modos ópticos superficiales (SO), del inglés “surface optical modes” [153, 154]. Las superficies representan un nuevo contorno mecánico, los átomos de la superficie están menos ligados y sienten una campo local diferente que el material masivo. Los modos SO se generan en la interfase entre materiales con diferentes constantes dieléctricas y se propagan a lo largo de ésta. Los átomos implicados en la propagación de los modos SO son aquellos próximos a la superficie ya que, la amplitud de las oscilaciones

disminuye exponencialmente con la distancia desde la superficie. Varios trabajos recogen la presencia de fonones SO en espectros Raman de NWs semiconductores.

3.1.4. Sistema experimental para medidas de espectroscopía Raman

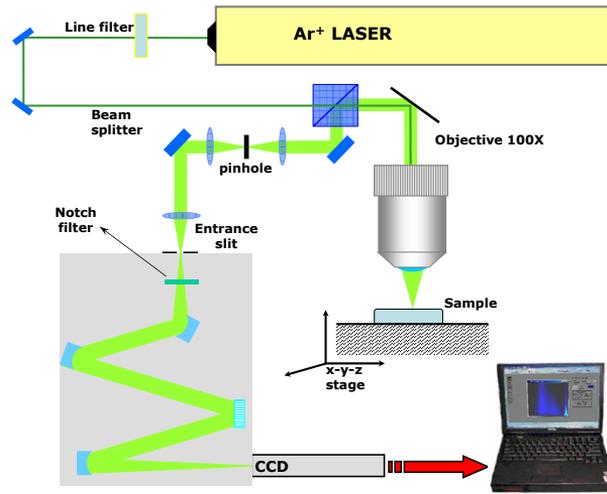


Figura 3.5: Esquema del sistema experimental en el que se realizaron las medidas Raman que se presentan en este trabajo.

Los constituyentes esenciales de los sistemas Raman que se utilizan actualmente son: un láser para llevar a cabo la excitación de la muestra, un espectrómetro que descomponga la luz que procede de la muestra en sus diferentes longitudes de onda y un fotodetector que mida sus respectivas intensidades. En la Figura 3.5 se muestra un esquema del sistema empleado en este trabajo para medir dispersión Raman. Dado que en general la señal Raman es muy débil, el uso de un láser requiere el filtrado de cualquier emisión distinta a la línea de excitación elegida, como la emisión espontánea de las líneas de plasma. Con este fin se emplean filtros holográficos específicos para determinadas líneas de excitación o monocromadores de prisma. El láser tras atravesar el filtro se traslada con la ayuda de espejos hasta un microscópico, en nuestro

caso confocal, acoplado al espectrómetro en el que pueden seleccionarse distintos objetivos a través de los cuales se excita la muestra al mismo tiempo que se recoge la señal procedente de la misma. El espectrómetro de nuestro sistema es un T64000 de Jobin-Yvon[®] que tiene tres modos de funcionamiento fundamentales, simple y triple en modo sustractivo o aditivo. Si se trabaja en modo simple la señal procedente de la muestra atraviesa un filtro pasa alta que disminuye considerablemente la dispersión Rayleigh, es decir la línea del láser, antes de ser dispersada por las redes del sistema monocromador. En caso de trabajar en configuración triple en modo sustractivo el filtrado de láser lo realizan las primeras dos redes del sistema monocromador. La distancia focal es de 0.64 m y las redes de dispersión utilizadas fueron las de 1800 gr/mm. La luz dispersada es detectada por un fotodetector o, como en nuestro caso, por una cámara CCD, del inglés charge-coupled device, de 1024×256 pixels refrigerada por nitrógeno líquido. Este tipo de detector tiene alta sensibilidad y baja corriente de oscuridad, permitiendo acumular carga durante largo tiempo. Los detalles de este tipo de detectores pueden encontrarse en la Ref. [155]. La resolución espectral del sistema completo es de 1 cm^{-1} con la red de 1800gr/nm y una rendija de entrada de $100 \mu\text{m}$, para el rango de longitudes de onda en torno a 500 nm. El proceso de medida se ejecuta desde el ordenador a través de un programa controla todos los dispositivos que intervienen en él (labspec).

3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD), del inglés X ray diffraction, es una técnica analítica que se basa en la dispersión elástica de rayos X por materiales cristalinos. La radiación de rayos X tienen longitudes de onda que se aproximan al espaciado interatómico de la red cristalina, en general $0.5 \text{ \AA} < \lambda < 2.5 \text{ \AA}$ (rayos X duros). Los rayos X, generados típicamente por bombardeo con electrones de un cristal de Cu, inciden con un ángulo θ sobre un plano del cristal, como se representa en la Figura 3.6, y son dispersados por la nube electrónica que rodea a cada átomo. Entre los rayos X dispersados tiene lugar una interferencia constructiva cuando la diferencia de camino, señalada como AB en la Figura 3.6, cumple la siguiente relación:

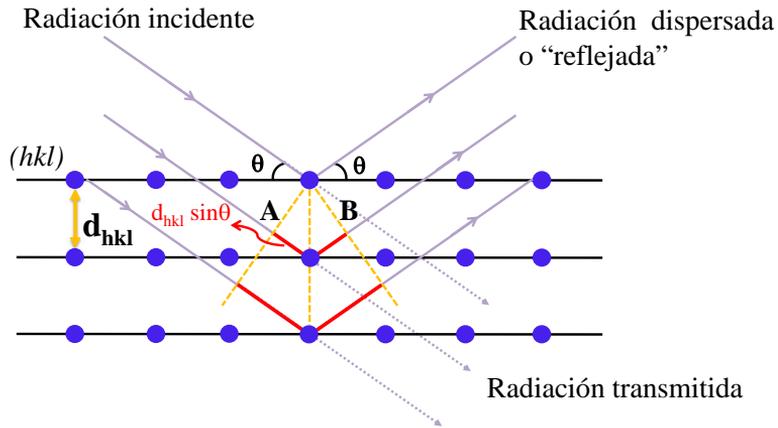


Figura 3.6: Difracción de rayos X por los átomos de un cristal.

$$AB = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.26)$$

donde d_{hkl} es la distancia entre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller hkl . Esta relación se conoce como la ley de Bragg.

La distancia entre los planos d_{hkl} y los parámetros de red a y c en un sistema hexagonal están relacionados por la siguiente ecuación [156]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{hk}{c^2} \quad (3.27)$$

La implementación más común de la XRD rota la muestra que se está estudiando desde 0 a varios θ mientras el detector se rota con velocidad angular doble, esta configuración se conoce como θ - 2θ y fue la empleada para las medidas que se realizaron en esta Tesis. Los datos que proporciona este tipo de medidas son el número de cuentas de radiación de rayos X detectado para cada posición 2θ del detector.

3.2.1. Sistema de XRD

El sistema utilizado para realizar las medidas de XRD es un difractor avanzado (D8) de Bruker AXS como el que se muestra en la



Figura 3.7: Sistema D8 de Bruker en que se realizaron las medidas de XRD en este trabajo.

Figura 3.7. El tubo de rayos X consiste en un ánodo (anti-cátodo) de cobre que genera rayos X característico Cu-K_{α_1} con una longitud de onda de 1.54056 \AA . El resto de líneas producidas son eliminadas por un espejo de Goebel convencional (monocromador) el cual también colima el haz de rayos X. Los parámetros que se utilizaron para el tubo son 40 kV a 30 mA. La detección de los rayos X reflejados por la muestra se lleva a cabo en un cristal centelleador YAP:Ce (Yttrium Aluminum Perovskite activado por Ce^{3+}). El sistema tiene un goniómetro de precisión θ - 2θ , una mesa de posicionamiento xyz y también una cuna Euleriana. Ésta permite cambiar los ángulos ϕ (rotación en el plano de la muestra) y χ (rotación perpendicular a la superficie de la muestra).

3.3. Espectroscopía de dispersión de Rayos X

Los rayos X procedentes de átomos excitados tienen energías características de los elementos de los que proceden (Moseley, 1923) y por ello es posible obtener información analítica de un material excitado por un haz de electrones en un TEM. El primero en lograr un sistema de microanálisis de estas características fue Castaign en 1951, utilizando una técnica que actualmente se conoce como WDS. La mejora de la tecnología de los detectores de estado sólido para rayos X, permitió detectar rayos X de varios elementos al mismo tiempo en sistemas de detección que

se conocen como espectrómetros de dispersión de energía de rayos X y que son los que se usan en los sistemas de TEM-EDX. La EDX se basa en la detección simultánea de los rayos X generados en el proceso de desexcitación que tiene lugar en los átomos tras la extracción de un electrón de una capa atómica interna. y es la base de técnicas analíticas como el HRTEM-EDX y la XRF. La primera de ellas utiliza como fuente de excitación un haz de electrones acelerados proporcionados por una fuente de alta tensión en el interior de un microscopio de transmisión de alta resolución, mientras que la segunda utiliza rayos X, en nuestro caso procedentes de radiación de sincrotrón. Generalmente, en el caso de rayos X inducidos por electrones acelerados se habla de emisión de rayos X y si han sido generados por otros rayos X se hablar de fluorescencia [157]. A continuación se describe en detalle el fundamento del HRTEM-EDX, ya que los aspectos fundamentales son comunes en ambas técnicas.

3.3.1. Fundamentos de EDX

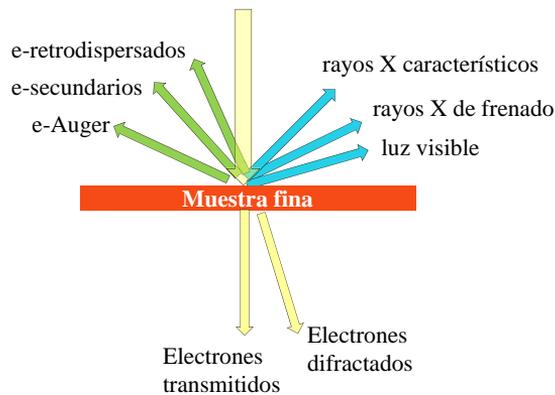


Figura 3.8: Distintas interacciones del haz de electrones acelerados sobre una muestra fina en un TEM.

Cuando el haz de electrones acelerados en un TEM incide sobre una muestra, los electrones pueden interactuar con ésta y dispersarse elástica o inelásticamente, o bien, atravesar la muestra sin sufrir dispersión. En el esquema de la Figura 3.8 se recogen los procesos más relevantes que pueden

sufrir los electrones al interactuar con la muestra, así como distintos tipos de señal, consecuencia de los procesos de dispersión inelástica, como por ejemplo: producción de electrones Auger, de rayos X característicos y de frenado, de luz VIS, UV e IR, etc. Estas señales también pueden usarse para obtener información de la naturaleza de la muestra.

Cuando un electrón de las capas internas de un átomo recibe un fotón de energía superior a su energía de ionización o ligadura, dicho electrón es expulsado, es decir escapa del campo de atracción del núcleo, dejando un hueco en la capa en la que se encontraba. El átomo se encuentra ionizado y para volver a su estado fundamental pueden tener lugar dos procesos distintos: (i) el hueco se llena con un electrón de capas más externas y para volver al equilibrio el átomo expulsa un electrón de la capa externa, conocido como electrón Auger; (ii) el hueco se llena con un electrón procedente de alguna capa más externa y para volver al equilibrio el átomo emite un fotón de rayos X. Este último proceso se representa en la Figura 3.9. La energía del fotón de rayos X será la diferencia entre las

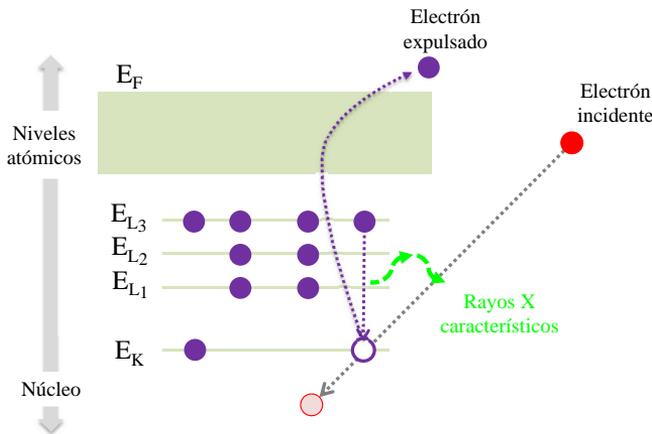


Figura 3.9: Proceso de ionización. Un electrón de la capa K es expulsado del átomo por un electrón acelerado con alta energía. El hueco de la capa K se llena por un electrón de la capa L y tiene lugar emisión de un rayo X característico (K_α). El haz de electrones pierde energía pero continúa atravesando la muestra.

energías de los niveles energéticos del átomo entre los que tiene lugar la transición electrónica, para el caso de la Figura 3.9 $E_{\text{Rayos-X}} = E_{L3} - E_{LK}$,

siendo característica del elemento del que provienen, de ahí que $E_{\text{Rayos-X}}$ p. ej. se conozcan como rayos X característicos, como ya se adelantó en la introducción de esta Sección. Una manera muy extendida de referirse a los rayos X característicos es denominarlos “líneas” porque aparecieron por primera vez como líneas en las placas fotográficas de los primeros espectrómetros. Para distinguir los diferentes rayos X característicos se etiquetan según dos notaciones, la de la IUPAC o la de Siegbahn. La notación de la IUPAC es sistemática, en primer lugar se toma la letra de la capa en la que quedó la vacante y en segundo la de la capa de la que procede el electrón que la rellena, así pues la transición representada en la Figura 3.9 daría lugar a rayos X K-L₃. La notación de Siegbahn utiliza en primer lugar la letra de la capa que pierde el electrón y a continuación diferentes subíndices dependiendo de la subcapa a la que pertenezca el electrón expulsado, así como de la que proceda el electrón que rellene el hueco. En la situación descrita en la Figura 3.9 los rayos X emitidos serían K_{α₁}. En el caso en el que el hueco esté en la capa L₃ y se rellene con un electrón de la capa M₅ los rayos X se denominan L₃-M₅ o L_{α₁}. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, en EDX se tienen en cuenta los rayos del tipo K, L y M, que tal y como se acaba de explicar surgen de transiciones electrónicas desde capas atómicas externas hasta determinado nivel principal K, L o M, como se muestra en la Figura 3.10. Las transiciones electrónicas que originan los rayos X de una misma serie no son igualmente probables. Se calcula, mediante la probabilidad cuántica de que la transición electrónica se produzca, el número de fotones de rayos X de una energía determinada de una serie relativo a los rayos X más intensos de la serie. En la Tabla 3.2 se recogen las intensidades relativas para las series K, L y M, [157]. De este modo, tanto las energías de rayos X de la misma serie como las intensidades relativas a la línea más intensa de cada una de ellas, permiten identificar de forma unívoca cada elemento.

3.3.2. Sistema HRTEM-EDX

El sistema HRTEM-EDX está formado por un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución al que se le ha acoplado un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. A continuación, se describen brevemente ambos sistemas.

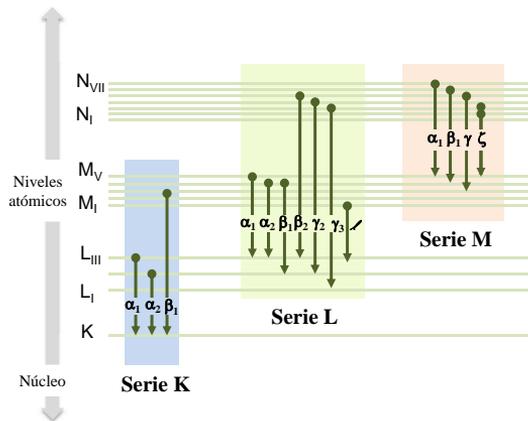


Figura 3.10: Proceso de ionización. Un electrón de la capa K es expulsado del átomo por un electrón acelerado con alta energía. El hueco de la capa K se llena por un electrón de la capa L y tiene lugar la emisión de rayos X característicos (K_α). El haz de electrones pierde energía pero continua atravesando la muestra.

rX	%	rX	%	rX	%	rX	%	rX	%	rX	%	rX	%
K_α	100	K_β	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$L_{\alpha_{1,2}}$	100	L_{β_1}	70	L_{β_2}	20	L_{γ_1}	8	L_{γ_3}	3	L_l	4	L_η	1
M_α	100	M_β	60	M_γ	6	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 3.2: Rayos X más intensos de las series K, L y M y sus intensidades en proporción a la línea más intensa de cada serie.

En un TEM es un punto fundamental que la muestra sea transparente al haz de electrones, por ello se habla de muestras ultra-finas (<100 nm). Las interacciones del haz de electrones con las muestras ultra-finas, mostradas en la Sección 3.3.1, se utilizan para distintos tipos de caracterización, como por ejemplo conseguir la imagen y el patrón de difracción de la muestra que proporcionan los electrones transmitidos y difractados, respectivamente. El TEM requiere condiciones de ultra alto vacío y un alto voltaje. Este tipo de sistemas constan esencialmente de tres partes: un sistema de iluminación, las lentes electromagnéticas del objetivo junto con el portamuestras, y el sistema de imagen. En

la Figura 3.11 se muestra un esquema de la columna de un TEM. El sistema de iluminación consiste un cañón de electrones (Gun) y lentes condensadoras que transfieren los electrones hacia la muestra. El haz de electrones tras ser acelerado en el cañón atraviesa el grupo de lentes condensadoras con el objetivo de producir un haz de electrones con un determinado diámetro (C1) y de controlar el brillo o intensidad del haz sobre la muestra (C2). La apertura del condensador C2, permite limitar el diámetro del haz. Entre la zona de las lentes del objetivo y el portamuestras tienen lugar todas las interacciones entre el haz y la muestra, es decir, se generan distintos tipos de imágenes y patrones de difracción. La lente del objetivo está ubicada inmediatamente después de la muestra y su función es enfocar la imagen transmitida, mejorando la resolución. La apertura del objetivo limita el haz nuevamente, bloqueando los electrones difractados con grandes ángulos. La apertura de selección de SAED permite seleccionar un área de difracción determinada. Las lentes intermedias y del proyector, amplían las imágenes o los patrones de difracción producidos por la lente del objetivo y se llevan a la pantalla de un ordenador o a una cámara de televisión. El TEM utiliza un haz de electrones muy energéticos para ‘visualizar’ la muestra, la resolución que pueden alcanzar las imágenes de TEM es significativamente mayor que la que puede lograrse con microscopios ópticos, ya que la longitud de onda de De Broglie de los electrones acelerados es mucho menor que el espaciado interatómico.

El sistema de detección esta formado por el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, el procesador electrónico y el analizador multicanal. En la Figura 3.12 (a) se muestra el esquema de un EDX, siendo la parte principal de éste el detector de rayos X, que generalmente es de Si(Li). El EDX se integra en la torre del TEM de modo que los rayos X generados al excitar la muestra que se encuentren dentro del ángulo sólido subtendido entre la superficie del cristal del detector y la zona de la muestra excitada por el haz de electrones alcancen el detector, como se representa en la Figura 3.12 (b). La energía de los rayos X, al llegar al detector, hace que electrones de la banda de valencia sean transferidos a la banda de conducción, creando pares electrón-hueco. La energía requerida para esta transferencia en Si es ~ 3.8 eV a la temperatura del N₂ líquido [157]. Los rayos X característicos tienen energías típicamente por encima de 1 keV, por tanto un único fotón de rayos X puede generar miles de pares

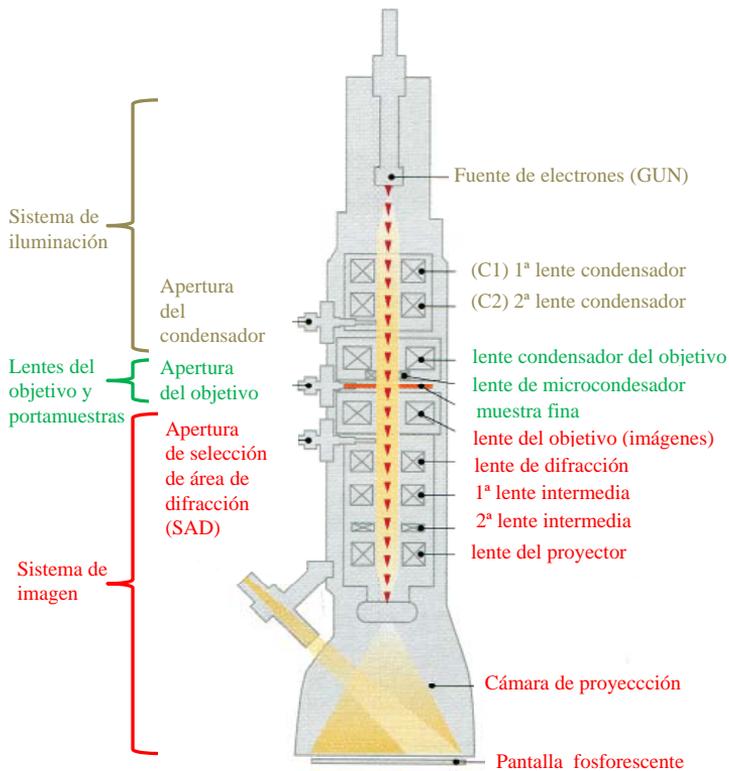


Figura 3.11: Esquema de la sección de una columna de un TEM.

electrón-hueco. El número de electrones o huecos creados es directamente proporcional a la energía del fotón de rayo X. Los pares electrón-hueco son separados aplicando un voltaje interno y se convierten en un pulso de voltaje en el preamplificador situado dentro del detector de rayos X, siendo éste el primer paso de la amplificación de la señal. La carga real inducida en el detector es extremadamente pequeña. Por tanto, para minimizar el ruido, el transistor de efecto de campo (FET), del inglés field effect transistor, del amplificador debe estar situado tan cerca del detector como sea posible, y debe trabajarse a temperatura de nitrógeno líquido para disminuir el ruido térmico. Por este motivo el detector y el FET están conectados a través de un conductor de calor eficiente a un

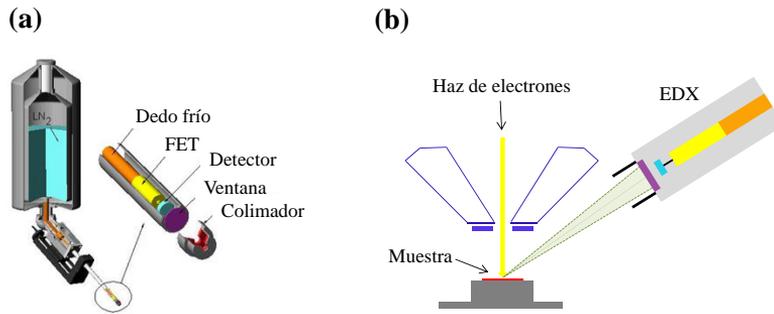


Figura 3.12: Esquema de la sección de una columna de un TEM.

Dewar de nitrógeno. Tras el procesado electrónico del pulso de voltaje el analizador multicanal (MCA), del inglés multi-channel analyzer, añade una cuenta en el canal adecuado. La cuentas que llegan a cada canal con distintos ritmos producen un histograma de cuentas versus la energía, esta representación digital del espectro de rayos X aparece en la pantalla del ordenador. En la Figura 3.14 que se discutirá más adelante, se muestra el aspecto de un espectro de rayos X. El rango de energía mostrado en el eje x está dividido en un número de canales (1024, 2048, etc) cada una correspondiendo a un rango de energías determinado.

Las medidas de HRTEM-EDX que muestran en esta Tesis se llevaron a cabo en un sistema FEI Tecnai G² que se muestra en la Figura 3.13. Este sistema utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (FEG), del inglés “field emission gun”, Schottky operado a 200 kV. El portamuestras se gira con ángulo de 30° respecto al haz de electrones para optimizar la detección de la fluorescencia. El detector utilizado fue de Si(Li).

3.3.3. Análisis químico mediante EDX

La asignación de un valor de energía a cada fotón de rayos X detectado está sujeta tanto a errores sistemáticos (errores de calibración, etc.), como a errores aleatorios, siendo estos últimos incontrolables. La cantidad de carga que genera un fotón de rayos X en el detector es susceptible de sufrir variaciones aleatorias, y el ruido electrónico de los circuitos contribuye a

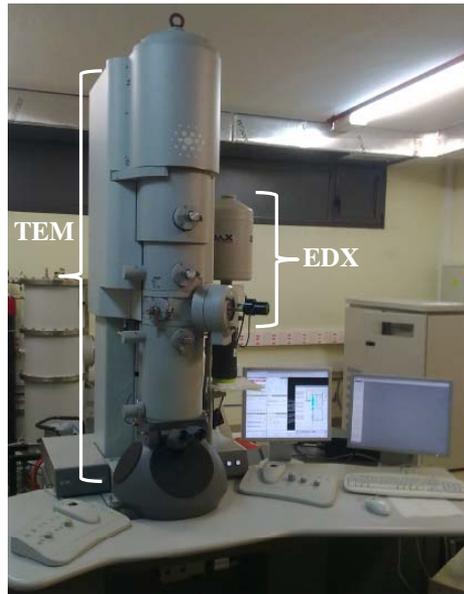


Figura 3.13: Esquema de la sección de una columna de un TEM.

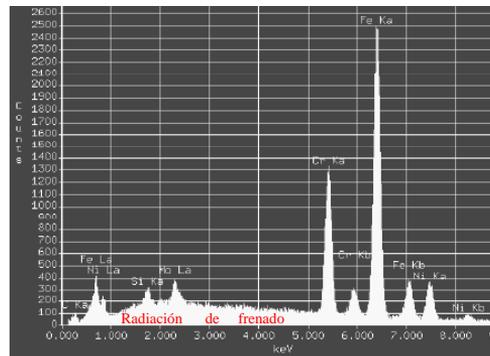


Figura 3.14: Ejemplo de espectro de rayos X, se observan picos característicos de varios elementos sobre un fondo de rayos X de frenado.

la señal inevitablemente. Como consecuencia, las medidas de la energía

de los rayos X forman una distribución en torno a un valor medio, que se espera estén muy próximos. Esta distribución de energía se asemeja, a efectos prácticos, a una distribución Gaussiana. En un espectro de rayos X aparecerán los picos Gaussianos de los rayos X característicos de cada elemento superpuestos a un fondo debido a la radiación de rayos X de frenado, como se muestra en la Figura 3.14. Los rayos X de frenado o radiación continua se generan cuando algunos electrones del haz penetran completamente a través de las capas electrónicas y debido a la interacción Coulombiana con el núcleo se frenan perdiendo energía, emitida en forma de rayos X. La de estos rayos X puede tener cualquier valor por debajo de la del haz de electrones.

La integración del detector EDX en un TEM permite obtener distintos tipos de información de la muestra según el modo de adquisición de datos elegido. La sincronización del posicionamiento del haz de electrones y la detección permite obtener mapas elementales o barridos lineales que ofrecen información de la distribución elemental con resolución nanométrica. También puede estudiarse únicamente regiones puntuales de diferentes volúmenes de muestra ajustando el diámetro del haz enfocado sobre la muestra. La resolución espacial nanométrica con la que el TEM permite resolver la distribución elemental es ideal para la caracterización de nanoestructuras. Esta técnica se ha convertido en una herramienta de uso muy extendido en la caracterización de nanoestructuras.

El análisis cualitativo de una muestra consiste en identificar los elementos presentes en la misma a partir de sus respectivos espectros de rayos X característicos. Identificar los picos correctamente es, por tanto, un paso fundamental para interpretar adecuadamente la información que proporcionan los espectros de fluorescencia. Para la identificación de picos, la mayoría de sistemas TEM-EDX disponen de un software comercial. Aunque la identificación de picos automática suele ser correcta para espectros sencillos en los que los picos están bien separados, su fiabilidad no es del 100 %, disminuyendo cuanto más complejo es el espectro. Es conveniente asegurarse de que los resultados que proporciona el software son correctos. Para ello se debe llevar a cabo la identificación manual de los picos atendiendo a los aspectos que se introducen a continuación (una descripción más detallada puede encontrarse en [157, 158]). En primer lugar, se determinan las energías de los picos más intensos de la región de más alta energía del espectro, es decir, aquellos que corresponderán a

rayos X K_α , L_α o M_α), ya que son los más sencillos de identificar y se comparan con las energías de emisión de rayos X conocidas, que pueden encontrarse en bases de datos [159] o incluso en el software del sistema, con el fin de identificar los elementos de procedencia. A continuación se comprueba que los picos del resto de la serie también están presentes. En la Figura 3.15 se muestra el aspecto que deben presentar los picos de las series K y L. Posteriormente, se identifican otras posibles contribuciones

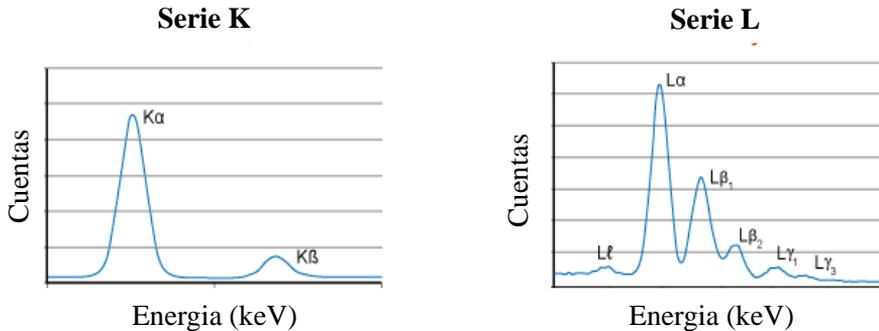


Figura 3.15: Diagramas de los picos correspondientes a los rayos X característicos de las series K y L.

al espectro, como son:

- Picos de escape (en inglés, “escape peaks”): se producen cuando un fotón de rayos X que llega al cristal del detector, generalmente de Si, lo ioniza y por tanto, da lugar a la emisión de rayos X característicos del Si que salen del cristal. Como resultado, la energía medida de los rayos X incidente se reduce en la magnitud de la línea espectral K_α del Si, es decir en 1.74 keV.
- Picos de fluorescencia interna: éstos pueden producirse en detectores de Si y se deben a que los rayos X que llegan al detector pueden generar rayos X característicos del Si del cristal. Estos rayos X aparecen como un pico de la línea K_α del Si, incluso cuando no haya Si en la muestra analizada.
- Picos suma (en inglés, “pile-up pulses”): se generan cuando el procesador del pulso no puede distinguir entre dos fotones de rayos

X que llegan simultáneamente. En lugar de registrar dos fotones de rayos X con la misma o diferentes energías, se registra sólo uno de energía igual a la suma de los dos fotones incidentes que llegaron al mismo tiempo.

Una vez identificados los picos correctamente, como paso previo a la cuantificación, es necesario determinar las intensidades de los picos. Para ello, habrá que quitar las cuentas la radiación de frenado y llevar a cabo las correcciones debidas a otras señales espectrales. Los rayos X atribuidos a los picos de escape y los picos suma deben sustraerse del espectro y añadirse a los picos donde deberían haber sido registrados. El número de cuentas total se obtendrá de la integración de los picos de la serie de interés para cada elemento. Este procedimiento en la mayoría de sistemas lo realiza automáticamente el software, aunque como en el caso del análisis cualitativo es recomendable verificar manualmente (con un software externo) que el tratamiento automático es correcto.

Por otro lado, debe tomarse en consideración que el número de fotones de rayos X detectado puede desviarse de la cantidad de rayos X generada únicamente por la interacción del haz de electrones acelerados con la muestra. Dos son las vías fundamentales que pueden dar lugar a dicha desviación: el número de fotones generados puede disminuir al tener lugar absorción de rayos X de un elemento por átomos de otros elementos de la muestra o incluso del mismo elemento, lo que se conoce como absorción y autoabsorción, respectivamente; en segundo lugar, esta absorción puede a su vez generar rayos X característicos menos energéticos, lo que se conoce como fluorescencia o emisión secundaria [158]. La fluorescencia generalmente es un efecto menor y suele ocurrir para rayos X que no son de interés. En las siguientes secciones se introducen los efectos de la absorción y la fluorescencia con más detalle para lograr una cuantificación correcta habrá que valorar cuán significativos son los efectos de la absorción y la fluorescencia en función de las condiciones experimentales.

Finalmente, en el análisis de rayos X de un elemento A contenido en una muestra compuesta por elementos A, B y C, la intensidad detectada de los rayos X característicos de éste viene dada por [160, 161]:

$$I_A^m = \epsilon_A \cdot \Phi_A^{\Delta\rho p} \int_0^{\infty} \phi_A(\rho p) \exp(-\chi_A \rho p) d(\rho p) \cdot (1 + \delta_A) \quad (3.28)$$

donde, el término ϵ_A representa la eficiencia del detector que será distinta para los rayos X de cada línea espectral. La expresión matemática de este término se encuentra en [157, 162]. El término $\Phi_A^{\Delta\rho p}$ corresponde a la intensidad de una línea espectral del elemento A de una capa fina de la muestra y aislada, con profundidad másica $\Delta(\rho p)$. Donde ρ es la densidad másica de la muestra y p la profundidad. La integral da cuenta del efecto de la absorción de rayos X por la muestra. Los electrones, a medida que atraviesan la muestra pierden energía. Así pues la generación de rayos X depende de p . $\phi_A(\rho p)$ es la función de distribución de la producción de rayos X característicos de un elemento A en función de la profundidad másica, ρp , medida desde la superficie de la muestra. $\phi_A(\rho p)$ se define como la relación entre la intensidad de rayos X característicos producidos por el haz de electrones (en experimentos de fluorescencia de rayos X por el haz de rayo X utilizados en la excitación) en una capa fina a la profundidad ρt y el número de fotones del mismo tipo originados en una capa idéntica en composición y espesor pero aislada. El término exponencial, $\exp(-\chi_A \rho p)$, representa la absorción de rayos X del elemento A en la muestra. χ_A es el coeficiente de absorción másico dependiente de la profundidad de muestra que atraviesan los rayos X en su camino hacia el detector que depende de la orientación de la muestra respecto al detector, como puede observarse en el esquema de la Figura 3.16. Para una orientación cualquiera $\exp(-\chi_A \rho p')$ se define como:

$$\chi_A = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^m p' = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^m \frac{1}{\cos(\beta - \alpha)}, \quad (3.29)$$

donde $(\mu/\rho)_A^m$ es el coeficiente de absorción másico para una línea espectral del elemento A en la muestra, m , y se calcula como:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^m = \sum_i \frac{C_i \mu}{\rho} \Big|_A^i, \quad (3.30)$$

donde C_i es la concentración del elemento i en la muestra. En el sumatorio se incluye la autoabsorción por el elemento A. Por último, el término

$(1 + \delta_A)$ está relacionado con la fluorescencia. Se entiende por intensidad de fluorescencia la intensidad rayos X de un elemento A generada por rayos X característicos de otros elementos de la muestra. El término $(1 + \delta_A)$ es igual a $I_A^{m(F)}/I_A^{m(0)}$, donde $I_A^{m(F)}$ es la intensidad de rayos X del elemento A contenido en la muestra m debida a la fluorescencia e $I_A^{m(0)}$ es la intensidad generada únicamente por la fuente de excitación empleada en el experimento.

Las muestras que se estudian en sistemas TEM-EDX son suficientemente finas como para ser transparentes a los electrones. La mayoría de electrones del haz recorren un camino en la muestra prácticamente igual al grosor de la misma; esto simplifica la ecuación (3.28). En primer lugar, el término $\Phi_A^{\Delta\rho t}$ pasa a expresarse como:

$$\Phi_A^{\Delta\rho t} = N \frac{(\omega_A a_A Q_A)}{M_A} C_A \Delta(\rho p), \quad (3.31)$$

donde N es el número de avogadro, M_A es el peso atómico de A, Q_A es la sección eficaz de ionización, ω_A es el rendimiento de fluorescencia para la líneas K o L características del elemento A, C_A es la fracción en peso del elemento A en la muestra, y a_A es la probabilidad de transición relativa, es decir, la fracción de la intensidad de la línea K o L total que se mide como radiación K_α o L_α . En segundo lugar, la producción de rayos X en función de la profundidad de la muestra puede considerarse uniforme a través de toda la muestra, es decir, $\phi_A(\rho t) \simeq 1$. Esto simplifica el cálculo del término integral de la ecuación (3.28), que pasa a convertirse en :

$$\int_0^\infty \exp(-\chi_A \rho p) d(\rho p). \quad (3.32)$$

Por tanto, la intensidad que se mide en un experimento TEM-EDX es:

$$I_A^m = \epsilon_A N \frac{(\omega_A a_A Q_A)}{M_A} C_A \Delta \rho p \int_0^p \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A \frac{1}{\cos(\beta - \alpha)} p \right] dp (1 + \delta_A) \quad (3.33)$$

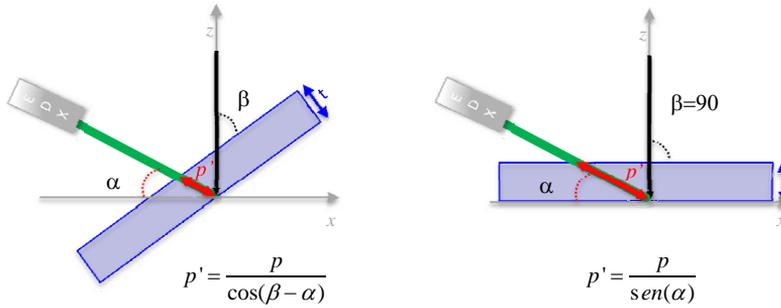


Figura 3.16: Los efectos del ángulo de giro del portamuestras respecto al ángulo de incidencia del haz de electrones y del "take-off" angle (α) en la absorción.

3.3.4. Método de relación de intensidades de Cliff-Lorimer

El ajuste de un detector EDX a un microscopio electrónico microanaliador (EMMA), del inglés Electron Microscope Micro-Analyzer, logrado por Cliff y Lorimer [161] supuso que por primera vez fuese posible medir intensidades de varios elementos simultáneamente, lo cual dio lugar a un avance clave en el estudio cuantitativo de muestras finas (aquellas que son transparentes a los electrones). Si las intensidades de rayos X de dos elementos A y B de la misma muestra pueden medirse simultáneamente y siempre que $C_A + C_B = 1$, la relación de sus intensidades viene dada por:

$$\frac{I_A^m}{I_B^m} = \frac{C_A \epsilon_A}{C_B \epsilon_B} \underbrace{\left[\frac{(Q\omega a/M)_A}{(Q\omega a/M)_B} \right]}_Z \times \underbrace{\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^m}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^m} \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^A \frac{\rho t}{\cos(\beta - \alpha)}}}{1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^B \frac{\rho t}{\cos(\beta - \alpha)}}}}_A \underbrace{\frac{(1 + \delta_A)}{(1 + \delta_B)}}_F \quad (3.34)$$

donde Z, A y F son las correcciones debidas al número atómico, a la absorción y a la fluorescencia, respectivamente.

En caso de que las muestras sean suficientemente finas como para que las correcciones A y F sean despreciables [163], la ecuación (3.34) se convierte en:

$$\frac{I_A^m}{I_B^m} = \frac{C_A \epsilon_A \omega_A a_A Q_A M_B}{C_B \epsilon_B \omega_B a_B Q_B M_A}, \quad (3.35)$$

que puede reordenarse como:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A^m \epsilon_B \omega_B a_B Q_B M_A}{I_B^m \epsilon_A \omega_A a_A Q_A M_B} = k_{AB} \frac{I_A^m}{I_B^m} \quad (3.36)$$

El término k_{AB} es conocido como el factor de Cliff-Lorimer, que depende del voltaje de operación del sistema.

Este factor puede determinarse o bien calculando los términos ϵ , ω , a y Q o bien utilizando muestras finas estándar donde las concentraciones son conocidas. Esta última es más costosa pero permite obtener valores de k_{AB} más precisos. Detalles de ambos métodos para la obtención del factor de Cliff-Lorimer pueden encontrarse en [161]. El método de Cliff y Lorimer suele considerarse como una técnica sin necesidad de estándar, sin embargo esto sólo es rigurosamente cierto si k_{AB} se obtiene a partir del cálculo. En general el software comercial de los sistemas de medida proporcionan valores de k_{AB} , que serán los que emplearemos en nuestro trabajo. La cuantificación en base al parámetro que proporciona el software se califica como semicuantitativa.

El método de cuantificación de Cliff y Lorimer para muestras que cumplen el criterio de capa fina es una herramienta extraordinaria debido a su sencillez. Sin embargo presenta como principal inconveniente, dada la naturaleza intrínseca de las muestras a las que es aplicable, el error relativamente alto de las concentraciones por la baja estadística de cuentas.

La corrección de absorción sólo se aplica si supone una corrección $\geq \pm 3\%$ ya que los errores debidos a k_{AB} y a la estadística de cuentas suelen ser $\leq \pm 3\%$. Para el cálculo de A se necesita conocer ρ y t . Como la ρ y por tanto la $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^m$ dependen la composición, C_i . El primer paso para la estimación de la corrección de la absorción será calcular los valores de C_A y C_B para muestras que cumplen el criterio de capa fina, ecuación (3.36). A partir de esos valores se realiza un primer cálculo para ρ y $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ y generar los nuevos valores de C_A y C_B e iterar hasta que converja.

La corrección de la fluorescencia, F , implica la medida de δ_A y δ_B . Hay pocas medidas de dichos factores en la literatura, lo cual es debido

a que la corrección de fluorescencia es pequeña y no suele usarse. Sin embargo, debe de tenerse en cuenta cuando C_A es pequeña y el elemento B que excita la fluorescencia de A está presente en la muestra en grandes concentraciones.

Cálculo de errores

La relación de Cliff–Lorimer sin correcciones de absorción y fluorescencia, Ecuación (3.36), facilita los cálculos para la cuantificación, pero al mismo tiempo implica que la cantidad de fotones de rayos X generados en el volumen de excitación sea muy pequeña, siendo ésta la principal fuente de error en la cuantificación en estas medidas. Dado que la estadística de cuentas de los espectros medidos obedece a la estadística Gaussiana, aplicando los conceptos de dicha estadística podemos estimar la exactitud de la cuantificación.

Por propagación de errores, el error de la relación de concentraciones de cada elemento en cada uno de los puntos medidos, es el siguiente:

$$\sigma_C = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial k_{AB}}\right)^2 \sigma_{k_{AB}}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial I_A}\right)^2 \sigma_{I_A}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial I_B}\right)^2 \sigma_{I_B}^2}, \quad (3.37)$$

donde $C=C_A/C_B$.

En nuestro caso la k_{AB} fue proporcionada por el software del sistema, en estos casos la contribución al error es de un 20 %.

3.4. Litografía

La litografía es una técnica muy usada en la fabricación de dispositivos electrónicos. El objetivo es trazar un patrón en el material, que queda cubierto y protegido por una resina. A continuación se describen los pasos que se siguen, en general, en un proceso litográfico, ilustrados esquemáticamente en la Figura 3.17:

- Limpieza previa. El sustrato sobre el que se quiere realizar la litografía debe estar libre de contaminantes (polvo ambiente, residuos de agua, etc.) para ello suelen emplearse disolventes (acetona, isopropanol, etc.). Para eliminar la grasa de la superficie el baño de

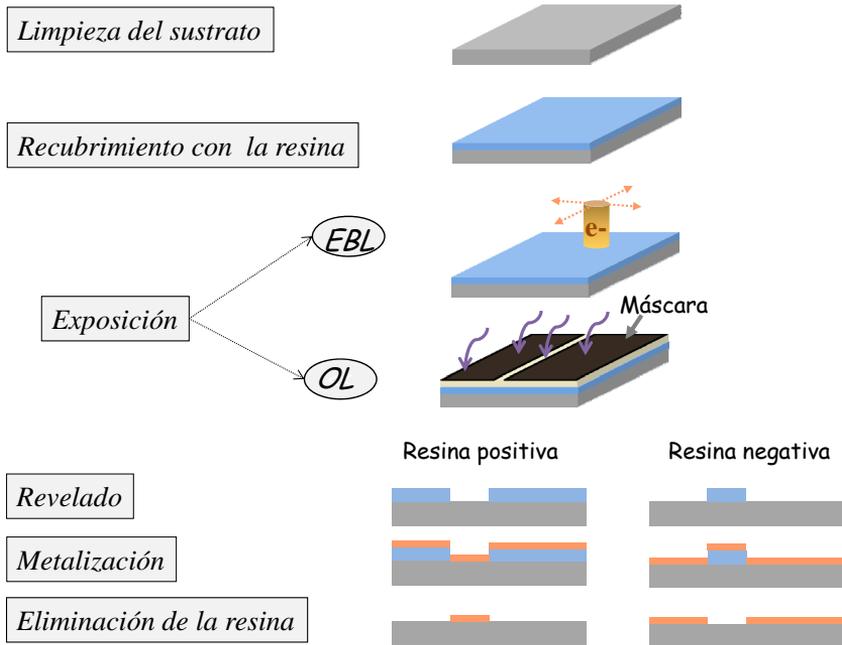


Figura 3.17: Esquema de los pasos fundamentales de un proceso litográfico, en la exposición se diferencia entre EBL, exposición de la resina a un haz de electrones, y OL, exposición a luz, generalmente UV.

disolvente en el que se sumerge la muestra debe agitarse por ultrasonidos. Tras este tratamiento se aclara el sustrato con agua destilada y se seca con un flujo de N_2 .

- Depósito de la resina sobre la superficie. Las resinas están compuestas principalmente por: un polímero sólido, un solvente y un sensibilizador. El polímero cambia su estructura con la energía generada por la exposición a radiación o a un bombardeo de electrones; el solvente facilita la aplicación del polímero y la formación de una fina película sobre la superficie de la oblea; los sensibilizadores controlan las reacciones fotoquímicas en la fase polimérica. Existen diversas formas de depositar la resina en las que no entraremos en detalle. En este trabajo el método de deposición empleado es el conocido como

spin-coating. El proceso consiste en la deposición de una pequeña cantidad de resina en el centro del sustrato y la inmediata rotación del sustrato a velocidad controlada para que se esparza la resina sobre éste de manera uniforme. Tras el *spin-coating* se calienta la muestra (en nuestro caso usamos un plato caliente) para evaporar el solvente de la resina.

- Exposición de la resina para transferencia del patrón. La resina cambiará su composición al recibir energía, en función de la procedencia dicha energía se distingue entre fotolitografía, litografía por rayos X, litografía por haz de electrones o de iones. En este trabajo se han empleado las dos siguientes:
 - Fotolitografía o litografía óptica (OL), del inglés “optical lithography”: las propiedades de la resina cambian por exposición a la luz. En función de la longitud de onda de la radiación se habla de fotolitografía óptica, UV o ultravioleta extrema (EUV), del inglés “extreme ultraviolet”. Los patrones se transfieren iluminando la resina a través de una máscara. La máscara es la plantilla que contiene el patrón que se quiere transferir, que se diseña combinando áreas opacas y transparentes. La composición de las zonas de la resina que estén expuestas a la luz cambia. La resolución de esta técnica está limitada principalmente por la longitud de onda de la luz, ya que para motivos del patrón de dimensiones próximas a la longitud de onda de excitación la luz sufrirá difracción.
 - EBL: las propiedades de la resina cambian por exposición al haz de electrones acelerados. Es un proceso de litografía sin máscara. Los patrones se transfieren dirigiendo el haz de electrones directamente sobre la resina desplazándolo convenientemente para trazar el patrón deseado. La resolución en EBL está limitada principalmente por las imperfecciones en la óptica del sistema que limitan el diámetro del haz de electrones a unos 2 nm y otros efectos como los electrones retrodispersados desde el sustrato. Sin embargo, esta técnica es más costosa que la anterior.
- Revelado del patrón. Consiste en la inmersión de la muestra en una

solución líquida adecuada que recibe el nombre de revelador. En función del tipo de resina positiva o negativa, el revelador ataca la zona de resina expuesta a la luz (o al haz de partículas) o la zona no expuesta, respectivamente.

- Tratamiento de la parte descubierta del sustrato. En nuestro trabajo el tratamiento consistió en la deposición de una capa metálica (metalización), ésta queda depositada tanto sobre el sustrato como sobre la resina.
- Eliminación de la resina. Para eliminar la resina se sumerge la muestra en acetona, generalmente. Al eliminar la resina el metal depositado sobre ésta también se despega del sustrato y únicamente el metal depositado directamente sobre el sustrato permanece pegado. En este paso se conoce por su nombre en inglés como “lift-off”.

En nuestro trabajo utilizaremos un proceso de OL para obtener los patrones en el rango micrométrico y EBL para realizar contactos.

3.4.1. Sistema de litografía por haz de electrones

El sistema EBL que se empleó en este trabajo se muestra en la Figura 3.18, se trata del eLiNE de Raith. El eLiNE tiene dos partes principales: la primera parte se conoce como la columna del sistema e incluye el GUN de electrones, la óptica electrónica y el sistema de control de vacío, que se controlan desde un PC. Estos componentes se encuentran generalmente en cualquier SEM. Desde el PC de la columna puede controlarse la magnificación, la corrección de astigmatismo, la apertura del haz de electrones, el voltaje de aceleración, etc. La segunda parte consiste en un portamuestras controlado por interferometría laser, el beam blanker para dejar pasar o suprimir el paso del haz de electrones y el generador de patrones controlados por el PC que llamaremos del Raith. El PC del Raith se usa para cargar y descargar la muestra, para la alineación del haz, el control en la exposición, etc. El PC del Raith está situado en la torre junto con todos los sistemas electrónicos de control. Los patrones diseñados se transfieren al PC del Raith desde la unidad de USB. Para más detalles del sistema consultar la página web de Raith.

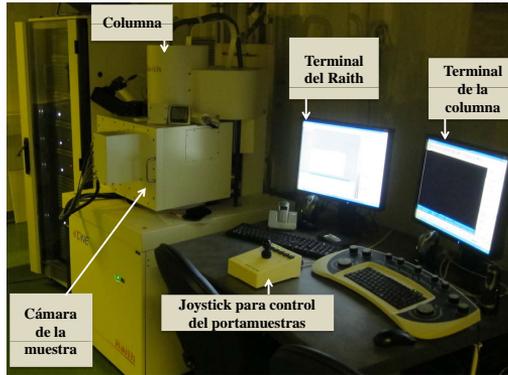


Figura 3.18: Imagen del eLiNE de Raith en el que se llevó a cabo la EBL.

3.5. Medidas de transporte en NWs

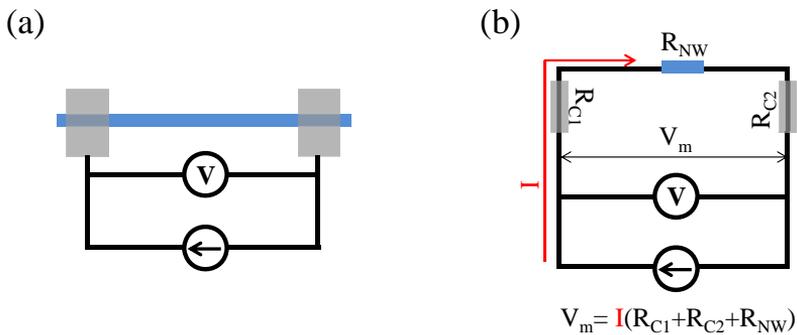


Figura 3.19: Esquema de la configuración a dos puntas (a). El NW se dibuja en azul, los contactos en gris, los cables, la fuente de alimentación y el voltímetro en negro. En (b) se dibuja el circuito equivalente de (a), en rojo aparece la intensidad que suministra la fuente, en azul el NW y el gris las resistencias de los contactos (R_{C1} y R_{C1}), V_m es la caída de potencial que se mide con el voltímetro.

En este apartado se presentan dos métodos que suelen emplearse para la obtención de la resistividad o las curvas $I - V$ de un NW: el método a dos puntas y el de las cuatro puntas o método de Kelvin. En el método de dos puntas la fuente de corriente y el voltímetro están conectados al NW a

través de dos contactos, esta configuración se representa esquemáticamente en la Figura 3.19 (a) y su circuito equivalente en la Figura 3.19 (b). El voltaje que se mide en esta configuración V_m es igual a la variación de potencial que sufre la corriente que introduce la fuente I al atravesar las resistencias de contacto R_{C1} y R_{C2} (en las que no se incluyen las resistencias de los cables, etc.) y la resistencia del NW R_{NW} . Sólo si se conocen las resistencia de contacto o si se sabe que se cumple que $R_{NW} \gg R_{C1} + R_{C2}$ la resistencia medida puede considerarse que es la del NW.

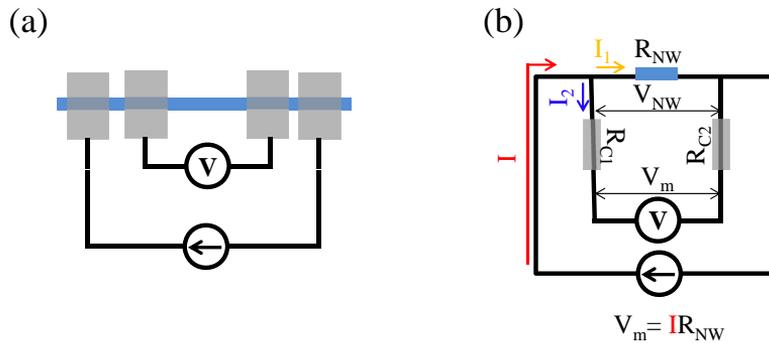


Figura 3.20: Esquema de la configuración del método de las 4 puntas o Kelvin (a). El NW se dibuja en azul, los contactos en gris, los cables, la fuente de alimentación y el voltímetro en negro. En (b) se dibuja el circuito equivalente de (a), en rojo aparece la intensidad que suministra la fuente I , con flechas amarilla I_1 y azul I_2 las corrientes en las que se divide I al llegar al nodo. El NW se dibuja en azul y en gris las resistencias de los contactos (R_{C1} y R_{C2}), V_m es la caída de potencial que se mide con el voltímetro y V_{NW} la caída de potencial que sufre I_{NW} al atravesar en NW.

En el método de 4 puntas se utilizan 4 contactos sobre el NW, como se muestra en la Figura 3.20 (a), a través de los contactos más próximos a los extremos del NW se conecta la fuente que introduce una corriente I , los dos contactos restantes se conectan con el voltímetro. En la Figura 3.20 (b) se muestra el circuito equivalente para esta configuración. Debido a que los voltímetros tienen resistencias internas muy altas, del orden de varios $G\Omega$, la corriente que circula a través de R_{C1} y R_{C2} es muchísimo más pequeña que la corriente que atraviesa el NW (I_{NW}). Así pues, la caída de potencial a través de R_{C1} y R_{C2} puede considerarse despreciable y por tanto, el voltaje medido con el voltímetro V_m será en esencia el

mismo que la variación del potencial a lo largo del NW (V_{NW}). Por tanto al aplicar este método la resistencia para la longitud L del NW será $R_{NW} = V_m/I$.

3.5.1. Sistema de medidas eléctricas

El sistema en el que se realizaron las medidas eléctricas en NWs individuales con variación de la temperatura se muestra en la Figura 3.21. Dicho sistema se compone de un criostato de flujo continuo de He (Janis Research STPV-300T-MOD), una fuente de corriente Keithley 2400, dos multímetros Keithley 2000/2010 y un controlador de temperatura (331- LakeShore). La temperatura se varía regulando el caudal de He manualmente.



Figura 3.21: Sistema de medidas eléctricas en función de la T.

4 Caracterización óptica de conjuntos de nanohilos de InGaN

La utilización de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en potenciales aplicaciones como células solares de heterounión [10] así como la mejora de eficiencias en LEDs y LDs, pasa por lograr la obtención de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de alta calidad en todo el rango de composiciones. Este reto es difícil de alcanzar debido al problemas de solubilidad del In en GaN que dan lugar a una separación de fases [164], como hemos comentado anteriormente. El crecimiento de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en forma de capas por diferentes métodos de crecimiento (MOCVD, MBE, etc.[20]) ha sido objeto de estudio de numerosas investigaciones, sin embargo, los métodos epitaxiales tienen el problema de la falta de sustratos nativos. Ello da lugar a dislocaciones debido al desajuste del parámetro de red, que suelen actuar como centros de recombinación no radiativa. Una estrategia adoptada por diversos grupos de investigación para superar este problema fue crecer $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en forma de NW, dado que estudios teóricos predicen que el crecimiento de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en forma de NW mejora la relajación de la deformación [25]. Hasta ahora la mayoría de investigaciones en NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos por MBE se han centrado en la obtención de muestras ricas en Ga [32, 33, 55, 165].

En esta tesis se estudia el crecimiento NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ sobre Si, centrando el interés sobre el rango de concentraciones más rico en In, que es el que hasta ahora está menos estudiado. La técnica de crecimiento utilizada fue MBE ya que permite el crecimiento a bajas temperaturas de sustrato bajo un control preciso de los flujos de cada elemento y un control *in-situ* del proceso de crecimiento. En este Capítulo se recogen las condiciones de crecimiento exploradas y los resultados de la caracterización de las muestras por diversas técnicas: SEM, espectroscopía Raman, PL y XRD. En la Sección 4.1 se describen las condiciones de crecimiento y las principales características de las muestras. A continuación, en la Sección 4.2, se presenta el estudio del efecto de la variación de la temperatura de sustrato sobre muestras crecidas bajo el mismo suministro de Ga.

Esta sección se divide a su vez en subsecciones en función de la técnica experimental empleada. Por último se recoge el estudio del efecto del suministro de Ga sobre las características de las muestras en la Sección 4.3, dividida igual que la sección anterior, en subsecciones para cada técnica.

4.1. Crecimiento y descripción de las muestras

Las muestras se crecieron por PA-MBE sin catalizador en el sistema Veeco Gen-II descrito en la Sección 2.5. Se eligieron sustratos de Si(111), sobre los que se forma una capa amorfa de SiN_x que favorece el crecimiento de NWs libres de deformación [50]. Previamente al crecimiento el sustrato se calienta a una temperatura $\sim 850^\circ\text{C}$ para eliminar el óxido nativo. Se utilizó la reconstrucción 7×7 de la superficie del Si como indicador de una superficie libre de oxígeno. El nitrógeno activo fue proporcionado por una fuente de plasma de radiofrecuencia (Unibulb) y el In y el Ga se obtuvieron en celdas de efusión estándar. Los flujos se ajustaron para conseguir las condiciones ricas en nitrógeno requeridas para obtener conjuntos de NWs [26]. La concentración nominal de Ga suministrado en la cámara de crecimiento se define como:

$$[Ga] = \frac{F_{Ga}}{F_{In} + F_{Ga}}, \quad (4.1)$$

donde F_{Ga} y F_{In} son los flujos en átomos por área y tiempo de Ga e In, respectivamente. El tiempo de crecimiento de todas las muestras fue de 200 minutos.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura del sustrato T_s y del suministro de Ga en el crecimiento de las muestras se exploraron las condiciones de crecimiento que se recogen en la Figura 4.1 (a). En ésta se han señalado con círculos las condiciones de crecimiento para las que las muestras obtenidas presentaron morfología de NWs y con triángulos aquellas en las que no se obtuvieron NWs. Se crecieron cuatro series de muestras con $[Ga]=7\%$, 13% , 27% y 60% a diferentes T_s barriendo el rango $\sim 400 - 500^\circ\text{C}$. Este rango contiene temperaturas próximas a las que, en investigaciones previas, se consiguieron NWs de InN de buena calidad ($T_s = 450^\circ\text{C}$) en el mismo sistema de crecimiento [53, 61]. Los NWs de mejor morfología se obtuvieron en las series crecidas con $[Ga]=7\%$, 13% y 27% para todo el rango de T_s explorado, a excepción de las muestras

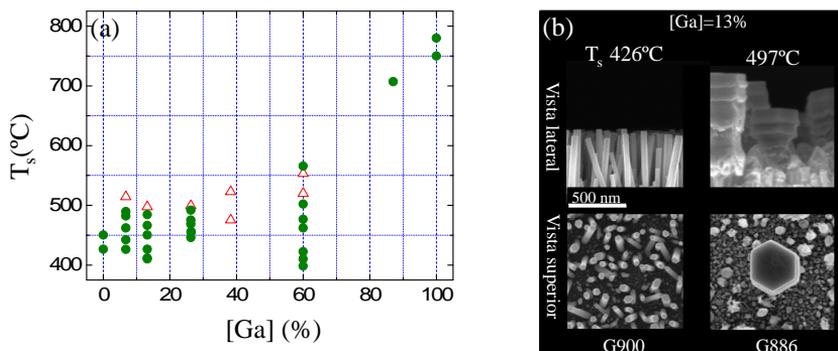


Figura 4.1: (a) Diagrama en el que se muestra las T_s a la que se han obtenido las distintas muestras estudiadas en este trabajo, para las distintas concentraciones de Ga nominal, [Ga]. Con círculos sólidos se representan las condiciones bajo las que se obtuvieron muestras con forma de NWs y con triángulos aquellas en las que no se obtuvieron NWs. (b) Imágenes de SEM de las vistas lateral y superior de muestras de la serie crecida con [Ga]=13% en las que se obtuvieron NWs hexagonales (G900) y en la que no se obtuvieron NWs (G886).

crecidas con T_s más alta (~ 510 °C). En la Figura 4.2 (b) se muestran como ejemplo imágenes de SEM de dos muestras con [Ga]=13% en las que se obtienen NWs de buena calidad (G900) o no (G886) dependiendo de la T_s .

4.2. Caracterización de nanohilos de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos a diferente temperatura

Las series descritas en el apartado anterior se caracterizaron por SEM, Raman, XRD, y PL con el fin de investigar el efecto de la T_s en su morfología, composición y propiedades ópticas. En esta sección se presentan como resultados representativos los obtenidos en la caracterización de la serie crecida bajo un suministro de Ga del 7%.

4.2.1. Morfología

En la Figura 4.2 se muestran las imágenes de SEM de las vistas lateral y superior de las muestras, ordenadas de izquierda a derecha de menor

a mayor T_s . También se señala como referencia, con un rectángulo gris intercalado en la imágenes de SEM, la T_s máxima a la que se forman NWs de InN en el sistema de crecimiento empleado en este trabajo (450°C). Las muestras crecidas con T_s por debajo de 450°C contienen conjuntos de NWs que presentan morfología de prisma hexagonal muy bien definida, cuyas facetas laterales y superior corresponden a los planos cristalográficos de la estructura WZ. Por encima de 450°C la morfología empeora progresivamente con el aumento de la T_s hasta convertirse, para $T_s \sim 500^\circ\text{C}$, en estructuras que dejan de tener forma de NW. En general, se observa un ensanchamiento del diámetro de los NWs a lo largo de la dirección de crecimiento. Esta característica, aunque más acusada, también se ha observado en NWs de InN puro, denominándose como forma de bate de béisbol [47, 61, 166].

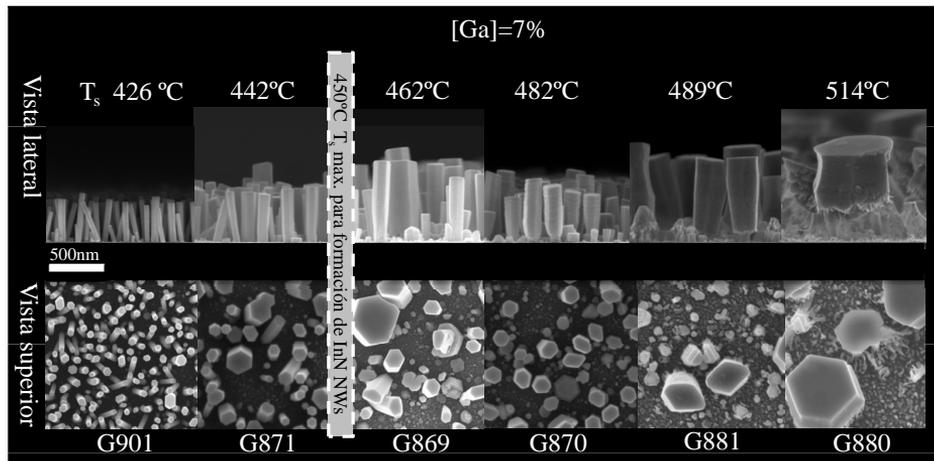


Figura 4.2: Imágenes de SEM de las vistas lateral y superior de las muestras de la serie crecida con [Ga]=7% de menor a mayor T_s ordenadas de izquierda a derecha de la Figura.

La longitud y el diámetro de los NWs aumenta con la T_s , mientras que la densidad de NWs sigue el comportamiento contrario, como se muestra en la Figura 4.3. En la muestra crecida a T_s más baja se estimaron valores promedio para las longitudes de los NWs, $L \sim 325$ nm, el diámetro, $D \sim 50$ nm y la densidad de NWs por área de superficie de la muestra, $d \sim 125$

μm^{-2} . En la muestra crecida a mayor T_s (514°C) en la que todavía se obtuvieron NWs: $L \sim 800$ nm, $D \sim 285$ nm y $d \sim 2 \mu\text{m}^{-2}$.

A continuación se detallan los resultados de la caracterización por el resto de técnicas de las muestras que presentaron NWs con buena morfología.

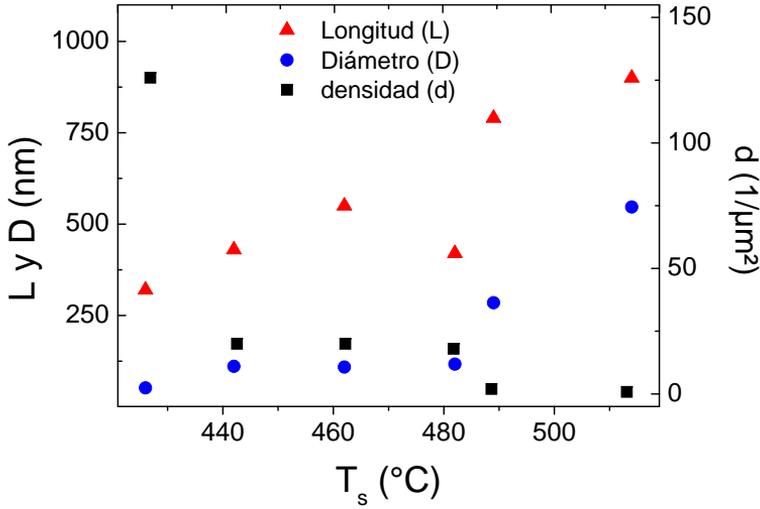


Figura 4.3: Longitud (triángulos), diámetro (círculos) y densidad (cuadrados) promedio de los NWs de las muestras de la serie con $[\text{Ga}]=7\%$ en función de la T_s .

4.2.2. Caracterización por espectroscopía Raman

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo en el sistema presentado en la Sección 3.1.4. Las longitudes de onda de excitación (λ_e) empleadas fueron 514.5, 647.1 y 363.8 nm. El láser se enfocó en la muestra sobre un área $\sim 1 \mu\text{m}^2$, para ello se utilizó un objetivo de microscopio $100\times$ de apertura numérica $\text{NA}=0.90$, a través del cual también se recogió la luz dispersada. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en configuración geométrica nominal $z(-,-)\bar{z}$.

Los resultados de dispersión Raman obtenidos con $\lambda_e=514$ nm se muestran en la Figura 4.4, donde aparecen los espectros Raman desplazados

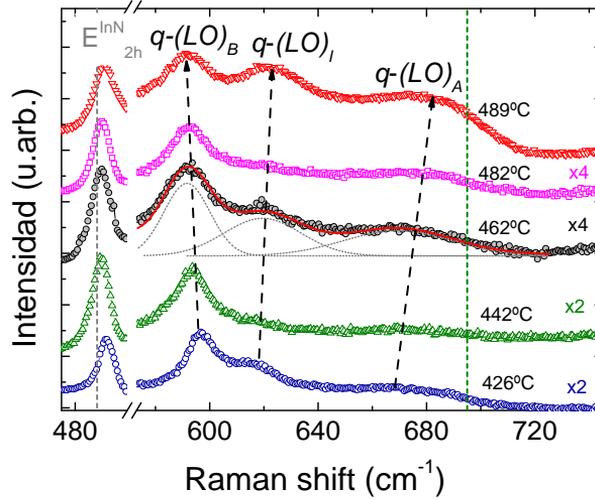


Figura 4.4: Espectros Raman a temperatura ambiente con $\lambda_e=514.5$ nm ordenados de menor a mayor T_s a lo largo del eje vertical. Las regiones de altas frecuencias se han multiplicado por distintos factores por claridad. La frecuencia del modo E_{2h} del InN recogida de la literatura [103] se señala con una línea vertical discontinua a modo de referencia. La evolución de los modos $q-(LO)$ con la T_s se marca con flechas discontinuas. La frecuencia del fonón $A_1(LO)$ de una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ cuya banda prohibida estuviese en resonancia con $\lambda_e=514.5$ nm se ha marcado con línea verde discontinua como referencia.

a lo largo de la vertical de abajo hacia arriba en orden creciente de T_s . Por claridad, se ha eliminado el pico del Si del sustrato introduciendo un corte en torno a 520 cm^{-1} , por tanto, el rango espectral investigado queda dividido en dos regiones. En la región de frecuencias más bajas los modos permitidos que predicen la reglas de selección Raman, recogidas en la Tabla 3.1, son los modos E_2 . El modo E_{2h} del InN se ha señalado como referencia con un línea vertical discontinua. Todos los espectros muestran un pico que asignamos al modo E_{2h} de la aleación que al incrementar la T_s , se desplaza sutilmente hacia frecuencias más altas, al mismo tiempo que su FWHM se incrementa de 6 a 9 cm^{-1} , duplicando las anchuras medidas para NWs de InN de buena calidad cristalina obtenidas en el mismo sistema de crecimiento [61]. En la región de frecuencias más altas, las reglas de selección Raman para la configuración $z(-,-)\bar{z}$ predicen la

existencia del modo $A_1(LO)$. Sin embargo, debido a la morfología de las muestras y a la apertura óptica del experimento una proporción significativa de luz entra través de las paredes laterales de los NWs y, como se vio en la Sección 2.2 tiene lugar la aparición de modos mixtos *quasi-LO* ($q-(LO)$) compuestos por los modos $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$. Los resultados en esta región del espectro se han escalado, por claridad, para mostrar intensidades similares a las de la región de bajas frecuencias, los factores multiplicativos aplicados se detallan en la Figura 4.4. Se observa que todos los espectros muestran una banda que puede descomponerse en varios picos que asignamos a modos $q-(LO)$ de la aleación. Como ejemplo se ha mostrado el ajuste del espectro de la muestra crecida a $T_s = 462$ °C a tres picos de frecuencias bajas, intermedias y altas, etiquetados como $q-(LO)_B$, $q-(LO)_I$ y $q-(LO)_A$, respectivamente. La existencia de varios modos LO es un rasgo típico de inhomogeneidad en la composición de la aleación [167]. Las intensidades relativas de los picos $q-(LO)$ y sus frecuencias centrales varían en función de la T_s , la evolución de éstas últimas se señala en la Figura 4.4 con flechas discontinuas. El pico centrado en ~ 590 cm^{-1} se corre ligeramente a frecuencias más bajas a medida que aumenta la T_s , mientras que su intensidad se mantiene como la dominante en todos los espectros. El fonón del $q-(LO)$ de mayor frecuencia ~ 670 cm^{-1} se desplaza a frecuencias más altas con el aumento de T_s al mismo tiempo que aumenta su intensidad. Esta misma tendencia pero menos acusada es la que siguen los picos de frecuencias intermedias ~ 620 cm^{-1} . Las anchuras de los picos Raman en aleaciones son mayores que las de los picos Raman de cristales de sus binarios de buena calidad, esto se debe a las fluctuaciones de composición inherentes a las aleaciones.

La frecuencia de los picos Raman cambia con la composición siguiendo un comportamiento de modo único, explicado en la Sección 2.2.1. Suponiendo como primera aproximación que las muestras están totalmente relajadas [105, 168, 169] se calculan a través de la Ecuación (2.3) los valores de x en porcentaje para los picos de los espectros Raman mostrados en la Figura 4.4, recogidos en la Tabla 4.1. Del modo de aleación E_{2h} se estima para la muestra crecida a T_s más baja un valor de $x \sim 4\%$, este valor disminuye levemente para las muestras crecidas a T_s superiores. En el cálculo de x a partir de los modos $q-(LO)$ suponemos que $q-(LO) \simeq A_1(LO)$, ya que es muy difícil determinar la contribución de cada uno de los modos polares y el error que se introduce de este

T_s (°C)	E_{2h} (%)	x (%)	$q-(LO)_B$ (cm^{-1})	x (%)	$q-(LO)_I$ (cm^{-1})	x (%)	$q-(LO)_A$ (cm^{-1})	x (%)
489	490.5	3	591.9	4	622	24	678.4	62
482	489.5	2	592	4	620	23	674.5	60
462	489.3	2	591.5	4	619	22	673.9	59
442	489.4	2	593.7	5	617	21	673	59
426	491.4	4	596	7	616	20	670	57

Tabla 4.1: En la tabla se recogen los valores de x estimados según la Ecuación (2.3) a partir de las frecuencias de los picos asignados a los modos E_{2h} y $q-(LO)$ de los espectros obtenidos con $\lambda_e = 514.5$ nm

modo sería como máximo una sobreestimación de $x \sim 5\%$, estando por debajo de la incertidumbre debida a la anchura de los picos de la aleación ($<15\%$). A partir de las frecuencias de los modos $q-(LO)_B$ se obtiene que $x = 7\%$ para la muestra crecida a menor temperatura; este valor disminuye al aumentar la T_s , del mismo modo que se comportan los valores estimados a partir del modo E_{2h} . De lo anterior se deduce que ambos modos proceden de la misma región de la muestra. Se trata de una región muy rica en In en la que al aumentar la T_s se incorpora peor el Ga. El pico $q-(LO)_A$ equivale a una composición $x=57\%$ para la muestra crecida a T_s más baja aumentando con la T_s hasta alcanzar un valor del 62% para la muestra crecida a mayor T_s . Los modos $q-(LO)_I$ siguen esta misma tendencia con $x \sim 20\%$. La evolución de las frecuencias de los modos $q-(LO)_A$ y $q-(LO)_I$ indica que un aumento de la T_s favorece la incorporación del Ga en las regiones más ricas en Ga a las que se ha accedido mediante esta técnica.

La variación de la intensidades de los modos $q-(LO)_I$ y $q-(LO)_A$ relativas a la del modo $q-(LO)_B$ en función de la T_s se debe a efectos de resonancia. Como se explicó en la Sección 3.1.2, en medidas de dispersión Raman de semiconductores polares si la excitación está en resonancia con una transición electrónica del material o próxima a ésta, la dispersión Raman sufre una gran intensificación, siendo el mecanismo de interacción electrón-fonón dominante la conocida como interacción de Fröhlich prohibida. En la Figura 4.4 se ha señalado como referencia la frecuencia del fonón $A_1(LO)$ de una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ cuya banda prohibida estaría en

resonancia con $\lambda_e=514$ nm, ésta corresponde a una composición tal que $x \sim 70$ %. Al aumentar la T_s se incorpora más Ga en las regiones ricas en Ga, las bandas prohibidas de esas regiones, a las que pertenecen los modos $q-(LO)_I$ y $q-(LO)_A$, se aproximan a la resonancia con λ_e y por lo tanto sus intensidades aumentan. Por proximidad a las condiciones de resonancia cabría esperar que la intensidad del modo $q-(LO)_A$ fuese mayor que la $q-(LO)_I$, sin embargo, no es así, quizá se deba a que la región de la que procede el $q-(LO)_A$ ocupa un volumen de la muestra bastante menor que la zona en la que se origina el $q-(LO)_I$.

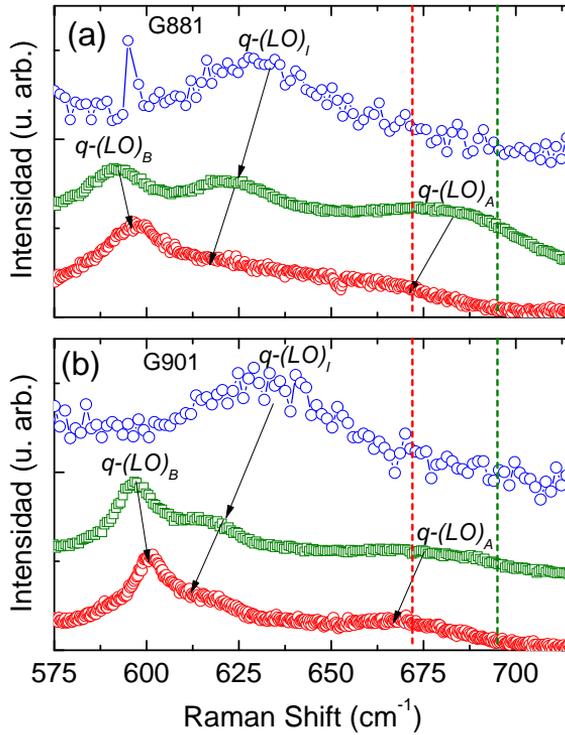


Figura 4.5: Espectros Raman de las muestras de la serie crecida con $[Ga]=7$ % a mayor y menor T_s , las muestras G881(a) y G901 (b), respectivamente, se obtuvieron con $\lambda_e=363.8$ nm, 514.5 nm y 647.1 nm, representados por círculos azules, verdes y rojos, respectivamente. Las líneas discontinuas verticales roja y verde señalan la frecuencia del modo $A_1(LO)$ para aleaciones de $In_{1-x}Ga_xN$ de composiciones tales que su banda prohibida estuviese en resonancia con $\lambda_e=647.1$ nm y 514.5 nm, respectivamente.

La caracterización se completó estudiando los efectos de resonancia en los modos polares. Para ello se utilizaron longitudes de onda de excitación por encima ($\lambda_e = 647.1$ nm) y por debajo ($\lambda_e = 363.8$ nm) de $\lambda_e = 514.5$ nm. En las Figuras 4.5 (a) y (b) se muestran los resultados de las muestras crecidas a mayor y menor T_s , respectivamente. Al aumentar la longitud de onda de excitación de 514.5 nm a 647.1 nm, se obtienen espectros de aspecto similar en los que de nuevo identificamos las tres contribuciones que etiquetamos como $q-(LO)_B$, $q-(LO)_I$ y $q-(LO)_A$. En todas las muestras se observa que el pico $q-(LO)_B$ se desplaza a frecuencias más altas al aumentar la λ_e . Este efecto podría deberse al calentamiento local inducido por el haz del láser [170]. Por otro lado, el aumento de λ_e dio lugar a un desplazamiento de los picos $q-(LO)_I$ y $q-(LO)_A$ hacia frecuencias más bajas. Estas variaciones observadas en la frecuencia de los picos $q-(LO)$ con la λ_e se asignan a excitación resonante selectiva de regiones con diferente contenido en In [171, 172]. Los espectros obtenidos al disminuir la λ_e son distintos a los obtenidos con el resto de líneas. En todas las muestras aparece un pico ancho en torno 630 cm^{-1} que, por proximidad al pico $q-(LO)_I$ de los espectros tomados con las demás líneas, identificamos también como $q-(LO)_I$. En este caso no se observa ninguna tendencia en la variación la frecuencia central del pico en función de la T_s . Este pico podría deberse también a un efecto de resonancia con transiciones electrónicas más altas en la banda prohibida.

4.2.3. Caracterización por difracción de rayos X

Todas las muestras se caracterizaron por XRD. Las medidas se llevaron a cabo en geometría acoplada θ - 2θ utilizando la radiación Cu $K_{\alpha 1}$ en el sistema descrito en la Sección 3.2.1. En la Figura 4.6 (a) se muestra, como resultado representativo, el patrón de la muestra G901, donde también se señala, como referencia, las posiciones de los picos de XRD correspondientes a los planos (0002) del InN y el GaN (representados con líneas verticales discontinuas). Próximo al pico del InN puro, se observa un pico muy intenso centrado en $2\theta \sim 31.4^\circ$, y a ángulos mayores, $2\theta \sim 32.4^\circ$ se observa otro pico más ancho y mucho menos intenso. Éstos corresponden a la difracción del plano (0002) del $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con diferentes composiciones de In. A partir de ellos, suponiendo que la muestra está relajada, se estima el parámetro c a través de la ecuaciones 3.26 y 3.27, siendo $c_{\text{InN}} = 0.57033$

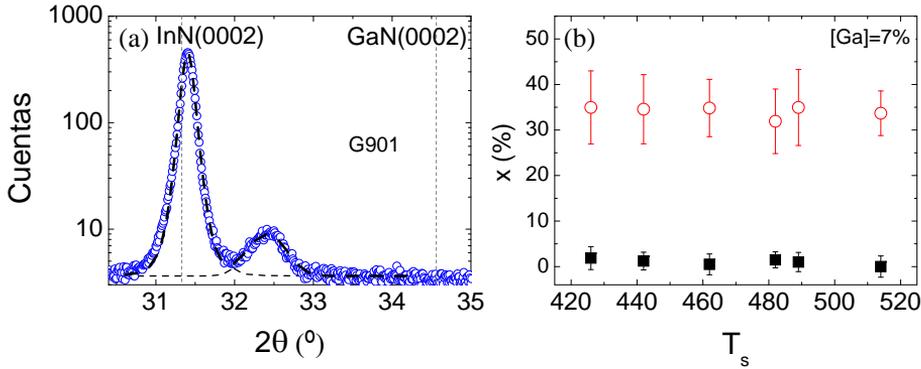


Figura 4.6: (a) Patrón de difracción de rayos X θ - 2θ de la muestra G901 (círculos) junto con los perfiles del ajuste (líneas discontinuas). Las líneas verticales discontinuas marcan las posiciones de los picos correspondientes a la reflexión de los planos (0002) del InN y el GaN relajados, 31.33° y 34.36° , respectivamente. (b) Valores de x de cada muestra de la serie estimados de la posición de los picos en función de la T_s .

nm y $c_{\text{GaN}}=0.51850$ nm [173]. En ausencia de un campo de deformaciones, las aleaciones generadas por sustitución los átomos de sustitución están aleatoriamente distribuidos, y los parámetros de red siguen la ley de Vegard [174]:

$$c_{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}} = c_{\text{In}}(1 - x) + c_{\text{Ga}}x. \quad (4.2)$$

A partir de la expresión anterior se estimaron los valores de x de las muestras de la serie. Los resultados en función de la T_s se muestran en la Figura 4.6 (b). La mayor parte del volumen investigado se compone de aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en la que se ha incorporado muy poco Ga ($x < 5\%$) y cuya incorporación se ve beneficiada con la disminución de T_s . Del pico menos intenso se obtienen valores de $x \sim 35\%$. Los errores de x obtenidos a partir de los picos menos intensos son, en general, mayores que los obtenidos del pico de mayor intensidad y responden al ensanchamiento del pico que indica una composición más inhomogénea y/o una peor calidad cristalina en la zona más rica en Ga.

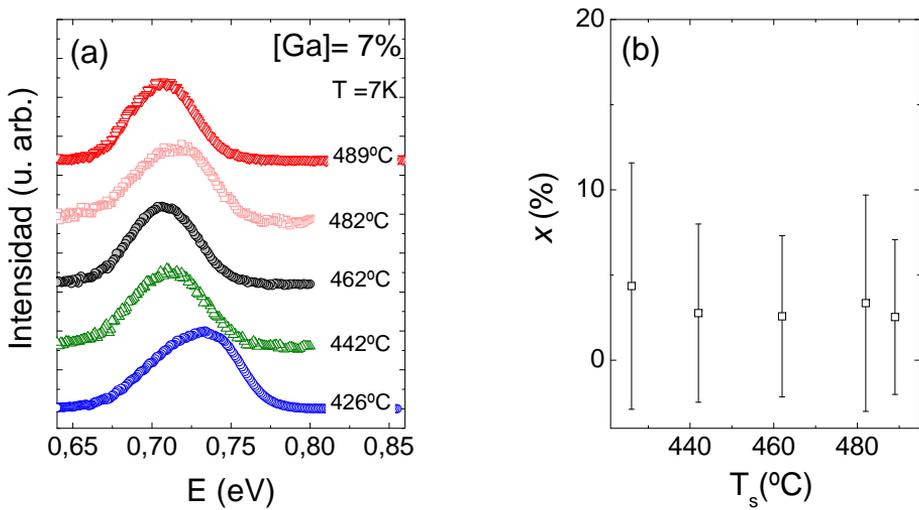


Figura 4.7: (a) Espectros de fotoluminiscencia de la serie con $[\text{Ga}]=7\%$ registrados a baja temperatura ($T=7\text{K}$). Los espectros se han normalizado y se representan desplazados en la vertical para mayor claridad. (b) Los valores de x estimados a partir de las posiciones de los picos de los espectros de emisión en función de la T_s

4.2.4. Medidas de fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a baja temperatura (7K) utilizando la línea de 514.5 nm de un láser de Ar/Kr. La emisión en el rango IR y VIS consiste en un único pico en la región del IR en todas las muestras estudiadas, que se representa en la Figura 4.7 (a). La muestra crecida a T_s más baja presenta la emisión de menor energía, 0.73 meV, el incremento de la T_s da lugar, en general, a un corrimiento de la emisión al rojo alcanzando un valor de 0.70 eV para la T_s más baja y a una disminución de la anchura y asimetría de los picos, con FWHM entre 60 y 40 meV. En base a estos resultados se estiman valores aproximados de la fracción molar de Ga de las regiones de la muestra que dan lugar a la emisión, asumiendo que las muestras están totalmente relajadas conforme la Ecuación (2.9), con $E_b = 1.43\text{ eV}$ [114] y las energías de las bandas prohibidas del InN y del GaN 0.65 eV y 3.51 eV, respectivamente [175, 176]. En la Figura 4.7 (b) se muestran los valores obtenidos para

x en función de la T_s . El corrimiento al rojo con T_s se traduce en una disminución de x desde $\sim 4\%$ a un $\sim 2\%$. Los errores en la estimación de x se asignaron a la incertidumbre debida al FWHM de los picos, estando en torno al 5% .

Diversos estudios concluyen que la emisión en aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se debe principalmente a la recombinación de excitones localizados en determinados mínimos de potencial [177–183]. Esto se explica en base a la variación espacial de las bandas prohibidas del GaN y del InN [184, 185], que haría que electrones y huecos tiendan a estar localizados en regiones ricas en In, lo que llevaría a un aumento de la emisión de las regiones ricas en In en detrimento de las regiones con menor contenido en In. Por lo tanto la PL no es una técnica apropiada para determinar la composición en aleaciones inhomogéneas. A la vista de nuestros resultados es posible afirmar que todas las muestras tienen regiones muy ricas en In, pero a partir de las medidas de PL no podemos decir nada acerca de la homogeneidad de las muestras.

4.2.5. Discusión

En la Figura 4.8 se recopilan los valores de x obtenidos por las tres técnicas experimentales, donde se observa que los valores de x calculados a partir de las frecuencias de los modos E_{2h} y $q-(LO)_B$ y los estimados a partir del pico más intenso de la XRD y la PL están en buen acuerdo para cada muestra, siendo inferiores a la [Ga] (7%) en todas ellas. También se observa que el aumento de la T_s da lugar a una disminución de x , independientemente de la técnica. Por lo tanto, todas las muestras presentan una zona muy rica en In en la que al aumentar la T_s se incorpora peor el Ga. Por otro lado, de los modos $q-(LO)_I$ obtenidos por espectroscopia Raman con $\lambda_e=514.5$ nm y 363.7 nm se obtienen composiciones tales que $x\sim 20\%$ y 30% , respectivamente, esta última composición coincide prácticamente con la composición estimada a partir del pico XRD2. Los errores de x obtenidos de los modos $q-(LO)_I$ y del pico XRD2 se solapan unos con otros. De esta forma queda probada la existencia de regiones de composición $\sim 30\%$ Ga en todas las muestras. Regiones todavía más ricas en Ga ($x\sim 60\%$) se encontraron en todas las muestras, aunque únicamente se detectaron por espectroscopia Raman. A dichas composiciones se accedió con $\lambda_e=514.5$ nm y 647.1 nm, debido

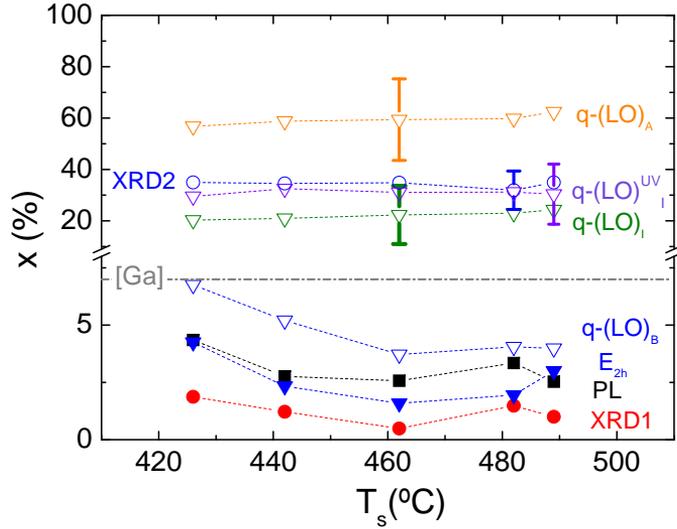


Figura 4.8: Composiciones obtenidas de los resultados de espectroscopia Raman, XRD y PL de la serie crecida con $[Ga]=7\%$ en función de la T_s . La línea gris discontinua señala la $[Ga]$. La información obtenida por espectroscopia Raman con $\lambda_e=363.7$ nm se etiqueta con el superíndice UV, para distinguir de los datos obtenidos con $\lambda_e=514.5$ nm. El error promedio de las composiciones que se encuentran por encima de $[Ga]$ se ha representado con barras de error sobre una única muestra, por claridad. Los errores de las composiciones por debajo de $[Ga]$ obtenidos de XRD1, PL, E_{2h} y $q-(LO)_B$ son del 2%, 6%, 5% y 7%, respectivamente.

a los efectos de resonancia. En la Figura 4.8 sólo se han presentado, por claridad, los resultados calculados a partir del modo $q-(LO)_I$ medidos con $\lambda_e=514.5$. Estos resultados reforzarían la hipótesis de que el volumen de muestra ocupado por la región de composición $x\sim 30\%$ sea mayor que el ocupado por las regiones donde $x\sim 60\%$. Cabe destacar que no se registró emisión de ninguna de las regiones más ricas en Ga, esto no contradice los resultados del Raman y la XRD, ya que como se explicó en la sección anterior, en aleaciones de $In_{1-x}Ga_xN$ inhomogéneas la recombinación radiativa electrón hueco se localiza en regiones de menor potencial, es decir, en las regiones más ricas en In.

4.3. Caracterización de nanohilos de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos con distinto contenido de Ga

4.3.1. Morfología

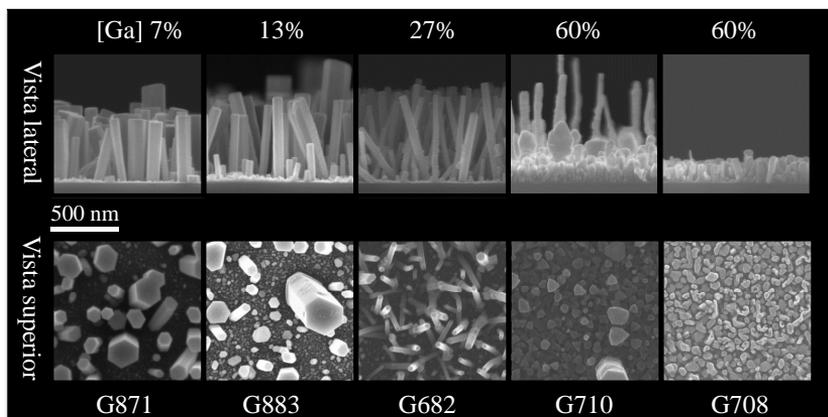


Figura 4.9: Imágenes de SEM de las vistas lateral y superior de las muestras de menor a mayor [Ga] ordenadas de izquierda a derecha de la Figura. Las muestras G871 a G710 se crecieron con $T_s \sim 445^\circ\text{C}$ y la muestra G708 se creció a T_s más alta, 566°C .

Las muestras que se estudian en este apartado se crecieron con [Ga]=7, 13, 27 % y 60 % a $T_s \sim 445^\circ\text{C}$. Con el objetivo de mejorar la incorporación de Ga para [Ga]=60 % se exploraron diferentes temperaturas, como se recoge en la Figura 4.1, obteniéndose los NWs de mejor morfología a $T_s = 566^\circ\text{C}$. En la Figura 4.9 se recogen las imágenes de SEM describiendo sus condiciones de crecimiento. El incremento [Ga] en las muestras crecidas a $T_s \sim 445^\circ\text{C}$ con [Ga] < 50 % da lugar a una disminución del diámetro promedio (D) de los NWs desde 110 a 40 nm, y a un leve aumento de la longitud promedio de éstos ($L \sim 400$ nm) al mismo tiempo que aumenta su inclinación respecto al sustrato y su densidad desde 20 hasta $50 \mu\text{m}^{-2}$. Al aumentar [Ga] hasta un 60 % la morfología empeora, como se observa en la Figura 4.9 y la forma hexagonal deja de ser perfecta. En la muestra G710 se observa bimodalidad en la morfología y dimensiones de los NWs. La muestra se compone de NWs largos ($L \sim 1200$ nm) y gruesos ($D \sim 250$ nm)

y NWs cortos ($L \sim 650-1000$) y finos ($D \sim 35-65$ nm). Esta bimodalidad desaparece al aumentar T_s , dando lugar a NWs de $L \sim 150$ nm y $D \sim 40$ nm y densidad muy alta, observándose coalescencia entre NWs vecinos.

4.3.2. Caracterización por espectroscopia Raman

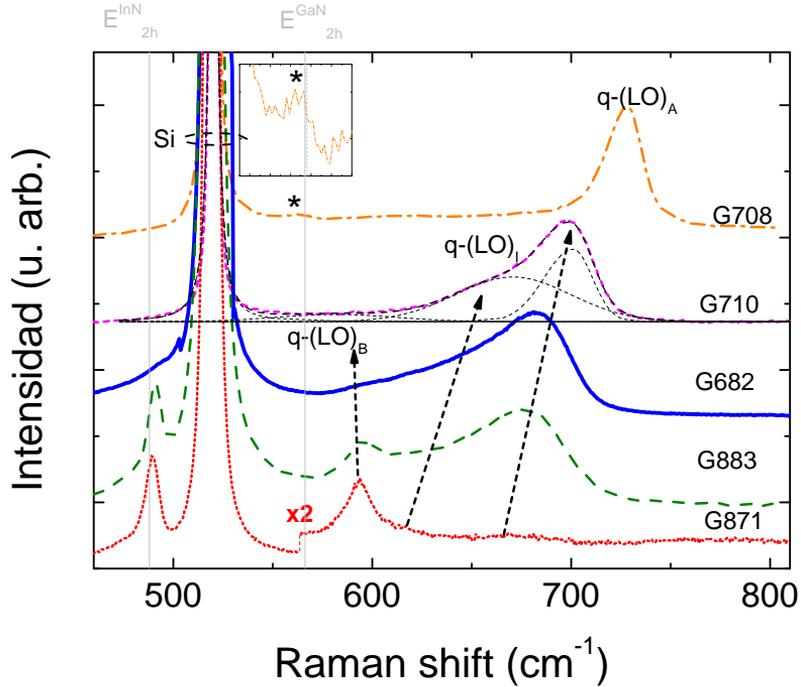


Figura 4.10: Espectros Raman ordenados de menor a mayor [Ga] a lo largo del eje vertical. Todos los espectros se midieron con $\lambda_e = 514$ nm, excepto el de la muestra G708 que se tomó con $\lambda_e = 363.8$ nm. La región de altas frecuencias de la muestra G871 se ha multiplicado por un factor 2 por claridad. La posición del modo E_{2h} del InN se señala con una línea vertical discontinua a modo de referencia.

La caracterización por espectroscopia Raman de las muestras descritas en el apartado anterior se llevó a cabo bajo las condiciones detalladas en la Sección 4.2.2. Los espectros Raman se muestran en la Figura 4.10 espaciados a lo largo del eje vertical ordenados de menor a mayor [Ga]. Todos ellos se obtuvieron utilizando $\lambda_e = 514.5$ nm, excepto el de la muestra

G708 ya que al excitar con la $\lambda_e=514.5$ nm un fondo de fotoluminiscencia no dejaba ver los picos Raman y por tanto se utilizó $\lambda_e=363.8$ nm . En todos los espectros en torno a 520 cm^{-1} aparece el intenso pico del Si del sustrato. A frecuencias inferiores a la del pico del Si en los espectros de las dos muestras de menor [Ga] se observa un pico próximo a la frecuencia del modo E_{2h} del InN puro (señalado en la Figura 4.10 con una línea vertical discontinua) que asignamos al modo E_{2h} de la aleación. Éste sufre un leve corrimiento al azul con el aumento de [Ga], mientras que su anchura se mantiene constante en torno a 6 cm^{-1} . En los espectros restantes no se observa el modo E_{2h} . Esto se debe a que al aumentar [Ga] se incorpora mayor cantidad de Ga y, por tanto, el pico se desplazara hacia altas frecuencias al mismo tiempo que se ensancha, quedando oculto tras el pico del Si. Este comportamiento del pico E_{2h} se ha observado en otros estudios de aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ [167]. Para la muestra crecida con [Ga]=60 % a alta T_s (G708) se incorpora mayor cantidad de Ga y el pico E_{2h} de la aleación pasa a estar muy próximo al del GaN. En el espectro de dicha muestra se ha señalado con un asterisco el pico E_{2h} del que se ha insertado una ampliación en la misma figura. Para frecuencias por encima de la del modo del Si todos los espectros muestran bandas formadas por varios picos que etiquetamos como $q\text{-}(LO)_B$, $q\text{-}(LO)_I$ y $q\text{-}(LO)_A$ siguiendo el mismo criterio empleado en la Sección 4.2.2. Se observa que en el espectro de la muestra de menor [Ga] domina la contribución del pico B frente al resto de contribuciones, este comportamiento se invierte a medida que aumenta la [Ga], al mismo tiempo que el pico B se desplaza a frecuencias más bajas y el I y el A a frecuencias más altas. Cabe destacar que para la muestra crecida con mayores [Ga] y T_s únicamente se encuentra el pico ancho centrado en 727.5 cm^{-1} . A partir de las frecuencias de los picos asignados a los modos $q\text{-}(LO)$ se estiman los valores de x que se recogen en la Tabla 4.2.

4.3.3. Caracterización por difracción de rayos X

Todas las muestras se caracterizaron por XRD. Los resultados de las muestras crecidas con [Ga]<50 % y [Ga]>50 % se muestran en las Figuras 4.11 (a) y (b), respectivamente, donde como referencia se han señalado las posiciones teóricas de los planos (0002) para el InN y el GaN relajados. En los patrones de las muestras crecidas con [Ga]<50 % se observa un pico

[Ga] (%)	E_{2h} (cm^{-1})	x (%)	$q-(LO)_B$ (cm^{-1})	x (%)	$q-(LO)_I$ (cm^{-1})	x (%)	$q-(LO)_A$ (cm^{-1})	x %
60*	565	96	—	—	—	—	727.5	96
60	—	—	—	—	671	60	698	76
27	—	—	595	6	645	40	682	65
13	490.5	3	595	6	627	30	677	61
7	489.5	2	593	5	617	20	674	55

Tabla 4.2: En la tabla se recogen los valores estimados de x según la Ecuación (2.3) de los picos de frecuencias más bajas y más altas asignados modos $q-LO$ de los espectros obtenidos con $\lambda_e = 514.5$ nm, menos para la muestra crecida con [Ga]= 60 % a la T_s más alta que se midió con $\lambda_e = 363.8$ nm y se indica con un asterisco.

muy intenso cercano al plano (0002) del InN que etiquetamos como XRD1. Para la muestra de menor [Ga] (7 %) la posición de este pico casi coincide con la posición del plano (0002) del InN, por tanto la señal procede de zonas de la muestra compuestas prácticamente por InN. Al aumentar [Ga] el pico se corre ligeramente a ángulos mayores al mismo tiempo que se ensancha, es decir, se incorpora mayor cantidad de Ga en la región rica en In. En el ensanchamiento de los picos de XRD intervienen los efectos de la aleación combinados con las deformaciones y los defectos estructurales. El pico XRD1 también se encontró en la muestra crecida con [Ga]=60 % a baja T_s (G710), sin embargo, en el patrón de la muestra G708, crecida a la misma [Ga] pero a temperatura unos 100°C más alta este pico desaparece. Por tanto, todas las muestras crecidas a T_s más bajas contienen zonas muy ricas en In, cuya calidad empeora al aumentar [Ga]. Los patrones de difracción muestran una segunda contribución considerablemente menos intensa en $2\theta=32.4^\circ$ ($x=0.35$), etiquetada como XRD2. Esta segunda contribución no siempre tiene una forma Gaussiana. En la muestra con [Ga]=13 %, por ejemplo, el pico presenta una cola que disminuye en intensidad a medida que el ángulo se aproxima a la posición (0002) del GaN. En el patrón de la muestra con [Ga]=27 % apenas se distingue el pico de la cola. En la muestra G710 se aprecia una banda ancha de modo que los valores de x que se extraen abarcan un amplio rango comprendido entre un 25 y un 70 %. Por tanto, las muestras anteriores contienen una segunda fase más rica en Ga que aumenta su inhomogeneidad al incrementar [Ga]. Por el contrario, la muestra G708 presenta un único

pico, localizado en torno a 33.7° y etiquetado como XRD3. Se trata de un pico intenso y muy ancho, del que se deduce una composición promedio ($x \sim 75\%$), por encima de la composición nominal. Esto significa que no hay separación de fase en esta muestra, sin embargo, la aleación del volumen examinado tiene grandes fluctuaciones de composición.

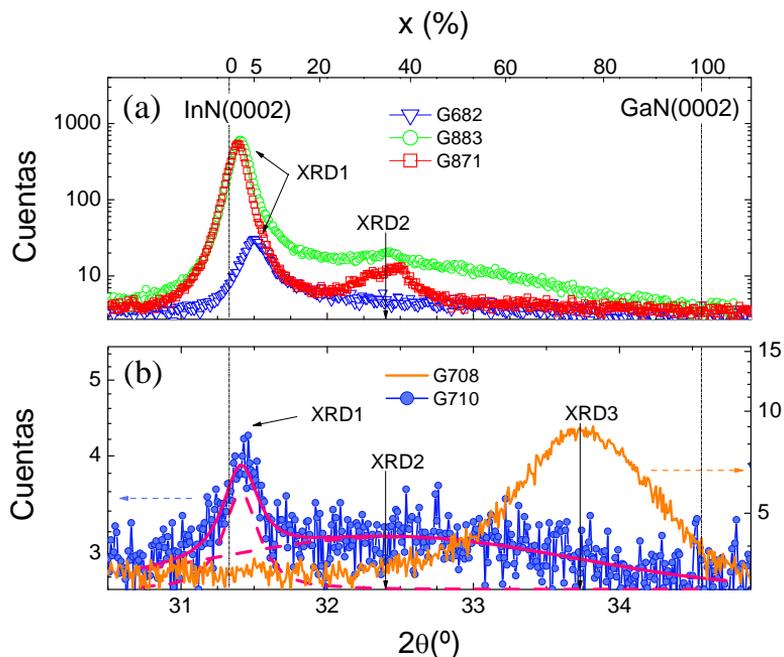


Figura 4.11: (a) Patrón de rayos X θ - 2θ de las muestras crecidas con $[\text{Ga}] < 50\%$. (b) Patrón de rayos X θ - 2θ de las muestras crecidas con $[\text{Ga}] > 50\%$.

4.3.4. Medidas de fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron a baja temperatura (7 K) explorando el rango del IR y del VIS. Las longitudes de onda empleadas para la excitación fueron de 325 nm, proporcionada por un láser de He-Cd, y la línea de 514.5 nm de un láser de Ar/Kr. Para la detección en el rango del UV al VIS (4.1 – 1.4 eV) se utilizó un cámara

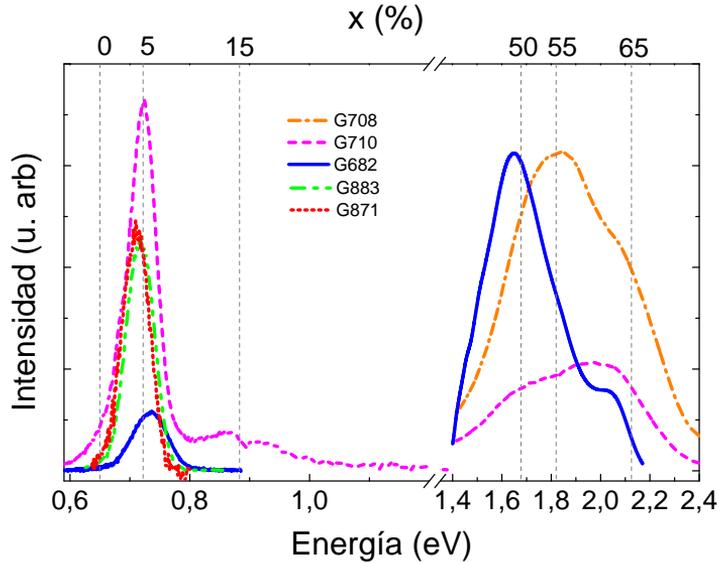


Figura 4.12: Espectros de PL a baja T de las muestras G871 ([Ga]=7%), G883 ([Ga]=13%), G682 ([Ga]=27%), G710 ([Ga]=60%) y G708 ([Ga]=60%).

CCD de silicio, mientras que para la detección en el IR (0.62 – 1.4 eV) se empleó un fotodiodo de InGaAs. Las intensidades absolutas detectadas en cada rango no son comparables debido a la gran diferencia de sensibilidad de los detectores. Los resultados se recogen en la Figura 4.12, donde en el eje horizontal inferior se representan las energías del rango de interés explorado y en el eje horizontal superior la composición de la aleación x estimadas como se explica en la Sección 4.2.4. En la región del IR todas las muestras, excepto la G708, presentan un pico de emisión a energías próximas a las de la banda prohibida del InN, confirmando que en todas ellas existen zonas muy ricas en In ($x \sim 5\%$) independientemente de las condiciones de crecimiento. Los picos de las muestras de $[Ga] < 50\%$ se ajustan a perfiles Gaussianos que al aumentar $[Ga]$ se ensanchan de 0.054 eV a 0.069 eV, al mismo tiempo que se desplazan ligeramente a energías superiores de 0.7 eV a 0.73 eV. Para la muestra G710 también se detectó emisión a energías ~ 0.90 eV ($x \sim 15\%$), aunque unas diez veces menos intensa,. En la zona del VIS sólo se registró emisión para las muestras

crecidas con mayores [Ga] (27 % y 60 %). Todas ellas tienen una emisión muy ancha comprendida prácticamente en el mismo rango energético ($\sim 1.4-2.4$ eV), que puede descomponerse en al menos dos contribuciones principales para $x \sim 50-60$ %.

4.3.5. Discusión

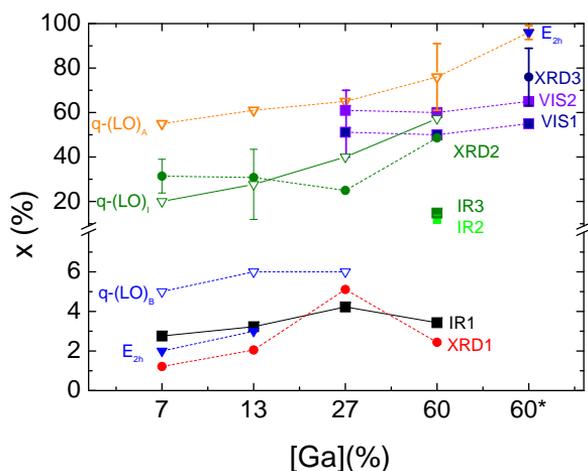


Figura 4.13: Composiciones obtenidas de los resultados de espectroscopia Raman, XRD y PL de las muestras G871 ([Ga]=7 %), G883 ([Ga]=13 %), G682 ([Ga]=27 %), G710 ([Ga]=60 %) y G708 ([Ga]=60* %). Las barras de error de las composiciones tales que $x > 10$ % representan los errores promedio de los valores de x obtenidos de cada técnica y se representan, por claridad, sobre un única muestra. En los valores obtenidos de XRD2 no se han omitido las barras de error por claridad, ya que alcanzarían casi todo el rango de composiciones.

Las composiciones obtenidas por cada técnica se recogen en la Figura 4.13. En cada una de las muestras crecidas con $[Ga] < 50$ % las tres técnicas experimentales evidencian una zona muy rica en In, estando los valores de x obtenidos por las tres técnicas en muy buen acuerdo ($1 < x < 6$ %). En las muestras crecidas con $[Ga] = 60$ % la región rica en In sólo se encontró en la muestra crecida a T_s más baja a través de la PL y la XRD, de ambas técnicas se extrae que $x \sim 3$ % en dicha zona.

Por espectroscopia Raman se detectaron en todas las muestras dos

composiciones adicionales, excepto en la muestra crecida a más altas [Ga] y T_s . Por un lado, a partir de los modos $q-(LO)_A$ se obtuvieron valores de $x > 50\%$, siendo el valor más bajo de x del 55%, calculado para la muestra crecida con [Ga]=7%, al aumentar [Ga] los valores de x se incrementan hasta alcanzar el 80%, para la muestra G710. Cabe destacar que para la muestra G708 se detecta a través de la espectroscopía Raman un composición de un 96% de Ga, tanto a través del modo $q-(LO)_A$ como de la frecuencia del modo E_{2h} de la aleación. Por otro lado, a partir de los modos $q-(LO)_I$ se estiman composiciones que van desde $x \sim 20\%$ para la muestra crecida con [Ga]=7% hasta $\sim 55\%$ para la muestra crecida con [Ga]=60% a menor T_s . En buen acuerdo con estas últimas composiciones están los valores extraídos de los picos XRD2, aunque la dispersión de composiciones en torno a los valores representados para las muestras con [Ga]= 7, 13 y 27% es muy grande ya que, como se vio en la Sección 4.3.3 se trataba de picos sobre fondos muy anchos, llegando a solaparse con zonas de composición ricas en In y en Ga.

Las muestras crecidas con [Ga]= 27 y 60% fueron las únicas con emisión en el VIS además de en el IR, a partir de dicha emisión se extraen valores de x por debajo de los obtenidos del modo $q-(LO)_A$ y próximos a los obtenidos por XRD2 y $q-(LO)_I$. La muestra G710 presenta además, un pico de emisión en el IR ~ 0.9 eV poco intenso, que equivaldría a $x \sim 15\%$. Estas composiciones quedan dentro del rango abarcado por el error de las composiciones estimadas a partir del XRD2 de esa muestra. Para esta última muestra las composiciones obtenidas por las tres técnicas presentan la menor dispersión de todas la muestras estudiadas, por lo que se trataría de la muestra más homogénea y más rica en Ga. De las cinco muestras estudiadas, la emisión a mayor energía la presentó la muestra crecida con [Ga]=60% a mayor T_s , la composiciones que se estiman de dicha PL están en buen acuerdo con las obtenidas del pico XRD3 y muy próximas a las detectadas con espectroscopía Raman.

4.4. Conclusiones

Los NWs estudiados, crecidos con una temperatura de crecimiento por debajo de 500°C, independientemente de la composición nominal de Ga siempre presentan una fase muy rica en In con $x \sim 5\%$. Del estudio de

NWs crecidos con una $[Ga]$ constante variando T_s se concluye que el aumento de T_s da lugar a una leve disminución de x en las regiones ricas en In. En las muestras crecidas a baja T_s (temperaturas próximas a las de crecimiento del InN) con distintas $[Ga]$ la tendencia de x al aumentar $[Ga]$ es un leve aumento en la incorporación de Ga a la fase rica en In. La incorporación de Ga en las regiones de composición más ricas en Ga es más efectiva si se aumenta $[Ga]$ que si se aumenta T_s . Al aumentar la T_s hasta 566°C para mejorar la incorporación del Ga se consiguen muestras ricas en Ga más homogéneas que el resto.

Con el objetivo de clarificar la distribución de las inhomogeneidades de la aleación el siguiente paso de la investigación consistió en investigar varios NWs individuales de cada una de las muestras con técnicas con resolución espacial nanométrica.

5 Microanálisis de nanohilos individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por espectroscopía de dispersión de rayos X

El estudio de conjuntos de NWs que se ha presentado en el capítulo anterior ha evidenciado la existencia de inhomogeneidades en las muestras. Dichas inhomogeneidades pueden deberse a la existencia de NWs con diferentes composiciones o a inhomogeneidades en la composición de la aleación en un único NW[186]. El objetivo de este Capítulo es el de investigar la distribución espacial de la aleación dentro de cada nanohilo. El conocimiento de la estructura interna de los NWs en función de las condiciones de crecimiento supone avanzar en la identificación de los mecanismos que rigen el crecimiento y, por tanto, en un mayor control sobre las características de los NWs. Para ello se utiliza una técnica que permite analizar la distribución elemental cualitativa y cuantitativa de un único NW con resolución espacial nanométrica: la espectroscopía de dispersión de rayos X obtenida en un microscopio electrónico de transmisión (TEM-EDX).

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la Sección 5.1 se describen las muestras y la preparación requerida para llevar a cabo la caracterización por TEM-EDX. A continuación se muestra la información que puede extraerse de los espectros de EDX, Sección 5.2. Los barridos lineales sobre los NWs en determinadas direcciones y su interpretación se detallan en las Secciones 5.3 y 5.4. Como complemento se llevó a cabo el microanálisis en los NWs por XRF con radiación de sincrotrón, los resultados se recogen en la Sección 5.5. Por último en la Sección 5.6 se comparan los resultados de ambas técnicas y en base a ellos se discute el papel que juegan de los principales mecanismos que intervienen en el crecimiento de los NWs.

5.1. Descripción y preparación de las muestras

Muestra	[Ga] (%)	T_s (°C)	L (nm)	D (nm)	Morfología
G869	7	462	500-1000	100-140	bate de béisbol
G682	27	446	500-700	45-65	–
G692	27	492	650-1000	100-170	bate de béisbol
G710A	60	525	1200-1300	200-250	–
G710B	60	525	300-500	40-60	–

Tabla 5.1: Condiciones de crecimiento y características de los NWs investigados: suministro de Ga ([Ga]); temperatura de sustrato (T_s); longitud (L); y diámetro (D). Los dos tipos de NWs presentes en la muestra G710 se han etiquetado con A y B, para los NWs largos y cortos, respectivamente.

Los NWs que se investigan en este trabajo, como se ha visto en el capítulo anterior, crecen formando conjuntos de NWs, por tanto como paso previo a la caracterización de NWs individuales es necesario separarlos del conjunto. Esto se logra dispersando los NWs sobre nuevos sustratos, los detalles del procedimiento seguido se detallan más adelante. Una vez aislados los NWs es necesario caracterizar un número estadísticamente representativo de NWs de cada conjunto. Por otro lado, el tiempo necesario para obtener la información de la distribución espacial de la aleación en el interior de cada NW por TEM-EDX es muy largo. Estos dos factores implican que para la caracterización de NWs individuales procedentes de un único conjunto haya que emplear tiempos de experimentación muy largos. Por tanto, el número de conjuntos de NWs en los que se llevó a cabo el estudio se redujo a cuatro, todos ellos correspondientes a composiciones ricas en In, dos de las cuales se tomaron de la misma serie con el objetivo de investigar la influencia de la T_s . Una recopilación de las condiciones de crecimiento, tamaño y morfología de los NWs estudiados se recoge en la Tabla 5.1. Las longitudes (L) y diámetros (D) de los NWs pertenecientes a la misma muestra presentan una gran dispersión. Algunos NWs extraídos de las muestras seleccionadas fueron caracterizados por SEM, tal y como se muestra en la Figura 5.1 (a). Además, se caracterizaron por HRTEM regiones de distintos NWs, evidenciando la gran calidad estructural de los mismos. La Figura 5.1 (b) muestra una imagen de HRTEM representativa

de un NW de la muestra G682.

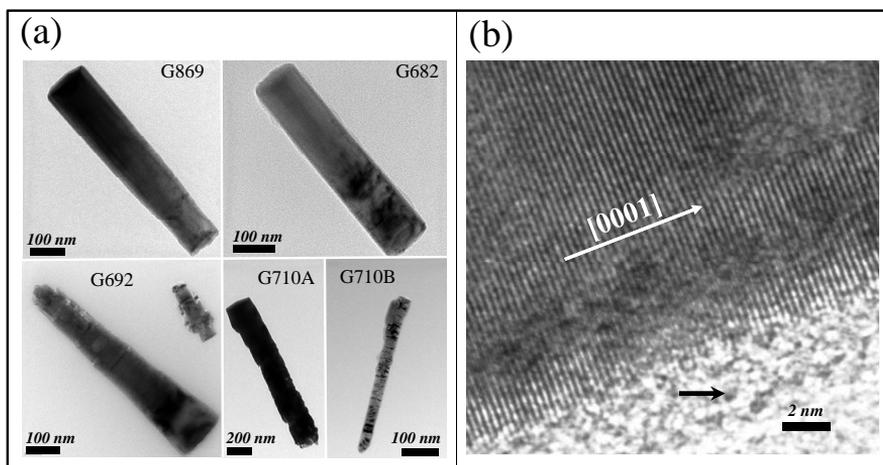


Figura 5.1: (a) Imágenes de TEM de NWs individuales representativos de las muestras de interés. La muestra G710 presentó morfología bimodal, como se vio en la Sección 4.3.1, los dos tipos de NWs se han etiquetado con A y B. (b) Resultados de HRTEM que muestran los planos atómicos próximos a la superficie lateral de un NW de la muestra G682. El material amorfo de la superficie, señalado con una flecha negra, puede ser una capa fina de óxido.

Para llevar a cabo la caracterización de los NWs en el sistema que se describió en la Sección 3.3.2 es necesario transferir y dispersar NWs de las muestras a las rejillas portamuestras para el TEM. Dicha transferencia se lleva a cabo mecánicamente según los siguientes pasos: primero por contacto entre una toallita de papel y la muestra se separan algunos NWs del sustrato, ver Figura 5.2(a); seguidamente se pone en contacto la toallita con el portamuestras sobre el que quieren dispersarse, en este caso sobre una rejilla para el TEM. Este último paso es suficiente para que decenas de NWs queden esparcidos por la superficie de la rejilla listos para ser introducidos en el TEM. En la Figura 5.2(b) se muestra una imagen de TEM de los NWs dispersados. Cabe mencionar que las rejillas empleadas son rejillas de cobre cubiertas por una película de carbono perforada, lo cuál implica que el último paso en la transferencia de los NWs sea crítico, puesto que si se toca con demasiada fuerza la rejilla,

la película de carbono que la recubre se rompe y queda inservible. La elección del tipo de rejillas portamuestras para los NWs que eran nuestro objeto de estudio no fue trivial debido a la inestabilidad mecánica de los NWs sometidos al haz de electrones, que dificultaba las medidas de alta resolución. Tras probar diferentes rejillas, las que se utilizaron fueron rejillas de cobre con orificios de $60 \times 25 \mu\text{m}$, recubiertas con una capa de carbono agujereado ultra-plana (CFC-300-Cu de la casa Aname).

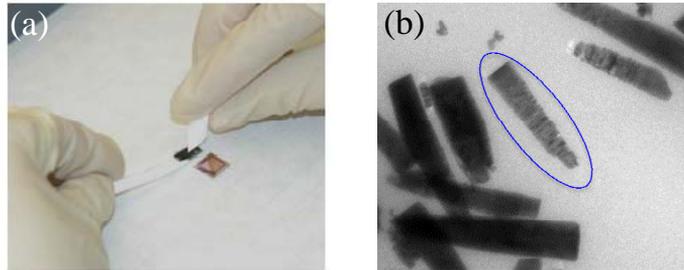


Figura 5.2: (a) Imagen de una de las muestras y de la toallita de sala limpia doblada convenientemente con la que se toca la muestra de la que se quieren transferir nanohilos. También se muestra un sustrato sobre el que pueden dispersarse los NWs. (b) Imagen de TEM de los NWs dispersado sobre una rejilla. La línea azul encierra un único NW que ha quedado convenientemente aislado del resto para llevar a cabo su caracterización.

5.2. Espectros de EDX

En primer lugar se registraron espectros de fluorescencia de rayos X de los NWs aislados. En la Figura 5.3 se muestra un espectro representativo obtenido con un diámetro del haz de electrones que excedía la longitud del NW procedente de la muestra G692. Este tipo de espectros permite obtener información cualitativa de la muestra por identificación de los picos con las correspondientes líneas espectrales de cada elemento, como se explica en la Sección 3.3.3. En el espectro de la Figura 5.3 se han etiquetado las líneas espectrales correspondientes a cada pico. En la zona de energías más bajas se encuentran las líneas L del In y para energías más altas las líneas K del Ga. Próximas a éstas se identificaron las líneas K del Cu, procedentes de las rejillas del portamuestras. La ausencia de otros

elementos indica que no hubo contaminación en el proceso de crecimiento ni tampoco en su caracterización.

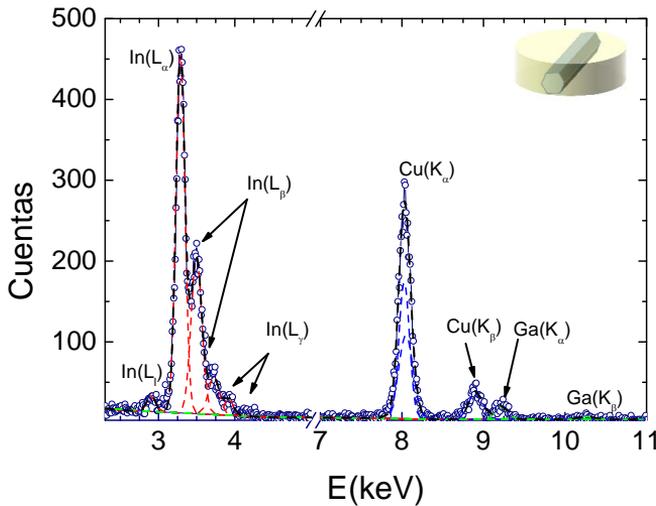


Figura 5.3: El dibujo representa el haz de electrones enfocado excitando todo el NW. En la gráfica se representa el espectro EDX de un NW de la muestra G692, en el que se identifican los picos con las líneas espectrales de los elementos presentes en la muestra. El In y el Ga se encuentran en el NW mientras que el Cu procede de la rejilla que se utilizó como portamuestras. Los picos del espectro se ajustaron como gaussianas que aparecen como líneas discontinuas de colores rojo, azul y verde, para los picos del In, Ga y Cu, respectivamente. La suma de las intensidades se representa con línea discontinua de color negro.

Un paso más allá de la identificación de los elementos de la muestra consiste en cuantificar su composición. Para ello, en primer lugar se calcula la intensidad integrada de los picos de interés, en nuestro caso los picos que identificamos con las líneas espectrales L del In y K del Ga. La obtención de la intensidad integrada requiere llevar a cabo un tratamiento previo del espectro, tal y como se detalla en la Sección 3.3.3. El equipo empleado realiza automáticamente este tratamiento proporcionando directamente los valores de las intensidades integradas. No obstante, se comprobó que el tratamiento automático que era correcto. Para ello se obtuvieron las intensidades integradas a partir de los espectros de EDX con un programa externo, teniendo en cuenta las fuentes de error que se comentan en la

Sección 3.3.4. En la Figura 5.3 se muestra el ajuste de los picos de interés del espectro a perfiles Gaussianos tras restar el fondo. Los resultados obtenidos estuvieron en buen acuerdo con los proporcionados por el sistema de medida.

La composición de la aleación puede obtenerse a partir de las intensidades integradas utilizando como método de cuantificación la relación de Cliff-Lorimer para muestras que cumplen el criterio de capa fina, como se detalló en la Sección 3.3.4. Para el NW de la muestra G692, mostrado en la Figura 5.4, se estimó un contenido promedio de Ga del 6 %, significativamente inferior al flujo de Ga bajo el que se creció la muestra ($[Ga]=27\%$).

La resolución espacial nanométrica del HRTEM permite registrar espectros enfocando el haz de electrones sobre una región de la muestra de 3 nm de diámetro. De esta manera es posible obtener información de la composición del NW con resolución espacial nanométrica. Al disminuir el tamaño del haz es necesario optimizar el tiempo de acumulación para conseguir una estadística de cuentas razonable. Para ello se compararon los resultados de la cuantificación para medidas hechas con tiempos de acumulación entre 2 y 100 s tanto para el caso en el que se excitaba el máximo y el mínimo volumen de muestra. El primer caso se da al enfocar el haz sobre un punto próximo al eje de crecimiento del NW, las medidas en esta región permiten investigar mayor volumen de la zona más interna del NW que llamaremos núcleo, las medidas sobre esa zona las etiquetaremos como P_N , representada en el esquema de la Figura 5.4 (a). El mínimo volumen se excita al enfocar el haz de electrones en un punto cercano a la pared lateral del NW, a esta zona la llamaremos corteza y la etiquetamos como P_C , como se muestra en la Figura 5.4 (a). Para ambas zonas se obtuvo un buen acuerdo entre las composiciones estimadas a partir del espectro obtenido con 100 s y con el resto de tiempos, excepto para $t = 2$ s. Por otro lado, estudios de la distribución espacial en compuestos que contienen In mediante TEM-EDX señalan como dificultad añadida la difusión del In debida al bombardeo del haz de electrones. Este problema puede evitarse con tiempos de acumulación suficientemente cortos [33, 187, 188]. Con todas estas consideraciones el tiempo óptimo de acumulación para un haz de electrones de 3 nm de diámetro se estimó en 4 s.

El error relativo de las concentraciones elementales, como se explica

en la Sección 3.3.4, está dominado por la estadística de cuentas. Cabe mencionar que en este trabajo se calculó el error relativo para todas las medidas realizadas alcanzando un valor máximo de 35 % en los puntos más cercanos a las paredes laterales de los NWs, debido a la reducción del volumen excitado.

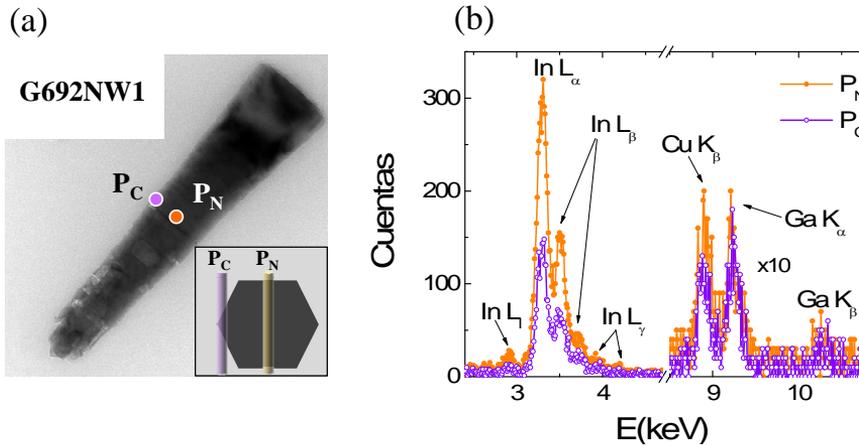


Figura 5.4: (a) Sobre la imagen de TEM de un NW se señalan las posiciones de las zonas que llamaremos corteza y núcleo a la altura del centro del NW, etiquetadas como P_C y P_N y representadas por dos un círculo de color violeta y otro naranja, respectivamente. También se muestra el esquema de una sección transversal radial de un NW en el que se representan los volúmenes que permite examinar la técnica en la corteza (cilindro violeta) y en el núcleo (cilindro anaranjado). (b) Siguiendo el mismo criterio de para los colores se han representado los espectros de EDX obtenidos en la corteza y el el núcleo del NW, identificando los picos con las líneas espectrales de los elementos correspondientes.

El problema que entraña la caracterización de muestras en las que, como en nuestro caso, la composición química puede cambiar simultáneamente con el grosor de la muestra [160] se abordó del siguiente modo. Se midieron los espectros de fluorescencia sobre dos puntos de la misma sección transversal del NW; un espectro se tomó enfocando el haz de electrones en P_C y el otro en P_N , como se muestra en la Figura 5.4 (a). Los espectros de fluorescencia registrados en ambas zonas se muestran en la Figura 5.4 (b), donde se observa que la intensidad de la línea de fluorescencia L del In es menor en la corteza que en el núcleo, mientras

que la intensidad de la línea K del Ga es prácticamente la misma en ambas regiones.

5.3. Perfiles lineales de EDX de nanohilos individuales

Con el fin de estudiar posibles inhomogeneidades en la composición de la aleación en el NW se llevó a cabo el estudio de la distribución espacial del In y el Ga en el interior de los mismos en el sistema TEM-EDX, descrito en la Sección 3.3.2, utilizando el modo de funcionamiento de barrido lineal. En este modo de funcionamiento la información que proporciona el sistema en cada punto del barrido consiste en los valores de las intensidades integradas de las líneas de fluorescencia de los elementos de interés, en nuestro caso, las líneas L del In y K del Ga. Las direcciones elegidas para llevar a cabo los barridos en los NWs individuales fueron la dirección axial, a lo largo del eje de crecimiento del NW, y la dirección radial o transversal, es decir, perpendicular a la axial. En cada NW se llevaron a cabo un barrido axial (A) y tres barridos radiales en tres secciones distintas del NW: cerca de la base (B), en la zona central del NW (C) y en las proximidades de la punta (P). En la Figura 5.5 se representa la zona del NW sobre

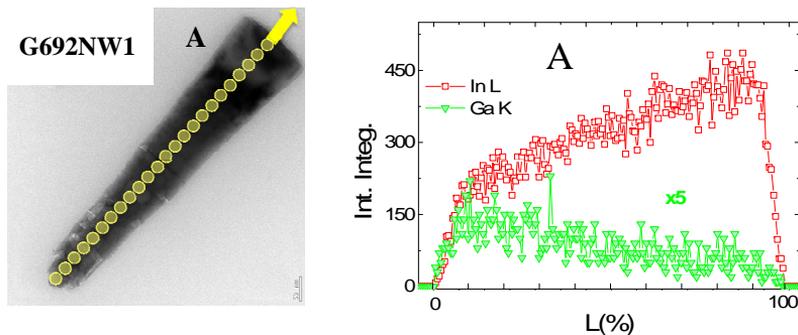


Figura 5.5: Sobre la imagen de SEM del NW se señala con una línea de círculos la zona a lo largo de NW sobre la que se llevó el barrido lineal axial en el TEM. La gráfica muestra los resultados de las intensidades integradas de las líneas de fluorescencia L del In y K del Ga a lo largo de la dirección axial del NW G692NW1.

las que se hizo el barrido axial junto con el perfil de las intensidades integradas de las líneas de fluorescencia L del In y K del Ga del NW G692NW1 a lo largo del eje de crecimiento del NW, donde se observa que la intensidad integrada de la línea K del Ga disminuye gradualmente desde la base hacia la punta del NW mientras que el comportamiento para la línea L del In es el contrario. En las Figuras 5.6 (a), (b) y (c) se representan las zonas del NW sobre las que se hicieron los barridos axiales B, C y P junto con los perfiles de las intensidades integradas G692NW1. Se observa que los valores de la intensidad integrada de la línea L del In aumentan, en general, desde la sección B a la P, mientras que los valores de la línea K del Ga la sección B son más altos que en las demás secciones. Estos resultados son representativos de todos los resultados obtenidos en los NWs de las distintas muestras. Cabe destacar que en el eje de ordenadas de los perfiles anteriores se representan las posiciones del haz de electrones relativas al diámetro y a la longitud del NW, sin utilizar unidades absolutas. Ello se debe a que, para optimizar la detección de la fluorescencia, la rejilla se gira perdiéndose la referencia espacial absoluta, como se mostró en la Figura 3.16. Estas medidas se llevaron a cabo sobre un número estadísticamente significativo de NWs, e independientemente de la orientación de los mismos, todos los espectros presentaron las mismas características. A partir de los datos de los perfiles de las intensidades integradas que se acaban de presentar se calcularon las concentraciones de In y Ga en cada punto del barrido. El método de cuantificación utilizando fue el de Cliff-Lorimer [189] para muestras que cumplen la aproximación de capa fina, los detalles de este método se explicaron en la Sección 3.3.4. En nuestro caso no disponemos de una muestra patrón conocida para obtener el valor de k de la expresión (3.36) por lo que se tomó el valor dado por el software del instrumento (0.81 para concentraciones expresadas en % atómico). La validez de la aproximación de capa fina en NWs individuales fue comprobada de diferentes formas. Por un lado, se calculó para cada punto del barrido la corrección debida a la absorción, A , según la Ecuación (3.34). Las correcciones han de tener en cuenta la orientación aleatoria en la que pueden quedar los NWs respecto al detector. En las Figuras 5.7 (a) y (b) se muestran de manera esquemática dos configuraciones en las que podría quedar el NW orientado, en el caso (a) el camino que sigue la señal hasta alcanzar el detector atraviesa una región bastante mayor que

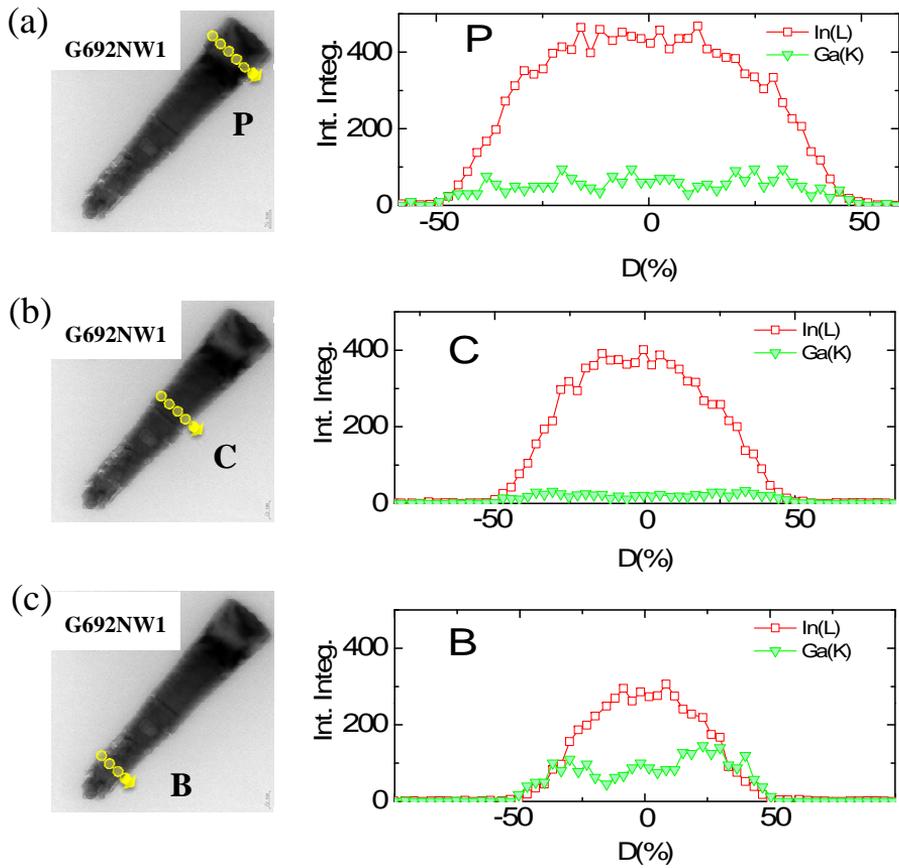


Figura 5.6: En (a), (b) y (c), se señala con línea de círculos las secciones sobre las que se realizaron los barridos lineales, P, C y B, respectivamente, junto con los perfiles de las intensidades integradas de las líneas de fluorescencia L del In y K del Ga del NW G692NW1.

el radio del NW, al contrario que en el caso (b). Incluso para el caso en el que los rayos X del volumen excitado atravesasen casi todo el NW, la corrección de la absorción siempre está por debajo de un 1% del valor obtenido sin tener en cuenta la aproximación. Una segunda comprobación de la validez de las aproximaciones efectuadas consistió en estudiar la autoabsorción en NWs binarios de InN y GaN con dimensiones similares

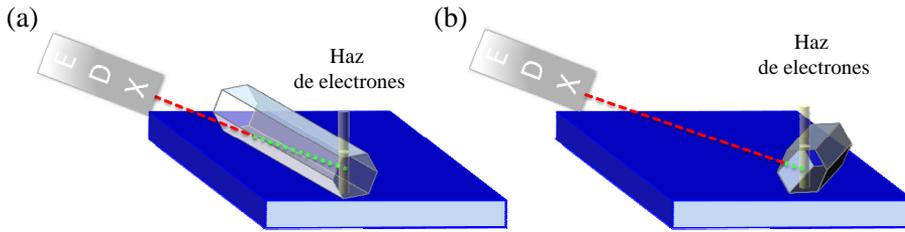


Figura 5.7: En (a) y (b) se representan dos posibles orientaciones de un NW respecto al haz de electrones y al detector del sistema TEM-EDX. La línea discontinua verde marca el camino de la fluorescencia dentro del NW, susceptible de sufrir absorción, mucho más largo en el caso (a) que en el caso (b). La línea roja discontinua indica la trayectoria hasta el detector.

a las de los NWs ternarios. En las Figuras 5.8 (a),(b) y (c) se muestran los perfiles teóricos de intensidades integradas para barridos radiales de NWs binarios de sección circular (C) y hexagonal en dos orientaciones distintas, etiquetadas como HA y HB, respectivamente, en el caso en que no haya corrección de autoabsorción. Las Figuras 5.8 (d) y (e) muestran resultados representativos de los barridos radiales medidos en NWs de GaN de secciones aproximadamente circular y hexagonal con orientación HA. En la Figura 5.8 (f) se muestra el perfil radial de un NW de InN en orientación HB. En general las formas de los perfiles experimentales mostraron buena correlación con los teóricos. La comparación de intensidades obtenidas en función del volumen excitado para los NWs binarios dio resultados muy similares a los calculados, por tanto los efectos de autoabsorción pueden despreciarse en el caso que nos ocupa. Estas comprobaciones verifican que, bajo las condiciones de medida en las que se trabajó para obtener perfiles lineales de intensidades integradas de los NWs individuales, se satisface el criterio de capa fina y que la cuantificación de la composición de la aleación en los NWs puede llevarse a cabo utilizando la relación de Cliff-Lorimer. En la Figura 5.9 se muestra el perfil de composición axial, en el que se observa una disminución no lineal de la concentración de Ga desde la base a la punta del NW. Este mismo tipo de distribución se encontró en todos los NWs estudiados. Por otro lado, los perfiles de concentración de Ga a lo largo de la dirección radial en las secciones P, C y B del NW G692NW1 se muestran, como resultados representativos en la

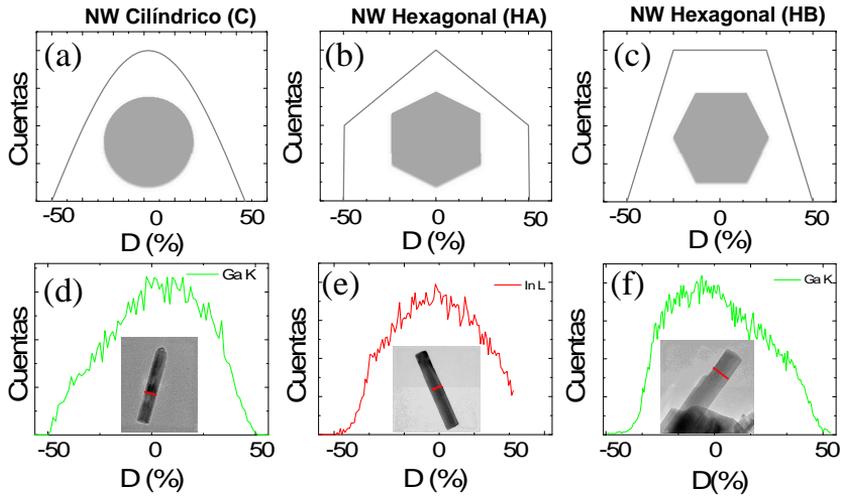


Figura 5.8: En (a),(b) y (c) se muestra los perfiles de intensidad integrada calculados suponiendo NWs binarios de sección circular C, hexagonal apoyado el una arista del prisma hexagonal HA y apoyado sobre una cara lateral HB, respectivamente. En (c), (d) y (e) se muestran los perfiles radiales obtenidos experimentalmente de NWs binarios de GaN, InN y GaN y diámetros de 40 nm, 80 nm y 57 nm, respectivamente, junto las imágenes de SEM correspondientes.

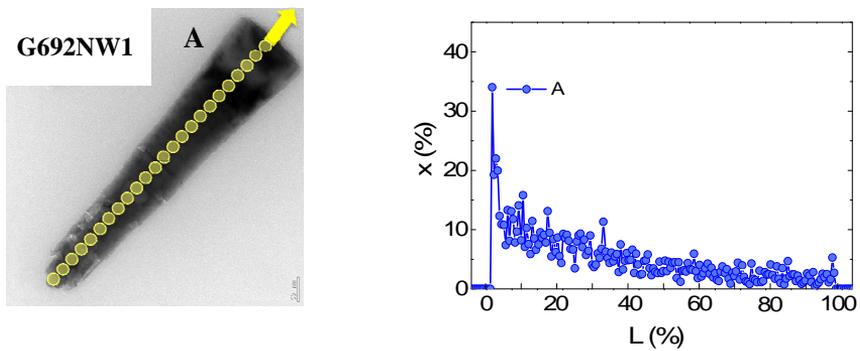


Figura 5.9: Sobre la imagen de TEM del NW se señala con una línea de círculos la zona a lo largo de NW sobre la que se realizó el barrido lineal axial. La gráfica muestra el porcentaje de x estimado a lo largo del eje del NW G692NW1.

Figuras 5.10 (a), (b) y (c), respectivamente. Los tres perfiles muestran el mismo tipo de distribución radial para la aleación: la concentración de Ga es aproximadamente constante en la zona central, aumentando de manera continua hacia las paredes laterales externas del NW. La apariencia de esta distribución hace pensar en la existencia de una distribución núcleo-corteza. Esta hipótesis se explicará en detalle en el siguiente apartado.

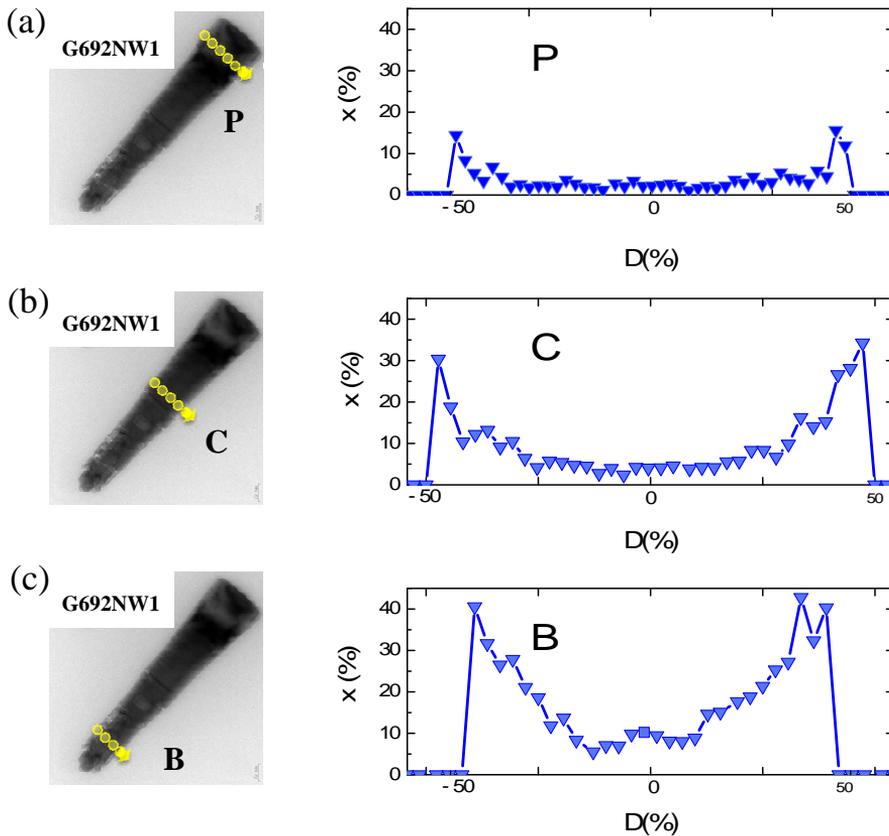


Figura 5.10: En (a), (b) y (c) se señala con línea de círculos las secciones sobre las que se realizaron los barridos lineales, P, C y B, respectivamente, junto con los perfiles de los porcentajes estimados de x el NW G692NW1.

Cabe destacar que el hecho de que la mayoría de perfiles obtenidos sean simétricos permite descartar que los perfiles de composición se deban

a otros efectos relacionados con la geometría en la que se registran los espectros EDX.

5.4. Análisis de la composición química de NWs con estructura núcleo-corteza

Como se dijo en la sección anterior los perfiles radiales de la concentración de Ga sugieren una distribución núcleo-corteza. Por tanto, para determinar la composición de los NWs y su distribución espacial partimos de la hipótesis de que los NWs tienen una estructura núcleo-corteza con una intercara abrupta. Para mayor simplicidad se supone una sección circular para los NWs, tal y como se muestra en la Figura 10, con un núcleo de radio R_n y una concentración de Ga, C_{Ga}^n , rodeado por una corteza de grosor t y concentración de Ga, C_{Ga}^c . El área sombreada representa el volumen excitado por el haz de electrones en el barrido lineal cuando se encuentra a una distancia y del centro del NW. Teniendo en cuenta, que en la aproximación de capa fina, la intensidad de las líneas de fluorescencia de cada elemento son proporcionales a su concentración y al volumen de muestra excitado y considerando que el diámetro del haz de electrones es suficientemente pequeño para que sea despreciable, la intensidad de la fluorescencia vendría dada por:

$$I_i(y) \propto C_i^c \cdot \sqrt{(R_n + t)^2 - y^2} \quad \text{para } R_n \leq y < R_n + t, \quad (5.1)$$

$$I_i(y) \propto C_i^n \cdot \sqrt{R_n^2 - y^2} + C_i^c \cdot \left(\sqrt{(R_n + t)^2 - y^2} - \sqrt{R_n^2 - y^2} \right) \quad \forall y \leq R_n, \quad (5.2)$$

donde $i=In, Ga$.

Finalmente, el perfil de concentración de Ga a lo largo del diámetro de un NW con la estructura núcleo-corteza se calcula de la siguiente forma:

$$x(y) = \frac{I_{Ga}(y)}{I_{Ga}(y) + I_{In}(y)}. \quad (5.3)$$

En las Figuras 5.12 (a) y (b) se muestra los mejores ajustes del perfil de concentración de Ga para los resultados experimentales de las secciones transversales B, C y P de dos NWs de las muestras G692 y G682,

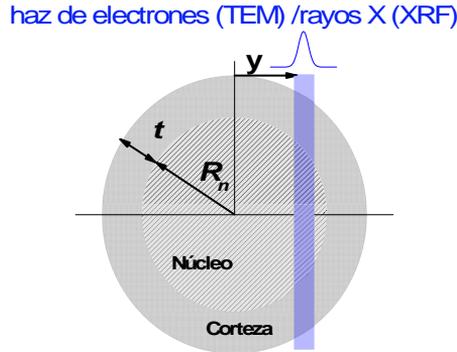


Figura 5.11: Sección eficaz de un NW cilíndrico con una estructura núcleo-corteza abrupta. Una corteza de grosor t de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de composición C_{Ga}^c envuelve un núcleo cilíndrico de radio R_n y composición C_{Ga}^n . La zona sombreada representa el área excitada por el haz de perfil Gaussiano de electrones o de rayos X en los experimento de HRTEM-EDX y XRF, respectivamente.

respectivamente, pertenecientes ambas a serie de muestras crecidas con $[\text{Ga}]=27\%$, ver la Tabla 5.1. El acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales es bastante bueno en P y C, mientras que en B se observa una mayor desviación. Esto puede deberse a la existencia de más de dos fases en la base del NW [190]. Los contenidos de Ga y los valores de R_n y t obtenidos de los ajustes teóricos en las tres secciones transversales de cada una de las muestras estudiadas se recogen en la Tabla 5.2. De acuerdo con los resultados obtenidos por esta técnica, el núcleo del NW es casi InN puro, mientras que el contenido de Ga de la corteza a la altura de la base se encuentra por encima de la concentración de Ga empleada en el proceso de crecimiento, disminuyendo gradualmente hacia la punta.

La reducción simultánea del contenido de Ga y el grosor de la corteza de la base a la punta del NW que se ha obtenido de los perfiles radiales puede explicar el disminución de la concentración de Ga que se observa en el barrido axial, ver Figura 5.13. Suponiendo que tanto las concentraciones en el núcleo y en la corteza, como el grosor de esta última, varían linealmente con la distancia de la base a la punta, puede reproducirse el cambio en la composición a lo largo del eje axial del NW obtenido experimentalmente. En la Figura 5.13 se ha dibujado la simulación de la sección del NW junto

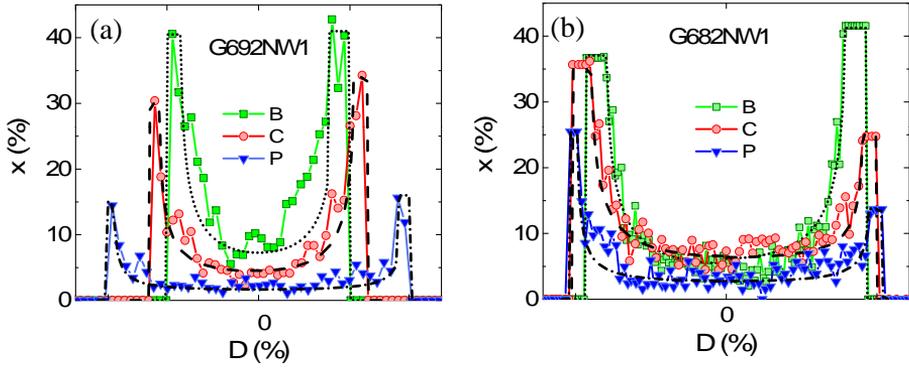


Figura 5.12: Perfiles radiales de composición de Ga en la base (cuadrados), centro (círculos) y punta (triángulos) de dos NWs extraídos de las muestras G692 (a) y G682 (b) con los ajustes obtenidos en base al modelo núcleo-corteza explicado.

con el perfil axial de la composición de Ga el NW G692NW1. El perfil calculado se ajusta bastante bien a los resultados experimentales para las coordenadas axiales excepto para la zona más próxima a la base donde se observa una disminución no lineal muy abrupta del contenido de Ga. Este comportamiento se observó en todos los NWs estudiados.

5.5. Microanálisis en NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por XRF

Como complemento a las medidas realizadas por TEM-EDX, los NWs individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ también fueron estudiados por fluorescencia de rayos X con radiación de sincrotrón. Las medidas fueron realizadas por J. Sergura-Ruiz y G. Martínez-Criado en la estación de nanoimagen ID22NI del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), en Grenoble. En el experimento de la línea ID22NI el alto flujo de fotones del haz (10^{12} ph s^{-1}) a 17 keV con $\Delta E/E \approx 10^{-2}$ [186]) proporciona una gran sensibilidad elemental en el régimen de rayos X duros. El límite de detección está por debajo de 1 ppm para los elementos más pesados que el Ca. El haz se enfoca con un par de espejos Kirkpatrick-Baez que proporcionan un tamaño de haz de 50×50 nm². La resolución espacial en estas medidas

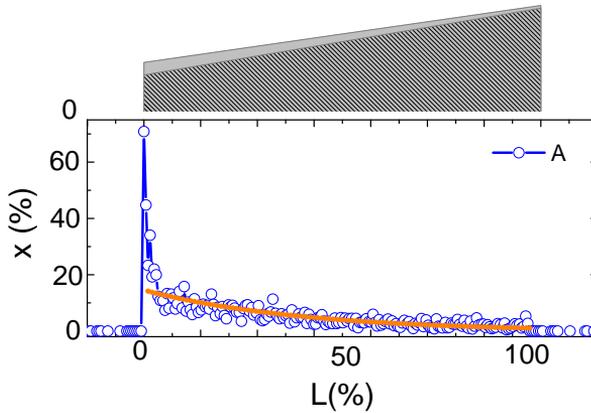


Figura 5.13: Esquema de la estructura núcleo-corteza a lo largo del eje de crecimiento de los NWs. Variación del contenido en Ga medido a lo largo del barrido axial (A) junto con el ajuste obtenido según el modelo de estructura núcleo-corteza abrupta para el NW, G692NW1.

está determinada además de por el tamaño del haz por la resolución en profundidad, la cual viene dada por la energía de los rayos X incidentes y la longitud de difusión de los portadores, siendo la resolución espacial resultante un poco mayor que el tamaño del haz. Esta técnica tiene una sensibilidad mayor que la técnica TEM-EDX, sin embargo, su resolución espacial es menor [186, 191].

Las medidas de XRF proporcionaron mapas de intensidades integradas de fluorescencia de las líneas K_{α} del Ga y L_{α} del In para un número representativo de NWs de cada muestra. En las Figuras 5.14 (b) y (c) se muestran los mapas bidimensionales de las intensidades elementales para el In y el Ga, respectivamente. La superposición de dichos mapas se muestra en la Figura 5.14 (d), donde se observa como la fluorescencia del Ga disminuye en intensidad desde la base a la punta del NW. Adicionalmente, se evidencian variaciones de intensidad relativa de In y Ga a lo largo del radio de NW de forma que la parte interna, o núcleo, presenta una mayor concentración de In que las capas externas, o corteza. Esto sugiere de nuevo, la existencia de una estructura núcleo-corteza. Aunque el modo

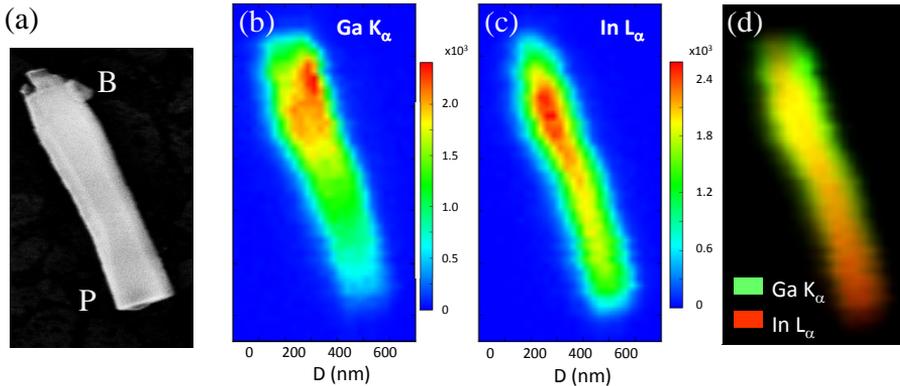


Figura 5.14: (a) Imagen de TEM de un NW de la muestra G692, la base y la punta se etiquetan con B y P, respectivamente. Mapas de intensidad de fluorescencia de las líneas K α del Ga (b) y L α del In (c). La superposición de los mapas de fluorescencia de (b) y (c) se muestra en (d).

de barrido conocido como *oversampling* de XRF permite distinguir la región de la corteza, la definición del grosor de la misma está limitada por la resolución espacial de la técnica [186].

Los mapas que se obtienen en esta técnica contienen los valores de las intensidades integradas de los elementos de interés para cada punto del barrido. Como se vio en la Sección 3.3.4 puede obtenerse información cuantitativa a partir de las intensidades integradas de los picos de rayos X de las líneas espectrales de los elementos presentes en una muestra. La relación entre I_i y su concentración C_i se simplifica enormemente si bajo las condiciones experimentales en las que se llevan a cabo las medidas la muestra satisface el criterio de capa fina. Al igual que en la sección anterior, se verificó que dicho criterio se cumplía.

La Figura 5.15 (a) muestra el perfil de composición de Ga a lo largo del eje de crecimiento de un NW perteneciente a la muestra G692. Se observa que el Ga se acumula en la base de los nanohilos, mientras que la zona más pobre en Ga siempre se encontró en la punta de los mismos. La Figura 5.15 (b) muestra el perfil de composición de Ga en la sección transversal a la altura del centro del NW y en ella se observa un gradiente radial para la concentración del Ga que aumenta desde el núcleo hacia

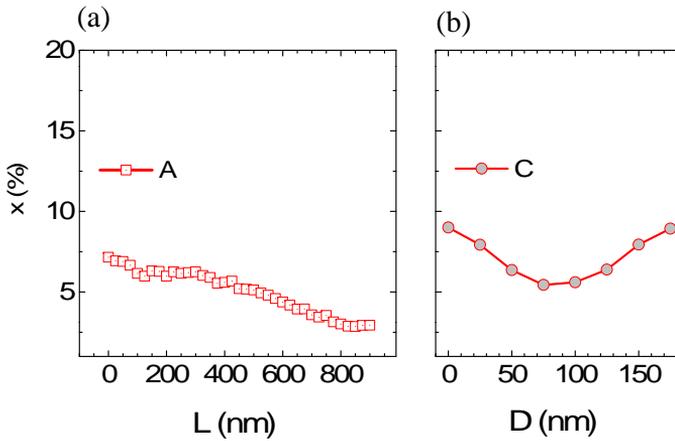


Figura 5.15: Perfiles axial (a) y radial (b) de la composición de Ga obtenida a partir de las intensidades integradas de los mapas de fluorescencia.

las capas externas de la corteza. Estos resultados son representativos de todas las muestras caracterizadas en las que, independientemente de las condiciones de crecimiento, la aleación se encuentra distribuida del mismo modo.

Con el fin de detectar cualquier posible daño provocado por los rayos X utilizados como excitación, se tomaron los espectros Raman de varios NWs antes y después de las medidas de XRF. La comparación de los espectros Raman demuestra que la densidad de fotones empleada en la excitación de las medidas de XRF no produce cambios ni en la composición elemental ni en la estructura de los NWs.

El tratamiento riguroso para obtener resultados cuantitativos a partir de los datos que proporciona esta técnica requiere la convolución de los perfiles de intensidad de un NW núcleo-corteza dado por las Ecuaciones (5.1) y (5.2) con un haz Gaussiano de 22.5 nm de anchura que simula el tamaño del haz de excitación de rayos X. Para estimar la composición, se ajusta la convolución de las ecuaciones teóricas a los perfiles experimentales tomando el valor del parámetro t de los ajustes de los perfiles de composición medidos por TEM-EDX para NWs procedentes de las mismas muestras y de dimensiones parecidas. Cabe destacar que

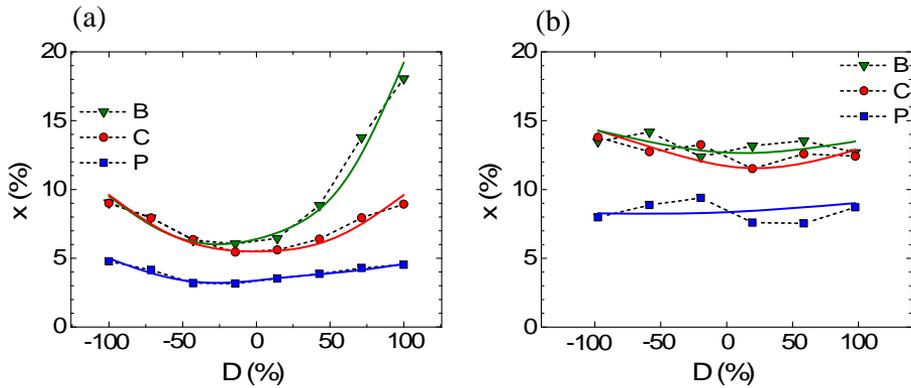


Figura 5.16: (a) Contenido en Ga deducido de las medidas de XRF a lo largo de las secciones transversales en B, C y T de un NW de la muestra G692 y de un NW de la muestra G682. (b) Idem para un NW de la muestra G682. Las líneas continuas muestran el ajuste teórico de los datos experimentales suponiendo una estructura núcleo-corteza abrupta en el interior de los NWs convolucionada con anchura gaussiana de 22.5 nm.

los valores de t no variaron sustancialmente con el tamaño de los NWs. En las Figuras 5.16 (a) y (b) se muestran los perfiles del contenido en Ga obtenido por XRF en las tres secciones B, C y P para dos NWs representativos pertenecientes a las muestras G692 y G682, junto con el ajuste teórico. Los resultados del NW de menor diámetro (G682) ejemplifican la dificultad de resolver la estructura núcleo corteza mediante esta técnica debido a la resolución espacial. En la Tabla 5.2 se recogen los valores de C_{Ga}^c obtenidos mediante XRF y TEM-EDX en las secciones B, C, y P de NWs de las muestras G692 y G682. Ambas técnicas reflejan una disminución de C_{Ga}^c desde la base hasta la punta y un núcleo muy rico en In de composición prácticamente constante. Los valores de C_{Ga}^c estimados por XRF siempre están por debajo de los obtenidos por TEM-EDX, mientras que sucede lo contrario para las composiciones de la corteza. También se observa que la diferencia de composiciones obtenidas por XRF en la corteza y en el núcleo disminuye de la sección B a la P al mismo tiempo que lo hace el grosor de la corteza, siendo esta tendencia más acusada en los NWs de menor diámetro, es decir, en los NWs pertenecientes a la muestra G682, para lo cuales los valores de C_{Ga}^c y C_{Ga}^m en la sección P

son prácticamente iguales. Los resultados anteriores se deben a la menor resolución espacial en las medidas de XRF que en la de TEM-EDX. La comparación de las muestras G682 y G692 muestra como la temperatura de crecimiento, pese a ser crítica para el tamaño y la densidad de los NWs, tiene un efecto casi imperceptible en la distribución de la aleación.

Muestra	Sección	C_{Ga}^c (%)	C_{Ga}^n (%)	R_n (nm)	t (nm)
G692	B	40/16-40 ^a	1/3	40/82	12
	C	35/20	1/4	50/75	8
	P	15/10	1/3	75/75	6
G682	B	40/22	0/11	30/30	4
	C	30/20	3/9	30/33	3
	P	20/10	1/8	30/30	2

Tabla 5.2: Valores de concentraciones de Ga en el núcleo y la corteza, C_{Ga}^c y C_{Ga}^n , respectivamente. Las concentraciones se han obtenido de los ajustes de los perfiles experimentales de HRTEM-EDX mostrados en las Figuras 5.12 (a) y (b) y de XRF mostrados en las Figuras 5.16 (a) y (b), para las secciones en la base (B), el centro (C) y la punta (P). Las concentraciones obtenidas por HRTEM-EDX y XRF se separan a izquierda y derecha de /, respectivamente y también los radios del núcleo R_n . Los valores de t se han obtenido de los ajustes de los perfiles de HRTEM-EDX. Los valores marcados con ^a corresponden a los lados derecho-izquierdo del perfil de XRF asimétrico del NW de la muestra G692.

5.6. Discusión

Los resultados obtenidos por TEM-EDX y XRF de todas las muestras sugieren la existencia de una estructura núcleo-corteza constituida por un núcleo rico en In que ocupa la mayor parte del volumen de los NWs, cubierto por una corteza más rica en Ga cuya composición C_{Ga}^c disminuye desde la base hacia la punta al mismo tiempo que disminuye su grosor. Esta última característica fue común a todos los NWs excepto en los de la muestra G869 que presentaron un grosor para para la corteza prácticamente constante. En la Tabla 5.3 se recogen los valores de C_{Ga}^c y C_{Ga}^n estimados por TEM-EDX y XRF en la sección central de todas las muestras estudiadas. Todos los NWs investigados presentan valores

de C_{Ga}^n por debajo de las [Ga]. Los valores de C_{Ga}^c obtenidos para la muestras crecidas con [Ga]= 27 y 60 % fueron prácticamente iguales pese a la diferencia en las condiciones de crecimiento, encontrándose próximos a la concentración nominal de Ga en las muestras crecidas con [Ga]=27 %. En la muestra crecida a menor [Ga] la C_{Ga}^c estuvo por debajo de las del resto de muestras.

Muestra	[Ga](%)	C_{Ga}^c (%)	C_{Ga}^n (%)	R_n (nm)	t (nm)
G869	7	18/4	0/2	80/80	7
G682	27	35/25	2/9	28/30	3
G692	27	35/20	1/4	50/70	8
G710A	60	35/24	4/17	100/80	17
G710B	60	40*	0*	14	4

Tabla 5.3: Contenido en Ga, C_{Ga}^c y C_{Ga}^n , y grosores del núcleo y de la corteza, R_c y t , deducidos del ajuste de los barridos lineales de HRTEM-EDX y XRF (izda./dcha., respectivamente) para NWs individuales de cada una de las muestras en las secciones B, C y P. Los valores de t se extraen del ajuste de los barridos lineales de HRTEM-EDX. La resolución de la XRF no permite discernir las diferentes regiones de los NWs etiquetados como G710B, por lo tanto únicamente se obtuvieron resultados significativos por HRTEM-EDX, marcados con un asterisco.

6 Estudio de nanohilos individuales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por espectroscopia Raman resonante

Como ya se vio en el Capítulo 4 los estudios por RRS de conjuntos de NWs apuntaron a inhomogeneidades en las muestras. Por otro lado, también la caracterización de NWs individuales por TEM-EDX y XRF evidenció la existencia de inhomogeneidades de la composición compatibles con una distribución espacial tipo núcleo-corteza. En los últimos años el RRS ha empezado a utilizarse en la caracterización de nanoestructuras individuales [192]. La amplificación de la señal Raman de los fonones polares en condiciones de resonancia debida al mecanismo de Fröhlich, como se explicó en el Capítulo 3, permite que, sintonizando la energía de excitación, pueda detectarse la señal RRS de volúmenes de material de dimensiones submicrométricas y obtener información sobre la calidad cristalina, la composición química y los campos de deformación, entre otros, de pequeñas regiones dentro de las nanoestructuras individuales. Así pues, la información proporcionada por el RRS en NWs individuales complementa a la que se ha obtenido por las otras técnicas discutidas en el Capítulo 5.

El presente Capítulo se estructura de la siguiente manera: la preparación previa de las muestras requerida para el estudio de NWs individuales en un sistema Raman como el descrito en la Sección 3.1.4 se explica en la Sección 6.1. El estudio de NWs individuales permite, en principio, un mayor control sobre la geometría de la dispersión y un estudio exhaustivo de las reglas de selección, estos aspectos se abordan en la Sección 6.2. Por otro lado, en la Sección 6.3 se investiga la homogeneidad en la composición dentro de los NWs. Para la interpretación de los resultados de RRS es necesario tener en cuenta los efectos del campo de deformaciones presente en los NWs con la estructura núcleo-corteza que se obtuvo en el Capítulo anterior, un estudio teórico de dichos efectos se presenta en la Sección

6.4. A continuación, la Sección 6.5 se analiza la composición de los NWs obtenida por RRS y se compara con los resultados del Capítulo 5. Por último, en la Sección 6.6 se propone un modelo de crecimiento para los NWs de $In_{1-x}Ga_xN$ estudiados en esta Tesis.

6.1. Preparación de las muestras y montaje experimental

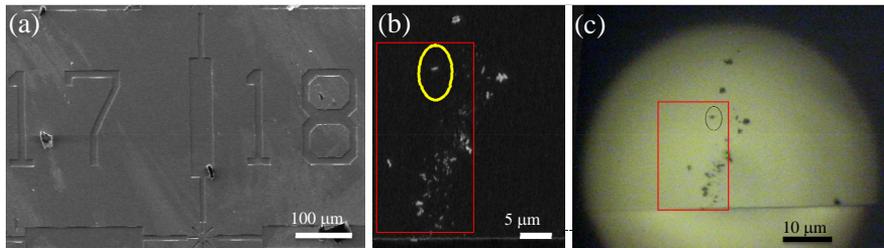


Figura 6.1: (a) Imagen de SEM de la cuadrícula del patrón grabado sobre el sustrato utilizado para localizar la posición de los NWs aislados. (b) Imagen de SEM de NWs dispersados. La circunferencia amarilla encierra un NW aislado candidato a ser caracterizado por espectroscopia Raman. (c) Imagen que proporciona la cámara acoplada al microscopio del sistema Raman empleado de la región de interés de la muestra.

La realización de medidas de RRS de NWs individuales en el sistema de medida descrito en la Sección 3.1.4 requiere como paso previo transferir NWs, siguiendo el procedimiento que se explicó en la Sección 5.1, sobre un sustrato de Au con un patrón grabado por litografía óptica. La elección del material del sustrato se hizo en base su inactividad Raman. El diseño del patrón consiste en una cuadrícula de casillas de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ etiquetadas con números. En la Figura 6.1 (a) se muestra una imagen de SEM de dos casillas de la cuadrícula, que se utilizan como referencia para localizar NWs aislados sobre el sustrato de manera unívoca. Una vez esparcidos los NWs, se inspeccionan las muestras en un SEM con el fin de localizar NWs individuales aislados, es decir, cuya distancia a otro NW sea superior a $1 \mu\text{m}$, que es el tamaño del haz láser enfocado sobre la muestra. En la

Figura 6.1 (b) se muestra la imagen de SEM de NWs esparcidos sobre el sustrato, además se marca con una circunferencia un NW aislado. La localización de los NWs que se quieren caracterizar se realiza a través de la imagen que proporciona la cámara acoplada al microscopio óptico de nuestro sistema Raman, por comparación con la imágenes de SEM. En las Figura 6.1 (c) se muestra la imagen de la zona de interés de la muestra que proporciona la cámara acoplada al microscopio óptico del sistema de medida.

Las medidas de RRS se realizaron a temperatura ambiente en geometría de retrodispersión, es decir, la luz de excitación y la dispersada siguen el mismo camino óptico a través de un único objetivo de microscopio. Para la excitación se utilizaron las líneas 647 nm, 514 nm y 488 nm, procedentes de un láser de Ar/Kr y la línea de 785 nm generada por un láser infrarrojo de diodo. Todas estas energías están por encima de la banda prohibida del InN situada a 1850 nm [22, 132]. El diámetro del haz del láser enfocado sobre la muestra fue de $1\mu\text{m}$, para lo que se empleó un objetivo de microscopio Nikon ($100\times$, N.A. = 0.90). Los detalles técnicos sobre el equipo de medida y las condiciones de excitación se describieron en la Sección 3.1.4.

6.2. Estudio de las reglas de selección de la dispersión Raman en NWs individuales

Las reglas de selección de la dispersión Raman en NWs cristalinos pueden diferir sustancialmente de las que siguen los materiales masivos, recogidas en la Sección 3.1 para la wurtzita. Efectos debidos a la forma, a la resonancia e incluso a la existencia de una capa de acumulación de carga en la superficie han sido descritos por varios grupo de investigación [170, 193, 194]. A continuación se estudian los resultados de RRS en NWs aislados procedentes de la muestra G869, de longitud ~ 550 nm y diámetro ~ 100 nm y con una concentración nominal de Ga de 7%. La investigación se realizó excitando con la línea de 647 nm incidiendo sobre la superficie lateral del NW y detectando la dispersión en esa misma dirección. En función de las polarizaciones de la luz incidente y dispersada, fueron cuatro las configuraciones investigadas: dos con configuraciones paralelas y dos cruzadas, tal y como se muestra en la Figura 6.2. La dirección z

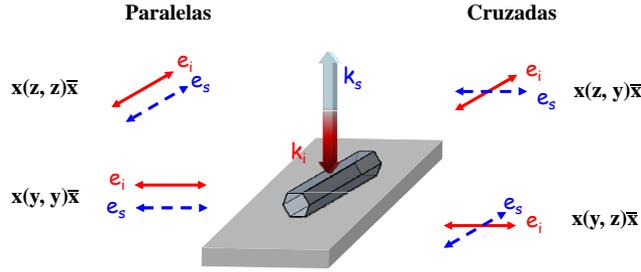


Figura 6.2: Configuraciones de polarización de la luz incidente y dispersada empleadas en este trabajo. Los vectores de la luz incidente (\mathbf{k}_i) y dispersada (\mathbf{k}_s) son prácticamente perpendiculares al eje c del NW. Las direcciones de polarización de la luz incidente y dispersada se etiquetan como \mathbf{e}_i y \mathbf{e}_s , respectivamente. En configuración paralela se investigan las geometrías nominales: $x(z,z)\bar{x}$ y $x(y,y)\bar{x}$, y en cruzada: $x(z,y)\bar{x}$ y $x(y,z)\bar{x}$, siendo estas dos últimas equivalentes.

se elige paralela al eje del NW que coincide con el eje c de la estructura wurtzita. Por tanto, para las configuraciones paralelas, las geometrías nominales en notación de Porto corresponden a $x(y,y)\bar{x}$ y $x(z,z)\bar{x}$; y para las configuraciones cruzadas las geometrías nominales serán $x(y,z)\bar{x}$ y $x(z,y)\bar{x}$, que para NWs con estructura WZ son equivalentes. En el sistema experimental empleado las configuraciones anteriores se logran girando el NW y el campo de excitación, con un girador de $\lambda/2$, y seleccionando la misma polarización en la detección con un analizador.

En medidas de dispersión Raman de NWs individuales deben considerarse varias causas que producen una aparente desviación de las reglas de selección Raman a primer orden. En primer lugar, describiremos como afecta el ángulo sólido finito del objetivo del microscopio, también llamado efecto de fuga [103] en las medidas de dispersión Raman de NWs individuales. En la Figura 6.3 se ha representado esquemáticamente este efecto para un objetivo de microscopio de apertura numérica 0.9. El ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie del NW va de 0 a 64° lo que supone, teniendo en cuenta la refracción en el interior del material, una incidencia interna entre 0 y 17° . Por tanto, la luz incidente tiene una componente de propagación no despreciable a lo largo del eje z .

Una segunda contribución a la desviación de la geometría nominal se produce como efecto de las facetas del NW de sección hexagonal. Este

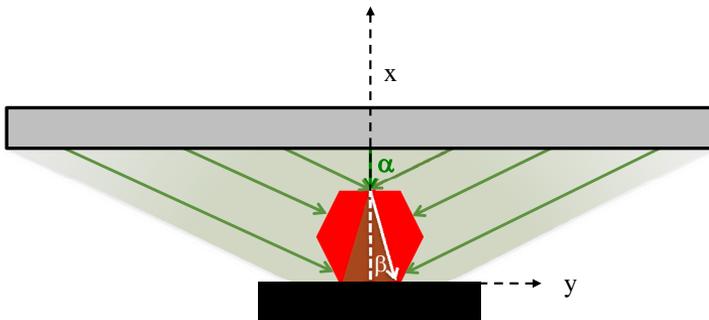


Figura 6.3: Esquema del ángulo sólido debido a un objetivo del microscopio de apertura numérica 0.9 sobre un NW de InN, el esquema no está hecho a escala. Los ángulos 2α ($\alpha = 64^\circ$) y 2β ($\beta = 17^\circ$) son el ángulo del cono de luz que del microscopio y el debido a la refracción en el interior del NW, éste último se representa sólo en una cara del NW, por claridad.

efecto se muestra en la Figura 6.4 para dos geometrías límite, considerando que la orientación del NW respecto de la luz incidente en el experimento se encontrará en una situación intermedia entre estas dos geometrías. La propagación de la luz y su incidencia interna sobre las facetas del NW puede dar lugar, en determinadas condiciones, a procesos de reflexión total interna que desvíen aún más la geometría real del experimento de su configuración nominal. Debido al alto índice de refracción de los NWs, que podemos considerar próximo al del InN puro ~ 3 [195] el ángulo crítico para la reflexión total en la interfase NW-aire será $\theta_c \sim 20^\circ$. En la geometría de la Figura 6.4 (a) de toda la luz que incide sobre un lado del NW sólo la que incide en la región etiquetada como *B* alcanza el lado opuesto formando un ángulo menor que θ_c y, por lo tanto, abandona el NW, mientras que la que incide en la región etiquetada como *A* se refleja completamente y continua propagándose en el interior del NW. Lo mismo sucede para la geometría de la Figura 6.4 (b). El porcentaje de luz incidente sobre una cara del NW que da lugar a reflexión total interna es distinto en cada caso, estando en torno a un 30 % para el caso (a) y a un 50 % para el caso (b). Por tanto, la contribución por la reflexión total interna a la desviación de la geometría nominal es un canal de activación importante de modos no permitidos para la geometría nominal.

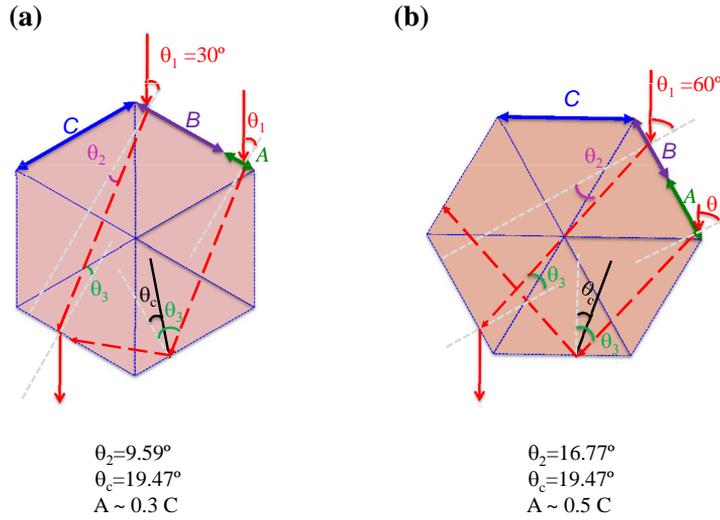


Figura 6.4: Esquemas de los dos casos extremos en los que el NW puede estar orientado sobre el sustrato respecto a la dirección de la radiación incidente: (a) apoyado sobre una arista del prisma hexagonal y (b) apoyado sobre una cara del prisma hexagonal. En ambos casos se calcula el tamaño de la región de la cara lateral sobre la que la luz incidente, perpendicular al eje c del NW, daría lugar a reflexión total interna.

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 6.5. En primer lugar nos centraremos en los picos Raman que aparecen en la zona de bajas frecuencias de los espectros, sombreada en azul. En el espectro registrado en geometría nominal $x(y,y)\bar{x}$ aparece un pico intenso centrado en $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ que asignamos al modo E_{2h} , permitido por las reglas de selección de la dispersión Raman a primer orden. La frecuencia de este fonón está en buen acuerdo con las frecuencias que aparecen en la literatura para el InN masivo relajado, recogidas en la Tabla 2.1, así como con las obtenidas en otros estudios de NWs individuales de InN puro [170]. La anchura a media altura es de 4.6 cm^{-1} , valor cercano a las anchuras del modo E_{2h} de NWs de InN puro de alta calidad cristalina crecidos en el mismo sistema [61]. El modo $A_1(TO)$, permitido en esta configuración, no se observa. En un estudio de la dispersión Raman en NWs de InN para la configuración $x(y,-)\bar{x}$ recogido en la literatura [170], se observa que los modos $A_1(TO)$ y $E_1(TO)$ son menos intensos que el E_{2h} , por lo que

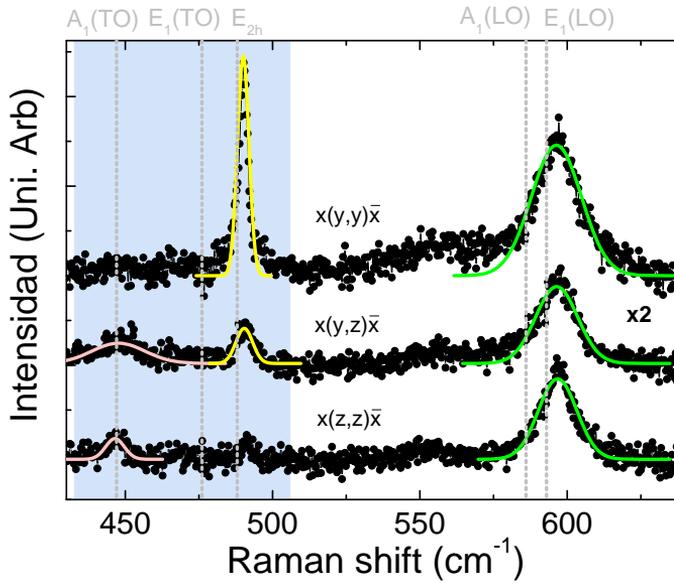


Figura 6.5: Espectros Raman de un único NW perteneciente a la muestra G869 registrados con $\lambda_e=647$ nm para polarizaciones paralelas ($x(y,y)\bar{x}$ y $x(z,z)\bar{x}$) y cruzadas ($x(y,z)\bar{x} \leftrightarrow x(z,y)\bar{x}$).

una desviación de la configuración nominal podría atenuar la intensidad de los modos permitiendo observar únicamente el modo E_{2h} . Para las dos configuraciones cruzadas se obtuvieron espectros menos intensos que en las configuraciones paralelas. Como resultado representativo se muestra en la Figura 6.5 el espectro obtenido en geometría $x(y,z)\bar{x}$ multiplicado por un factor dos, para poder compararlo con los espectros obtenidos en configuraciones paralelas utilizando la misma escala. En dicho espectro se observan dos picos poco intensos, uno de ellos ~ 490 cm^{-1} que asignamos al modo E_{2h} y otro bastante ancho ~ 446 cm^{-1} que identificamos con el modo $A_1(TO)$, ambos están prohibidos por las reglas de selección Raman a primer orden en la configuración nominal, pero la desviación de la geometría del experimento respecto de la nominal es suficiente para que aparezcan contribuciones de modos prohibidos. Por último, en la

configuración $x(z,z)\bar{x}$, a bajas energías se observa un único pico poco intenso asignado al modo $A_1(TO)$, en acuerdo con las reglas de selección Raman.

En la región del espectro de frecuencias más altas en todas las configuraciones aparece un pico bastante intenso muy próximo al modo $E_1(LO)$ del InN de anchuras $\sim 15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ que asignamos a un modo *quasi-LO*. En cualquier geometría $x(-,-)\bar{x}$ los modos *LO* están prohibidos pero, como acabamos de ver, la desviación de la geometría nominal puede dar lugar a la aparición de modos prohibidos. Sin embargo, la intensidad de estos modos es muy alta en todas las configuraciones, lo que nos hace descartar a la desviación de la geometría como responsable de la activación de los modos polares prohibidos. Como la excitación utilizada en el experimento está por encima de la banda prohibida del InN, apuntamos hacia la interacción de Fröhlich *prohibida* activada por resonancia de la energía de excitación con alguna transición electrónica del material [95], como se explicó en la Sección 3.1.1. Resultados similares para NWs de InN individuales han sido discutidos recientemente en la literatura [170].

Otra causa de desviación de la reglas de selección Raman a primer orden en NWs frecuentemente reportada en la literatura es el efecto antena o efecto de forma. El efecto de forma suprime la propagación de la luz con polarización perpendicular al eje del NW, como sucede en investigaciones realizadas en NWs de GaN [193]. Los resultados de los espectros registrados en configuraciones $x(y,-)\bar{x}$ demuestran que este efecto no se produce en nuestras muestras, poniendo en evidencia el dominio de la geometría del experimento frente al efecto de antena, estando en buen acuerdo con resultados recogidos en la literatura de estudios de dispersión Raman de NWs individuales de InN puro con diámetros próximos a los de los NWs analizados en nuestro trabajo [170].

6.3. Estudio de la homogeneidad de NWs individuales y los efectos de resonancia

El estudio de conjuntos de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por espectroscopía Raman que se recoge en el Capítulo 4 demostró la existencia de inhomogeneidades en dichos conjuntos. Con el fin de determinar si las inhomogeneidades se encuentran entre distintos NWs o en el interior de

cada NW se caracterizaron por espectroscopía Raman NW individuales procedentes de cada una de las muestras G869, G682, G692 y G710. Las medidas se realizaron utilizando distintas líneas de excitación para luz no polarizada en geometría de retrodispersión. En la Figura 6.6 se presentan como resultados representativos los espectros Raman de dos NWs distintos procedentes una misma muestra (G692) obtenidos con longitudes de onda de excitación de 647 nm y 514.5 nm. Tal y como se observa, no existen diferencias considerables entre los espectros de NWs diferentes de la misma muestra. Los espectros de NWs individuales también se

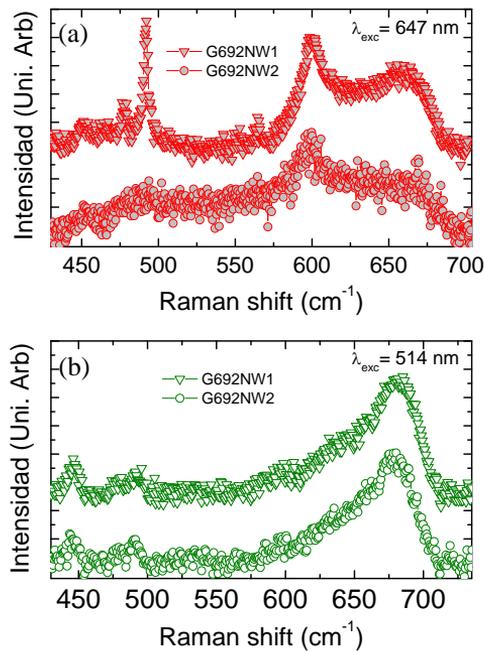


Figura 6.6: Espectros Raman a temperatura ambiente de dos NWs distintos pertenecientes a la misma muestra (G0692) medidos utilizando como líneas de excitación 647 nm (a) y 514.5 nm (b).

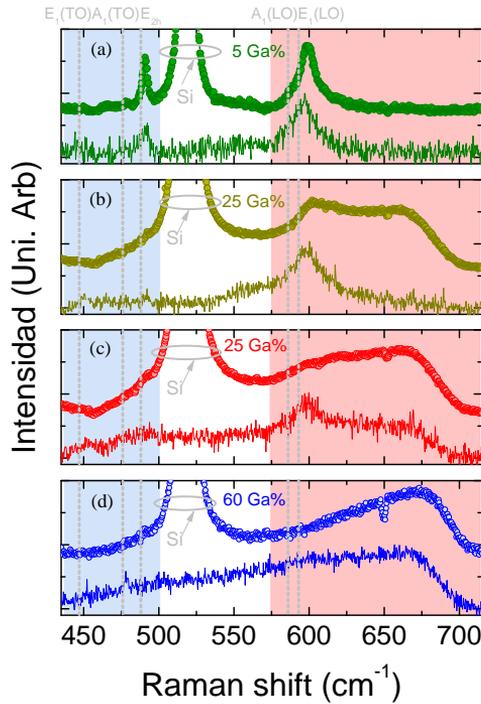


Figura 6.7: Espectros Raman de conjuntos de NWs (círculos) y de NWs individuales (línea continua) de las muestras G869 (a), G692 (b), G682 (c) y G710 (d) registrados a temperatura ambiente con $\lambda_e=647$ nm. Las líneas verticales discontinuas señalan las posiciones de los modos de vibración ópticos del InN.

compararon con los de conjuntos de NWs de la misma muestra obtenidos con la misma λ_e . En las Figuras 6.7 (a) a (d) se representan los resultados obtenidos con $\lambda_e=647$ nm para los conjuntos de NWs, estudiados en el Capítulo 3, y para NWs individuales de todas las muestras. Los espectros se han ordenado de arriba hacia abajo de menor a mayor porcentaje en Ga presente durante el crecimiento. Comparamos las características de los espectros de los conjuntos de NWs y de NWs individuales en las regiones de bajas y altas frecuencias que se muestran sombreadas en azul y rojo, respectivamente. Para los NWs individuales en la región de bajas frecuencias, se resuelven varios picos débiles a frecuencias cercanas a la

del modo E_{2h} que podrían atribuirse a los modos TO, como se vio en la Sección 6.2. En dicha región los conjuntos de NWs muestran un pico asignado al modo E_{2h} claramente definido para la muestra menos rica en Ga, pasando a ser un pequeño hombro del pico del Si, según aumenta la concentración nominal de Ga de las muestras. En la región de altas frecuencias, tanto los espectros de los conjuntos de NWs como de NWs individuales mostraron bandas anchas, atribuidas a los modos *quasi-LO*, de aspecto parecido pese a la diferencia en la geometría de los experimentos. Estas bandas *quasi-LO* se encuentran en el rango de energías que abarca las posibles frecuencias de los modos *LO* para aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ($586\text{-}741\text{ cm}^{-1}$). La presencia de las bandas es un rasgo típico de aleaciones inhomogéneas. Por tanto, los NWs crecidos bajo las mismas condiciones presentan estructura y composición muy parecida entre ellos y las inhomogeneidades observadas en las medidas sobre conjuntos proceden de la estructura interna de cada NW.

Las inhomogeneidades en la composición de aleación ternaria también se evidencian en un estudio de RRS con distintas líneas de excitación, tanto para conjuntos de NWs como para NWs individuales de todas las muestras. Resultados representativos, correspondientes a la muestra G692, se presentan en las Figuras 6.8 (a) y (b). En este caso los espectros de NWs individuales presentan también picos débiles cercanos a la frecuencia del modo E_{2h} asignados a los modos (TO), mientras que en los espectros de los conjuntos de NWs aparece únicamente un pico próximo a pico del Si asignado al modo E_{2h} . Para frecuencias superiores al pico del Si, ambos espectros presentan bandas anchas en el rango de energías que abarca las posibles frecuencias de los modos *quasi-LO* para aleaciones de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. Como se vio anteriormente, las bandas de los espectros de los conjuntos de NWs y de NW individuales medidos con la misma energía de excitación tienen una composición espectral muy parecida.

Estudiando en detalle la composición espectral de las bandas *quasi-LO* de NWs individuales, cada banda puede descomponerse en dos o tres picos Gaussianos dependiendo de la línea de excitación. El pico de frecuencia más baja, etiquetado con el número 1 en la Figura 6.8 (b), está centrado en un intervalo estrecho ($594\text{-}599\text{ cm}^{-1}$) y no depende significativamente de la línea de excitación. La segunda contribución espectral a la banda *quasi-LO*, el pico etiquetado con el número 2, pasa a ser más intenso y se desplaza ligeramente al azul al aumentar la energía de excitación. Ambos

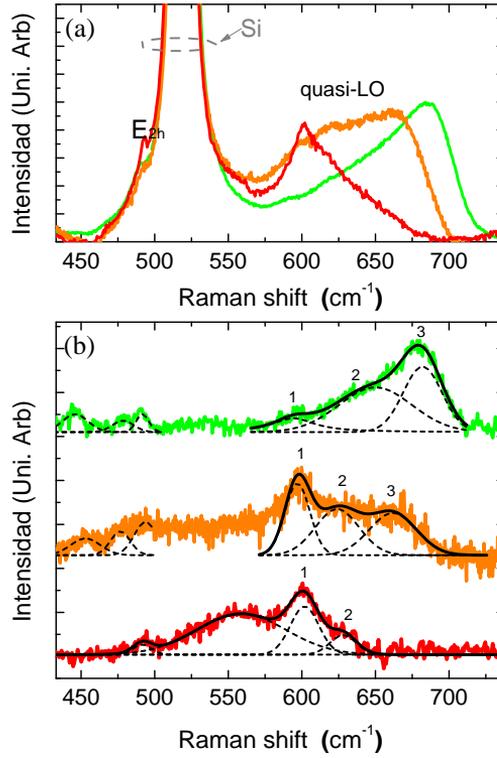


Figura 6.8: Espectros Raman de conjuntos de NWs (a) y NWs individuales (b) correspondientes a la muestra G692 registrados utilizando las longitudes de onda de excitación de 785 nm (línea roja) , 647 nm (línea naranja) y 514 nm (línea verde).

efectos se observan también para el pico 3, el cual sólo se resuelve para las líneas de excitación 514 y 647 nm. Puesto que la atenuación que sufre la luz incidente y la dispersada en el interior del material por el efecto de la absorción, estimado como $(1/(2\alpha(\lambda_e)))$ [1, 196], es despreciable para las dimensiones y composición de los NWs en todo el rango de energías de excitación utilizadas, atribuimos el corrimiento al azul observado a la excitación resonante selectiva de regiones con diferente contenido en Ga dentro de cada NW. Para energías de excitación superiores a 514 nm, el corrimiento al azul cesó, de modo que se refuerza la hipótesis de la

excitación selectiva de regiones con diferente contenido en Ga.

La existencia de regiones de diferente composición en el interior de cada NW ha quedado demostrada en el estudio por RRS. Por otro lado, los estudios de TEM-EDX y XRF de NWs individuales también revelaron la existencia de diferentes composiciones en el interior de cada NW formando una heteroestructura constituida por un núcleo al que apenas se había incorporado Ga rodeado de una corteza bastante rica en Ga.

6.4. Efectos del campo de deformaciones en NWs con estructura núcleo-corteza

Las frecuencias de los fonones de los espectros Raman mostrados en este Capítulo dependerán de la composición de la aleación y de los campos de deformación que pueden presentarse en el interior del NW. Debido a la distribución de la aleación formando una estructura núcleo-corteza se pueden generar campos de deformación en el NW los cuales introducen un corrimiento adicional en las frecuencias de los fonones:

$$\Delta\omega_\lambda = a_\lambda(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_\lambda\epsilon_{zz}, \quad (6.1)$$

donde a_λ y b_λ son los potenciales de deformación de los fonones para el modo λ , y ϵ_{xx} [197], ϵ_{yy} y ϵ_{zz} son las componentes diagonales del tensor de deformaciones, como se vio en la Sección 2.2.2. En los NWs estudiados, el núcleo y la corteza, a pesar de tener una composición substancialmente diferente, deben tener los parámetros de red ajustados, lo cual se infiere de la baja densidad de defectos estructurales en la transición entre el núcleo y la corteza que se observa en imágenes de HRTEM que se muestran en Figura 5.1 (b). Teniendo en cuenta la variación de los parámetros de red con la composición de la aleación, se predice la existencia de campos de tensión en la zona más rica en Ga del NW, es decir en la corteza, y de deformación compresiva en el núcleo más rico en In. El desajuste de la red en la intercara, $\Delta a/a$ y $\Delta c/c$, entre ambas zonas causa deformación biaxial con una dirección libre ($\sigma_{yy}=0$). Aplicando esta condición en la Ecuación (2.6), la componente ϵ_{yy} puede expresarse en términos de las deformaciones a lo largo de las direcciones laterales y de las constantes elásticas del material (C_{11} , C_{12} y C_{13}) como:

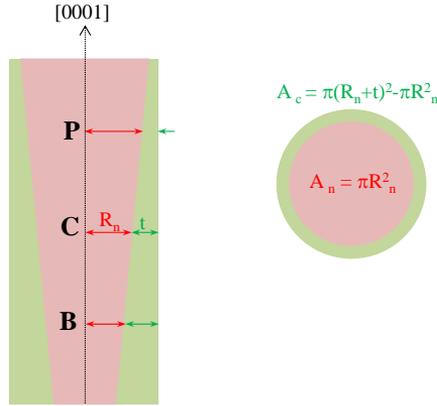


Figura 6.9: Esquema de la estructura núcleo-corteza de los NWs aproximando su forma hexagonal a cilíndrica.

$$\epsilon_{yy} = -\frac{C_{12}\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{zz}}{C_{11}}. \quad (6.2)$$

Para una aleación, se puede asumir que la ley de Vegard es válida para las constantes elásticas. De acuerdo con la Ecuación (6.2), si ϵ_{xx} y ϵ_{zz} son positivas para la corteza rica en Ga, ϵ_{yy} debería ser negativa, obteniéndose signos opuestos para el núcleo. La variación de la frecuencia de un fonón λ puede aproximarse como:

$$\Delta\omega_\lambda \approx b_\lambda\epsilon_{zz}, \quad (6.3)$$

suponiendo que se debe principalmente a la deformación axial, ya que las otras dos componentes se compensan parcialmente, $\epsilon_{zz} \gg \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$.

En la teoría de elasticidad del medio continuo, la expresión de la energía elástica por unidad de longitud, E , puede aproximarse como [198]:

$$E \approx \frac{1}{2}A_n C_{33}^n (\epsilon_{zz}^n)^2 + \frac{1}{2}A_c C_{33}^c (\epsilon_{zz}^c)^2, \quad (6.4)$$

donde A_n y A_c son las áreas de las secciones transversales del núcleo y de la corteza, respectivamente. Como se muestra en la Figura 6.9, aproximamos la estructura de los NWs a un núcleo de forma cilíndrica

y radio R_n , rodeado por una corteza de grosor t . En función de dichos parámetros A_n y A_c puede expresarse como:

$$A_n = \pi R_n^2 \quad (6.5)$$

y

$$A_c = \pi(t^2 + 2R_n t). \quad (6.6)$$

En un NW relajado elásticamente, E debería ser mínima y el parámetro de red c debería variar continuamente en la intercara, de manera que:

$$(1 + \epsilon_{zz}^n)c_n^0 = (1 + \epsilon_{zz}^c)c_c^0, \quad (6.7)$$

donde c_n^0 y c_c^0 son los parámetros de red del núcleo y la corteza, respectivamente, de la aleación relajada. En este caso, las deformaciones de la corteza y el núcleo que minimizan la energía E son:

$$\epsilon_{zz}^c = \frac{1}{1 + \zeta} \left(\frac{c_n^0 - c_c^0}{c_c^0} \right), \quad (6.8)$$

$$\epsilon_{zz}^n = \frac{\zeta}{1 + \zeta} \left(\frac{c_c^0 - c_n^0}{c_n^0} \right), \quad (6.9)$$

donde ζ se define como:

$$\zeta = \frac{A_c}{A_n} \left(\frac{c_c^0}{c_n^0} \right)^2 \frac{C_{33}^n}{C_{33}^c}, \quad (6.10)$$

De las Ecuaciones (6.8), (6.9) y (6.3) puede obtenerse la frecuencia de un fonón λ en el núcleo y en la corteza para un NW con determinados parámetros, R_n , t , C_{Ga}^n y C_{Ga}^c . El potencial de deformación b_λ y las constantes elásticas C_{33} para una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se calculan aplicando la ley de Vegard, utilizando los valores del InN y del GaN de la literatura [98, 197, 199].

Este modelo permite estudiar el papel que juegan los parámetros estructurales t y R_n , así como la composición de ambas regiones, C_{Ga}^n y C_{Ga}^c , en las frecuencias de los fonones del núcleo y de la corteza. Se estudia a continuación la variación en la frecuencia del modo $A_1(LO)$ en el núcleo y en la corteza del NW. Se ha supuesto que, de acuerdo con los resultados

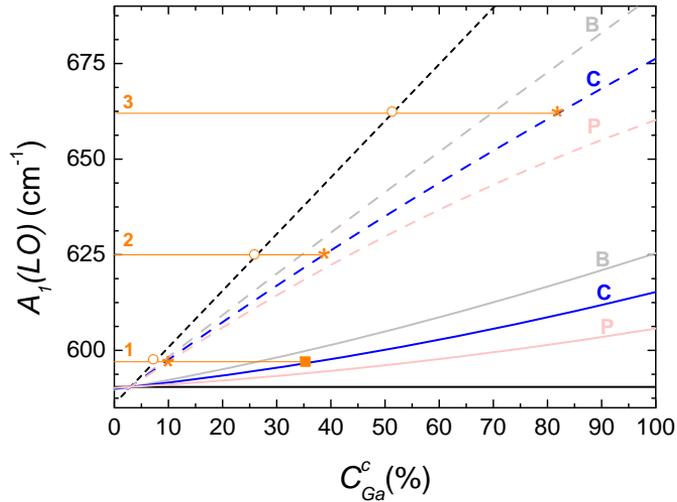


Figura 6.10: Las frecuencias del fonón $A_1(LO)$ de la corteza y el núcleo si ambas regiones están relajadas se han representado en función de C_{Ga}^c con línea negra discontinua y continua, respectivamente. Las frecuencias del fonón $A_1(LO)$ de la corteza y el núcleo si ambas regiones están deformadas en función de C_{Ga}^c aparecen como líneas discontinua y continua, respectivamente, de colores gris, azul y rosa para heteroestructuras con $t/R_n=0.30$ (B), 0.16 (C) y 0.08 (P).

de las investigaciones de NWs individuales de la muestra G692 por TEM-EDX y XRF, recogidos en la Tabla 5.2, la composición del núcleo es constante $C_{Ga}^n=3\%$. Por otro lado, para cada una de las tres secciones B, C y P, la relación t/R_c es distinta, reduciéndose, según los resultados obtenidos por TEM-EDX, desde la base hacia la punta aproximadamente a la mitad: $(t/R_n)_B = 0,3$, $(t/R_n)_C=0.16$ y $(t/R_n)_P=0.08$. Por lo tanto, de la Ecuación (6.3) se obtienen las frecuencias del fonón del núcleo comprimido, $A_1(LO)_n$, y de la corteza tensionada, $A_1(LO)_c$, en función de la composición de la corteza para los tres casos anteriores, representados en la Figura 6.10. También se muestran las frecuencias de los fonones en el caso de que ambas regiones estén relajadas. La tensión a la que está sometida la corteza hace que la frecuencia del fonón esté por debajo de la que se esperaría si no existiese deformación, mientras que para la frecuencia del fonón del núcleo sucede lo contrario. También se observa

que al aumentar el grosor de la corteza se incrementa la frecuencia del fonón de esa región, con el consiguiente efecto contrario sobre la frecuencia del fonón el núcleo.

6.5. Análisis de la composición de nanohilos individuales

En base a este modelo analizamos las frecuencias de los picos 1, 2 y 3 en los que pueden descomponerse las bandas *quasi-LO* de los espectros Raman obtenidos en el estudio RRS de un NW de la muestra G692 que aparecen en la Figura 6.8. En primer lugar, por simplicidad, suponemos que los picos 1, 2 y 3 asignados a modos *quasi-LO* son únicamente $A_1(LO)$. Las frecuencias de los picos Raman 1, 2 y 3 del espectro obtenido con $\lambda_e=647$ nm se han marcado con líneas horizontales de color naranja en la Figura 6.10, su intersección con las frecuencias de los fonones de la corteza si ésta está relajada se destacan con circunferencias de color naranja, para la intersección con las frecuencias de los fonones de la corteza deformada se utilizan asteriscos de color naranja y cuadrados de este mismo color en la intersección con frecuencias del núcleo comprimido.

En primer lugar, analizamos el pico etiquetado como 1, centrado en una frecuencia de 597 cm^{-1} . Si suponemos que esta frecuencia es la del fonón del núcleo, la corteza que lo comprime tendría una composición tal que $C_{Ga}^c \sim 35\%$, como puede observarse en la Figura 6.10. Sin embargo, si esa frecuencia perteneciese a un fonón de la corteza tensionada entonces $C_{Ga}^c \sim 9\%$. Puesto que las λ_e utilizadas en el RRS quedan lejos de la energía de la banda prohibida para aleaciones con $x \sim 9\%$ y $\sim 35\%$, la intensidad del pico 1 debería ser proporcional al volumen excitado. Dado que el pico 1 se observa para todas las energías de excitación, es posible concluir que procedería del núcleo comprimido por una corteza con $C_{Ga}^c \sim 35\%$. En segundo lugar, se observa que la frecuencia del pico 2 con centro en 625 cm^{-1} , es únicamente compatible con frecuencias de la corteza, perteneciendo a una corteza tal que $C_{Ga}^c = 40\%$, sólo un 5% por encima de la obtenida a partir del pico 1, lo que sugiere que los fonones de los picos 1 y 2 proceden del núcleo y la corteza. Por último, la frecuencia del pico 3, a 662 cm^{-1} , correspondería también a un fonón de la corteza de composición tal que $C_{Ga}^c \sim 80\%$.

Técnica	$C_{\text{Ga}}^c(\%) _B$	$C_{\text{Ga}}^c(\%) _C$	$C_{\text{Ga}}^c(\%) _P$
RRS	35/70	40/80	45/100
TEM-EDX	40	35	15
XRF	25	20	10

Tabla 6.1: En la tabla se recoge el contenido en Ga de la corteza de un NW de la muestra G692 estimado a partir de las frecuencias de los picos Raman 2 (625 cm^{-1}) y 3 (662 cm^{-1}), separadas por /, del espectro tomado con $\lambda_e = 647 \text{ nm}$ en las secciones B, C y P y las composiciones en dichas secciones obtenidas por TEM-EDX y XRF.

Análogamente al análisis de las frecuencias para una proporción núcleo-corteza como la presente en la sección C, es posible repetir el análisis para las secciones B y P del NW. Los resultados se recogen en la Tabla 6.1 junto con los que se presentaron en capítulos anteriores obtenidos por las técnicas analíticas con resolución espacial nanométrica, con el fin de que la comparación de las tres técnicas proporcione una mayor comprensión de la estructura interna de los NWs. Las composiciones que se obtuvieron del análisis de TEM-EDX presentado en el Capítulo 5 están en buen acuerdo con las deducidas del pico 2 para la sección C, pero difieren de las obtenidas para la sección P. La frecuencia del pico 3 corresponde a valores de $C_{\text{Ga}}^c = 70$ y 80% , muy por encima de los obtenidos por el resto de técnicas en cualquier sección pero coinciden con los resultados del barrido axial realizado por TEM-EDX recogido Figura 5.13, donde se evidencia la existencia de una zona muy rica en Ga, $C_{\text{Ga}}^c = 75 \%$, situada justo en la base del NW, que decae en el primer 5% de la L del NW. Cabe mencionar que estos valores son un promedio de la composición de una región de la que desconocemos su estructura interna ya que no disponemos de barridos radiales tan próximos a la base. Así pues, la variación abrupta de x en el primer 5% de L podría deberse a que en esa zona la relación t/R_n esté bastante por encima de $(t/R_n)_B$. Se han realizado los cálculos para una sección del NW muy próxima a la base en la que $t \sim 0.9R_n$, en ese caso si la frecuencia del pico 3 perteneciera a la corteza deformada, la concentración estimada sería $C_{\text{Ga}}^c \sim 60 \%$. Para una sección como la anterior se estima la composición promedio del volumen que se examina en un punto del barrido axial de TEM-EDX, éste estaría en torno al 30% , compatible con los resultados que se mostraron en la Figura 5.9. Otra posibilidad, es que las altas concentraciones próximas

a la base del NW que revela el barrido axial de TEM-EDX se deban a que en esa región todavía no se ha formado la heteroestructura que estamos suponiendo, sino que exista una única región muy rica en Ga totalmente relajada, la frecuencia del pico 3 pertenecería al fonón de esa región que se traduce en una composición tal que $x=50\%$, valor también compatible con el barrido axial por TEM-EDX. Por último, destacar que las composiciones $C_{Ga}^c \sim 15\%$ de Ga de la punta obtenidas por TEM-EDX son compatibles con un fonón de la corteza a la altura de P de frecuencia 600 cm^{-1} muy próximas a las del pico 1, por lo que no es posible descartar una ligera contribución de dicho fonón al pico 1.

6.6. Discusión

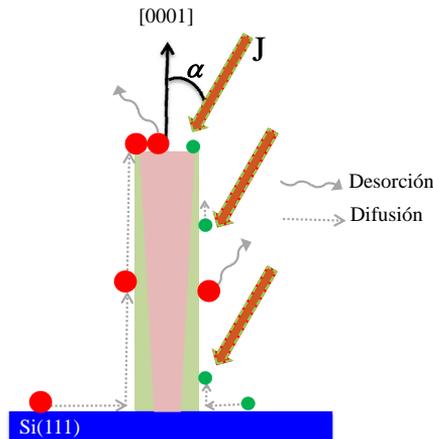


Figura 6.11: Escenario propuesto en el que tiene lugar el crecimiento de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por MBE en ausencia de catalizadores. J es el flujo de átomos de In y Ga procedentes de las celdas de efusión que inciden con un ángulo sobre la normal al sustrato, en el sistema en el que se crecieron las muestras estudiadas $\alpha=30^\circ$. Los átomos de In y Ga se han representado con círculos rojos y verdes, respectivamente.

Los resultados del estudio por RRS de NW individuales están en muy buen acuerdo con los resultados de TEM-EDX y XRF obtenidos tras seguir un cuidadoso análisis de la resolución espacial y la sensibilidad

química, siendo consistentes con la existencia de una estructura núcleo-corteza y una disminución del grosor de la corteza desde la base hacia la punta en cada NW de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.

En base a dichos resultados tratamos de discernir el papel que juegan los principales mecanismos que intervienen en el crecimiento de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ por MBE sin catalizadores, siendo éstos los siguientes: la incidencia directa, la difusión y la desorción, tanto para los átomos de In como para los de Ga. En la Figura 6.11 se ha representado el posible escenario en el que tiene lugar el crecimiento de los NWs que se han estudiado en este trabajo y que se describe a continuación. Mientras que la relación del flujo de incidencia directa (J) sobre la superficie de la punta y las laterales del NW está determinado por la geometría de la cámara de crecimiento de MBE[200], los coeficientes de adhesión y de difusión en diferentes planos del cristal son muy sensibles a la temperatura de crecimiento [201]. La temperatura del sustrato de los NWs estudiados en este trabajo está muy por debajo de la temperatura mínima para el crecimiento inducido por difusión de NWs de GaN auto-organizados sobre Si (620°C). Por lo tanto, los átomos de Ga deberían tener una difusión muy limitada sobre el sustrato y sobre todas la facetas de los NWs durante el proceso de crecimiento, mientras que para los átomos de In puede asumirse una difusión importante. Teniendo en cuenta lo anterior, el crecimiento vertical de los NWs se produce a partir de los átomos de In y Ga que inciden directamente sobre la superficie de la punta del NW y los átomos de In que difunden hacia la punta del NW. Para celdas de efusión montadas a 30° con respecto a la dirección perpendicular al sustrato, el flujo de metal promedio (J) sobre la superficie superior del NW es entre 5 y 6 veces mayor que el que alcanza la paredes laterales [200]. Sin embargo, como se recoge en las Tabla 5.3 y 6.1 existe una diferencia significativa entre el contenido de Ga relativo medido en la mayoría del volumen del NW y el metal suministrado, pudiendo interpretarse como prueba del papel dominante de la difusión de In en el crecimiento de los NWs. Las diferencias en la difusión y en la desorción para los átomos de Ga y de In también pueden explicar la formación espontánea de una corteza más rica en Ga que el núcleo. Después de incidir sobre las paredes del NW, los átomos de In pueden difundirse hacia la punta del NW o sufrir desorción, mientras que los átomos de Ga se espera que se incorporen allí mismo, ya que la difusión y la desorción estarían prácticamente suprimidas. Por

tanto, los NWs deberían crecer lateralmente a un ritmo mucho más bajo debido a la acumulación de átomos de Ga.

7 Medidas eléctricas en nanohilos de InN

La capa bidimensional de acumulación de electrones que envuelve los NWs de InN tiene un papel crucial en la aplicación de NWs de InN como nanodispositivos electrónicos, ya que el nivel de Fermi en la superficie se encuentra en la banda de conducción [111, 125, 202]. Para poder explotar el potencial de los NWs de InN es necesario conocer sus propiedades físicas en profundidad. Aunque se ha hecho un progreso sustancial en la caracterización eléctrica de NWs, hasta ahora sus propiedades eléctricas sólo se han caracterizado bajo la influencia de la resistencia de los contactos. El objetivo del trabajo que se presenta en este Capítulo caracterizar las propiedades eléctricas de NWs de InN a baja T en configuraciones de 2 y 4 puntas, esta última evitar la influencia de los contactos. Lograr contactos eléctricos sobre NWs de longitudes $\sim \mu\text{m}$ en dichas configuraciones es un reto, ya que la optimización de los parámetros de la EBL no es trivial.

Es este Capítulo se presentan los resultados de las distintas fases de la preparación de las muestras y de las medidas de transporte en NWs de InN individuales. En primer lugar, en la Sección 7.1, se describen los NWs de InN objeto de estudio. A continuación, la Sección 7.2, engloba todos los pasos necesarios para la realización de los contactos, tanto a nivel nanométrico como de los contactos macroscópicos. Por último, en la Sección 7.3, se describe la realización de las medidas eléctricas y se recogen los resultados obtenidos.

7.1. Descripción de los NWs

Los NWs de InN se crecieron por PA-MBE en el sistema descrito en la Sección 2.5 sobre un sustrato de Si (111) en ausencia de catalizador. El sustrato antes de introducirlo en la cámara de crecimiento se limpia en un baño ultrasónico de acetona e isopropanol durante 2 minutos. Una vez en la cámara se calienta el sustrato a $\sim 850^\circ\text{C}$ para eliminar el

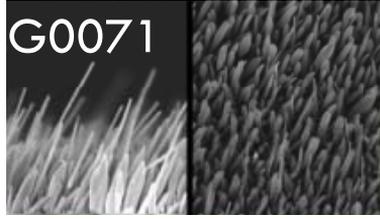


Figura 7.1: Imágenes de SEM de la muestra de NWs de InN obtenidos por PA-MBE.

óxido nativo. La superficie del sustrato es monitorizada *in-situ* por un RHEED. Para verificar que la superficie está libre de oxígeno se utilizó una reconstrucción 7×7 de la superficie del Si. El crecimiento tuvo lugar en atmósfera rica de N (flujo de nitrógeno $F_N = 2$ sccm y potencia de la fuente de plasma $P_N = 500$ W) con un flujo de In de $BEP = 3.0 \times 10^{-8}$ (mbar), que corresponde a un ritmo de crecimiento de estequiometría en torno a 12.5 nm/min. El tiempo de crecimiento fue de 300 min a una $T_s = 450^\circ\text{C}$. Bajo estas condiciones se obtuvieron NWs de longitudes comprendidas entre 500 y 1500 NWs y radios entre 20 y 100 nm, en la Figura 7.1 se muestra imágenes de SEM de la muestra.

7.2. Preparación de las muestras

Para realizar medidas eléctricas en un NW aislado en el sistema descrito en el apartado anterior es necesario establecer una conexión eléctrica entre el NW y los instrumentos de medida. Lograr una conexión eléctrica entre el mundo nano y el macro no es trivial. Es necesario realizar contactos nanométricos directamente sobre el NW; para ello en este trabajo se utilizó EBL. Los contactos nanométricos se conectan a estructuras micrométricas conductoras realizadas por OL que hacían de puente entre el mundo nano y el macro. A continuación se describe en detalle los pasos que se siguieron en la fabricación de los dispositivos que permitieron llevar a cabo las medidas eléctricas de NWs individuales en función de la temperatura.

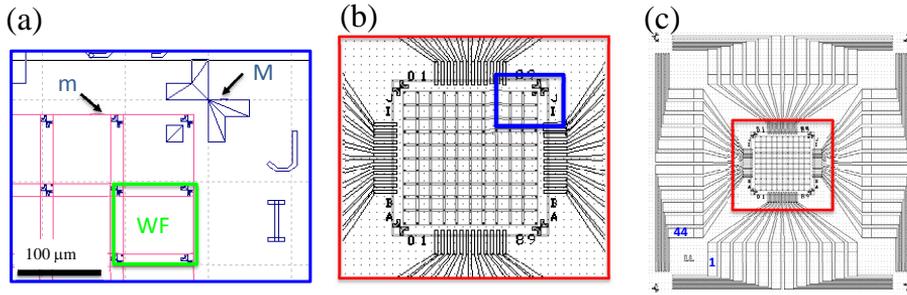


Figura 7.2: (a) Esquema del patrón de referencia necesario para localizar NWs aislados. Con *m* y *M* se etiquetan los marcadores de tamaño pequeño y grande, respectivamente, necesarios para llevar a cabo el proceso de posicionamiento de los NWs. Recuadrado en verde se destaca un campo de exposición, etiquetado como WF. (b) Esquema de la cuadrícula compuesta por casillas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en la que se recuadra la zona mostrada en (a). (c) Esquema completo del patrón que se transfiere al sustrato por OL, los rectángulos que llegan hasta la zona más externa del patrón son las patillas de conexión desde las que se iniciarán los contactos macro, éstas se numeran de 1 a 44 en sentido antihorario.

7.2.1. Elección y preparación del sustrato

Los NWs que se caracterizaron en este trabajo crecen formando conjuntos de NWs, ver Figura 7.1, por tanto, para realizar medidas eléctricas en un NW en configuraciones de 2 y 4 puntas, es necesario aislar el NW del resto y colocarlo sobre un sustrato aislante, para que el sustrato no interfiera en la caracterización eléctrica. El sustrato que utilizamos en este trabajo es Si-*p* oxidado térmicamente y pulido (*p*-Si (001)/ SiO₂). El tamaño del sustrato está limitado por el espacio disponible en el chip para albergarlo, en nuestro caso las medidas del sustrato se tuvieron que ajustar a un área de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Sobre éste se fabrica un patrón que debe servir como referencia para localizar los NWs con precisión nanométrica. La estructura del patrón viene dictada por las condiciones de trabajo bajo las que se realizarán los contactos nanométricos en el sistema eLiNE, presentado en la Sección 3.18. El patrón debe constar, fundamentalmente, de marcadores de dos tamaños, como los etiquetados con "m" (pequeños) y "M" (grandes) en la Figura 7.2 (a), y también de una cuadrícula formada por estructuras de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, como la que

se muestra en la Figura 7.2(b), esta exigencia se debe a que para lograr los contactos nanométricos sobre los NWs la exposición en la EBL en el sistema LiNE se realiza en determinadas condiciones de trabajo (sin movimiento de la plataforma) en las que el campo de visión del SEM es de un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Dichas áreas se denominan campos de exposición (WF), en inglés “write-fields”, como se etiqueta en la Figura 7.2 (a), a partir de ahora por simplicidad nos referiremos a ellas con esta notación. El patrón que utilizamos en este trabajo consiste en una cuadrícula central de diez casillas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, como se puede ver en las Figura 7.2 (a) y (b), etiquetadas unívocamente combinando las letras de la A a J y números del 0 al 9 situados alrededor de la cuadrícula. Los patrones también tienen que servir como conexión eléctrica entre los NWs y el portamuestras del sistema de caracterización eléctrica, por ello deben contener zonas de dimensiones adecuadas desde la que partirán los contactos eléctricos para la conexión con el chip. En nuestras muestras se diseñaron estructuras continuas que parten de la cuadrícula central y se extienden, a medida que aumentan su tamaño, hasta la zona más externa del sustrato, terminando en rectángulos que reciben el nombre de patillas de conexión, éstas se muestran en la Figura 7.2 (c) etiquetadas con números del 1 al 44. Las dimensiones de las estructuras que contiene el diseño del patrón descrito son compatibles con la OL, por tanto, se utiliza dicha técnica para su obtención. Para la metalización se utilizó Ti/Au.

7.2.2. Transferencia de NWs sobre el sustrato

La transferencia de NWs sobre el sustrato se realiza tocando la muestra con el borde de una toallita de sala limpia, como se explicó en el Capítulo 5, los NWs se despegan del sustrato donde se crecieron y se pegan a la toallita. La zona de la toallita que estuvo en contacto con la muestra se pone en contacto con el área sobre la que se quieren esparcir los NWs, algunos NWs se quedan fijos en el sustrato mediante fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son suficientemente fuertes como para que en el proceso de spin-coating, con una rotación de 2000 rpm para esparcir la resina previamente a la realización de la nanolitografía por EBL, mantengan fijas sus posiciones.

7.2.3. Contactos eléctricos sobre NWs individuales por EBL

Una vez dispersados los NWs el siguiente paso consiste en contactar NWs individuales al patrón microscópico del sustrato. El tamaño de los NWs hace necesario que las dimensiones y el posicionamiento de los contactos sobre un único NW se controlen con resolución espacial nanométrica. Un sistema en el que se consigue dicho control es el sistema de litografía por haz de electrones eLINE de Raith empleado en este trabajo, descrito en la Sección 3.4.1. A continuación se explica el procesado de los contactos sobre un NW.

Alineado o definición del sistema de coordenadas

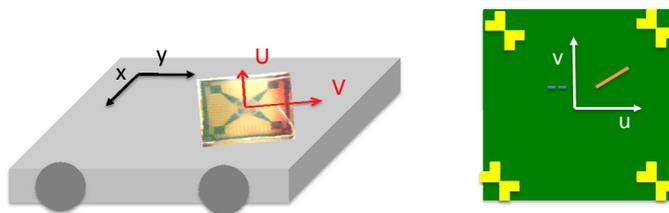


Figura 7.3: Para la localización exacta de un NW se utilizan los siguientes sistemas de referencia: sistemas de referencia (x,y) de la plataforma donde se coloca la muestra, el sistema (U,V) asignado al patrón de referencia transferido por OL, y el sistema (u,v) ligado al WF.

En EBL la exposición al haz de electrones de las regiones de la resina deseadas se controla a través del software del sistema introduciendo las coordenadas de dichas regiones. Por tanto, es de crucial importancia que las coordenadas que le damos al sistema coincidan con las posiciones de las zonas que queremos exponer, lograr esto con precisión nanométrica en el eLiNE requiere llevar a cabo los pasos que se explican a continuación. El protocolo que se sigue para localizar los NWs con precisión y reproducibilidad se basa en la transformación de coordenadas de distintos sistemas bidimensionales, como los que se esquematizan en la Figura 7.3. El sistema (x,y) es el de la plataforma sobre la que se coloca la muestra, la muestra tendrá cierta orientación respecto a la plataforma, el sistema

(U,V) es el de la muestra, las estructuras del patrón realizado por litografía óptica tendrán cierta orientación respecto a la muestra, y por último, el sistema (u,v) es el del WF, el NW tendrá cierta orientación respecto a éste último. La alineación se realiza alineando, en primer lugar, los sistema (x,y) y (U,V), para ello se utilizarán los marcadores que etiquetamos como M y la función del software "Adjust U,V,W", por simplicidad no entraremos en detalle en cómo se utiliza la función "Adjust U,V,W", para mayor comprensión se recomienda consultar el manual de Raith para el eLiNE. A continuación se alineará el sistema del WF, para esta última alineación se utilizan los marcadores m. La plataforma se debe mantener fija mientras el software toma una imagen de SEM de un área del tamaño de los marcadores "m" centrada donde espera encontrar el centro de los mismos, esto se hace en tres marcadores "m" distintos (los de las dos esquinas superiores y el de la inferior izquierda). Cada vez que el software muestra la imagen de SEM nosotros le indicamos cuál es la posición exacta del centro del marcador. La diferencia entre las posiciones esperada y real la utiliza el software para calcular la transformación del sistema de coordenadas, este paso se repite varias veces hasta que la posición esperada y la real son prácticamente iguales; cuando esto se consigue el sistema está alineado.

Localización de NWs

El siguiente paso consiste en obtener las coordenadas (u,v) de los extremos de los NWs, es lo que se conoce como localización de los NWs. El software del eLiNE permite adquirir imágenes de SEM de los 100 WF del patrón del sustrato de manera automática. En cada barrido de un WF se genera, además de la imagen SEM, un archivo que contiene la información de la alineación previamente realizada. El software utilizado para el diseño de los patrones (GDSII) combina la información de ambos archivos mostrando la imagen SEM registrada en la que cada a cada pixel le corresponden las coordenadas que se asignaron al alinear el sistema. Se revisa cada WF en busca de NWs de longitud $\geq 1\mu\text{m}$, cuanto más largo sea el NW más sencillo es contactarlo, los NWs que sean suficientemente largos se localizan anotando las coordenadas (u,v) de sus extremos y el WF al que pertenecen.

Diseño del patrón de EBL

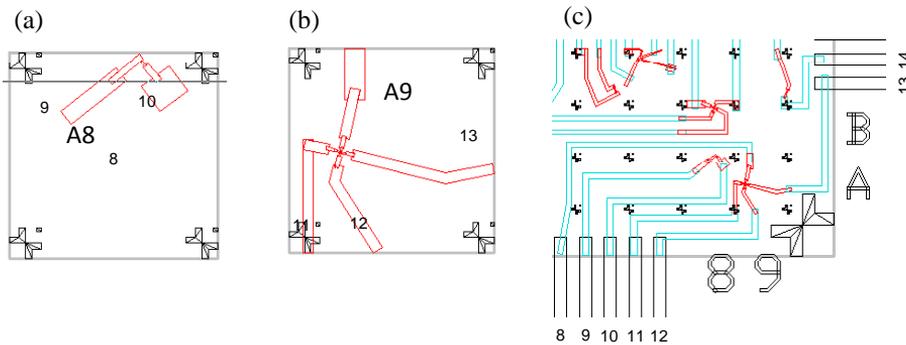


Figura 7.4: El esquema trazado en rojo es el diseño realizado con GDSII para el contactado por EBL de NWs individuales de InN en configuraciones de 2 y 4 puntas, (a) y (b), respectivamente. (c) En azul se muestra la prolongación de los contactos sobre los NWs hasta la patillas (8-14) que se utilizan para los contactos macro.

Una vez localizados NWs largos se realiza el diseño de los contactos nanométricos, para ello se utiliza el software GDSII. El programa permite visualizar el patrón que se transfirió al sustrato por litografía óptica y dibujar sobre éste los NWs en las posiciones exactas en las que se encuentran en el sustrato, sobre el NW se diseñan los contactos más pequeños, a continuación de éstos otros de mayor tamaño, ejemplos del diseño que se hizo para contactar dos NWs en configuraciones de 2 y 4 puntas se muestran en las Figuras 7.4 (a) y (b), respectivamente. El siguiente paso en el diseño es aumentar el tamaño de los contactos y prolongarlos, este paso corresponde a las líneas azules del diseño de la Figura 7.4 (c), hasta las zonas del patrón hecho por litografía óptica, desde las que saldrán los contactos macro y patillas de unión (bond pads).

Desposición de la resina

El patrón de los contactos diseñado para conectar cada NW con el patrón hecho por litografía óptica se transfiere sobre la muestra por EBL. El primer paso del proceso consiste en depositar por *spin-coating* sobre el sustrato que contiene los NWs una resina sensible al haz de electrones.

El *spin-coating* consiste en depositar determinado volumen de una resina sobre un sustrato que se encuentra adherido a una plataforma giratoria e inmediatamente después de la deposición de la resina activar el sistema que hace girar el sustrato a las rpm deseadas, de este modo la resina se expande por acción de la fuerza centrífuga.

Exposición y revelado

La transferencia del patrón deseado en el eLine dependerá del ajuste óptimo de parámetros como: el tipo de resina, el grosor de la misma sobre la superficie del sustrato, el ajuste de la exposición (dosis de electrones) en función de las características de la resina, el líquido revelador y tiempo de revelado. Mientras que para el patrón transferido por OL dichos parámetros estaban bien ajustados, para la EBL fue necesario hacer varias pruebas hasta conseguir los parámetros con los que se obtiene el patrón deseado reproduciblemente.

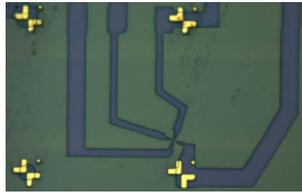


Figura 7.5: Imagen de un patrón transferido por EBL tomada con un microscopio óptico.

En EBL los parámetros de exposición debe optimizarse para cada proceso. El tamaño del menor componente del patrón dependerá principalmente del tamaño del haz de electrones enfocado sobre la resina, a su vez éste depende del voltaje de aceleración, la distancia de trabajo y la apertura. El efecto de proximidad debido a la dispersión de los electrones en el sustrato debe tenerse en cuenta cuando las estructuras que quieran transferirse estén próximas entre ellas ($\leq 1\mu\text{m}$). Un voltaje de aceleración más alto disminuye el tamaño del haz de electrones, típicamente, pero aumenta el efecto de proximidad. Una distancia de trabajo más alta típicamente aumenta el tamaño del haz y la profundidad del borde. Esto

es importante cuando la posición de la exposición y la posición dónde se ajusta el haz no es la misma. La dosis de exposición es específica para el tipo de resina y su grosor una vez extendida sobre el sustrato, el líquido revelador y el tiempo de revelado y escala aproximadamente con la inversa del voltaje de aceleración. El tamaño del paso del barrido debe elegirse como un quinto del tamaño de la estructura de menor tamaño que quiere transferirse. Para la exposición la corriente del haz debe ajustarse cambiando la apertura de modo que la velocidad del haz es en torno a 3-5 mm/s. Para determinar las dosis de de exposición se hicieron pruebas de patrones muy similares a los que se querían transferir en realidad, exponiéndolos a diferentes dosis variándolas en pasos de entre un 5 y un 10 % cubriendo un rango de dos órdenes de magnitud. La mejor dosis es aquella para la que la resina de las áreas expuestas se retira perfectamente tras el revelado y el tamaño de las estructuras del patrón transferido son sólo un poco mayores (20-50 nm) que el diseñado. Para revelar el patrón se sumerge la muestra en el líquido revelador que ataca la zona de la resina expuesta al haz de electrones. El resultado para uno de los diseños realizados se muestra en la Figura 7.5.

Pulverización catódica por iones de Ar

Antes de la metalización se procede al ataque con un plasma de iones de Ar de las zonas de los contactos. Este tratamiento es necesario porque sobre la superficie de los NWs de InN se ha demostrado que existe una capa nativa de óxido [54] que aumenta la resistencia de contacto [203]. Es crítico lograr un ajuste de los parámetros de trabajo para que la pulverización catódica permita retirar por completo la capa de óxido sin dañar la superficie del NW. Este tratamiento se realiza en condiciones de ultra alto vacío en un sistema UNIVEX 350 de Leybold, el diseño de la cámara de vacío del sistema junto con las dimensiones de las hendiduras de los contactos hacen que la optimización de los parámetros no sea trivial, este problema se trata en detalle el trabajo recogido en [203].

Metalización

La metalización se realiza en el mismo sistema que se lleva a cabo la pulverización con iones de Ar e inmediatamente después de ésta. Para

lograr contactos óhmicos, en primer lugar, se deposita una capa de Ti (10nm) que sirve como adhesivo entre la superficie del NW y el electrodo de Au que se deposita a continuación. La evaporación se lleva a cabo a presiones en torno a 10^{-6} mbar, condición establecida para evitar la oxidación del metal durante su deposición en caso de que no se utilicen metales nobles, especialmente el Al, ya que la oxidación del metal daría lugar a una alta resistividad de los contactos. El grosor de la capa de Au debería estar entre 60 y 150 nm, de lo contrario el metal sobre el NW no contacta con los caminos conductivos del patrón del circuito impreso por litografía óptica. Para ello se requiere un grosor de la resina ~ 450 nm. Estos valores se determinaron en estudios previos realizados en el mismo grupo [203], en los que también se comprobó el comportamiento óhmico de los contactos.

No todos los NWs esparcidos pueden contactarse en configuración de 4 puntas, debido a que el grosor mínimo de líneas reproducible por EBL está en torno a 100 nm, que la distancia entre los contactos debe ser como mínimo de 100 nm y se requieren 100×2 para la incertidumbre del posicionamiento, es necesario que la longitud del NW sea de al menos $1 \mu\text{m}$.

Eliminación del exceso de metal

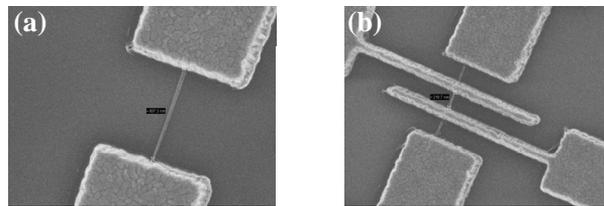


Figura 7.6: Contactos de Ti/Au sobre un NW de InN en geometría de 2 y 4 puntas, (a) y (b), respectivamente.

Tras la metalización la muestra queda cubierta totalmente, el último paso del proceso consiste sumergir la muestra en acetona para retirar la

capa metálica de las zonas que no se han expuesto al haz de electrones, conocido como lift-off. El tamaño de los contactos estará en torno a 100 nm, para los NWs más gruesos la curvatura de éstos complica el lift-off y se utiliza una jeringuilla para limpiar a presión la superficie de la muestra. Tras el lift-off se comprueba en un microscopio óptico y en un SEM que los contactos tengan el tamaño deseado. En las Figuras 7.6 (a) y (b) se muestran los contactos sobre dos NWs de InN con 2 puntas y 4 puntas, respectivamente.

7.2.4. Contactos macroscópicos

Por último, para poder realizar medidas eléctricas en función de la temperatura se conecta el circuito microscópico realizado por litografía óptica al chip que se introducirá en el sistema de media. Este paso se realiza en un sistema como el que se muestra en la Figura 7.7 (a). Se utilizó hilo de Al de unas 40 μm , se presiona el hilo sobre la patilla del chip conveniente y se lleva el hilo sobre la patilla de unión del sustrato que se quiere contactar con una fuerza determinada, este contacto requiere más destreza y precaución que el primero. Se utilizan ultrasonidos para aumentar la adherencia del hilo. El resultado se muestra en la Figura 7.7 (b), en la foto sólo se pudo captar uno de los contactos macro.

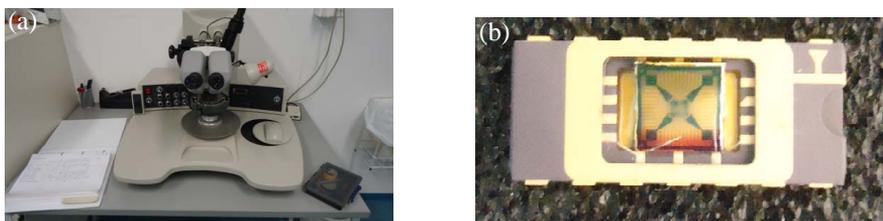


Figura 7.7: (a) Sistema en el que se realizan los contactos macroscópicos que van desde las patillas del diseño de litografía óptica a las patas del chip. (b) Muestra colocada el chip lista para ser introducida en el sistema de medida.

7.3. Medidas eléctricas

Un problema grave que hubo que resolver antes de abordar la fase de medidas fue la destrucción de los NWs contactados listos para ser medidos. Se detectaron acciones cuyo efecto sobre las muestras daba lugar, la mayoría de las veces, a la destrucción de NWs como por ejemplo: la realización de los contactos macroscópicos, el movimiento de sillas de ruedas, activar el interruptor para bajar las persianas en la habitación en la que se realizó el experimento, etc.

7.3.1. Prevención en las medidas eléctricas en nanohilos individuales

Sin tener controladas las causas exactas de la destrucción de los NWs tomamos medidas preventivas de las posibles causas. En primer lugar consideramos fundamental llevar a cabo medidas de protección de descarga electrostática (EDP), del inglés “electrostatic discharge protection”, tanto las personas como los instrumentos pueden estar cargados y por tanto inducir picos de potencial susceptibles de destruir la muestra. Así pues, en la fase de realización de los contactos y de caracterización eléctrica de los NWs las personas que trabajamos en el experimento y los instrumentos que se utilizaron se conectaron a tierra. Para ello se utilizaron zapatos y brazaletes conductores y alfombras conductoras, todos ellos conectados a tierra. También se utilizó como método para neutralizar la carga estática de la muestra un ionizador de aire que emite iones positivos y negativos, si la muestra está cargada puede neutralizarse por atracción de cargas de signo opuesto. La tensión de equilibrio del ionizador de aire que utilizamos es de ± 5 V. Para asegurarnos de que cuando la muestra se conecta al sistema de medida no hay picos de voltaje, se eliminaron todos los loops en los cables del sistema y todos los instrumentos se conectaron al mismo conector de tierra. Por supuesto, se evitó activar la corriente eléctrica de las persianas y la luz de la habitación, así como utilizar sillas de ruedas. Se comprobó que todas estas medidas no eran garantía de que los NWs conectados sobrevivieran al experimento y se adoptó la siguiente medida. Los NWs se protegieron con filtros electrónicos. La manera más sencilla de conseguir esto es conectar cada conexión del NW con condensadores a tierra. En este caso era suficiente utilizar condensadores de 10 nF, ya

que casi todas las señales de frecuencia ≤ 100 kHz quedan filtradas. Un esquema de la caja que contenía el sistema de filtrado se muestra en la Figura 7.8. Con esta caja, cualquier conexión externa queda eléctricamente desacoplada utilizando optoacopladores y además se reduce por un divisor de voltaje. El NW también está protegido de señales de alta frecuencia por filtros Pi. La corriente se determina por la caída de voltaje en una resistencia de referencia, similar a la caída de potencial que hay en el NW. Las conexiones de salida no necesitan filtrado ya que los opto-acopladores permiten sólo propagación de señal en una dirección.

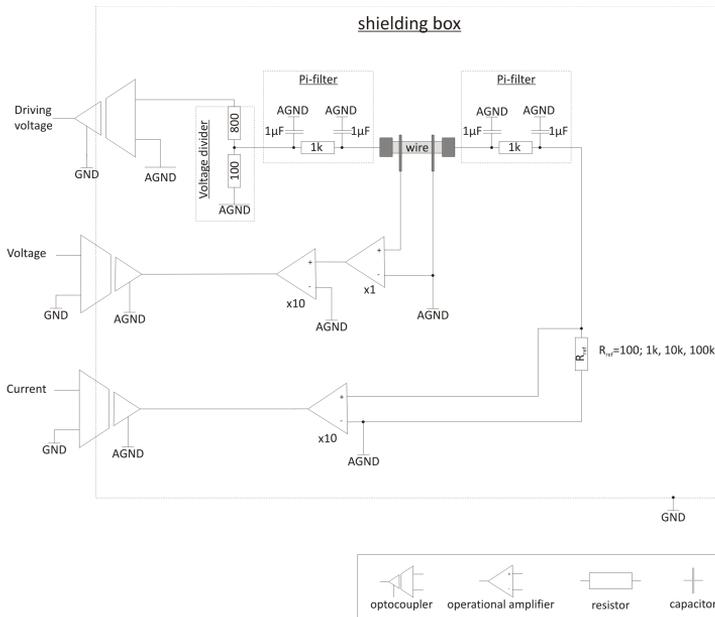


Figura 7.8: Diseño del sistema de filtrado.

7.3.2. Resultados y discusión

Una vez salvadas las dificultades experimentales que impedían llevar a cabo las medidas eléctricas en función de la temperatura en el sistema mostrado en la Sección 3.5.1. Se logró medir 3 NWs en configuración de dos puntas, las resistencias medidas normalizadas, (R/L) , se muestran en

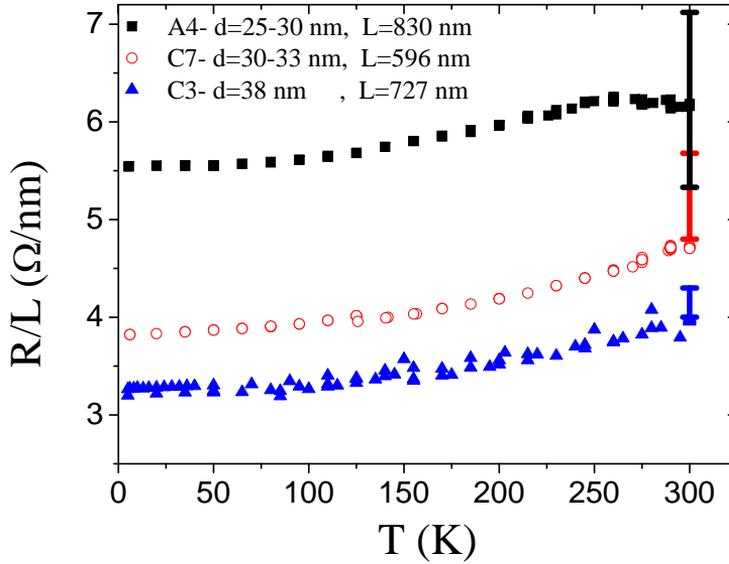


Figura 7.9: Resistencia normalizada (R/L) en función de la temperatura medida en configuración de 2 puntas. Las barras a $\sim 300\text{K}$ indican el rango de (R/L) a T ambiente para cada NW calculado.

la Figura 7.9. También se calculó a partir de la longitud y el diámetro de la sección en la base las resistencias normalizadas de los 3 hilos a temperatura ambiente, tomando como incertidumbre el tamaño del diámetro, aplicando la Ecuación (2.15) con $\rho_{3D} = 1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ y $\rho_{2D} = 820 \Omega$ obtenidas en un trabajo previo [54], los resultados se recogen en la Tabla 7.1 y se muestran en la Figura 7.9 como barras de error. Comparando las resistencias medidas con el rango de resistencias calculadas a T ambiente, se observa que las resistencias medidas de los NWs C7 y C3 NWs están en el límite más bajo del rango calculado y que la de NW A4 está en el medio de dicho rango. Por lo tanto, puede concluirse, que las resistencias de contacto eran bajas.

Al disminuir la temperatura se observa una disminución de la resistencia al para todas las muestras. El cambio de la resistencia en valores absolutos

NW	L (nm)	r (nm)	R_{2D} (k Ω)	R_{3D} (k Ω)	(R/L) Ω/nm
A4	830	25-30	18.6-12.9	8.7-7.2	7.1-5.6
C7	596	30-33	9.3-7.7	5.2-4.7	5.6-4.9
C3	727	836-38	7.8-7.0	5.2-5.0	4.3-4.0

Tabla 7.1: En la columna tercera y cuarta se recogen los resultados del cálculo de la resistencias de superficie, R_{2D} , y del material masivo, R_{3D} , respectivamente, calculados a partir de la Ecuación (2.15). En la última el resultado obtenido para la resistencia normalizada. Los resultados separados por - corresponden a los valores obtenidos para los diámetros que se recogen en la segunda columna separados también por -, respectivamente.

es de 400-600 Ω . La resistencia del camino conductivo al NW debería ser menor de 50 Ω . Por lo tanto, este comportamiento de tipo metal puede atribuirse al NW bajo la suposición de un cambio en la resistencia de contacto despreciable. En la Figura 7.9 puede verse que la resistencia normalizada cambió en todos los NWs de manera similar. El cambio absoluto es de unos 0.7-0.9 Ω/nm y el cambio relativo entre un 11 y un 19 %. Para un análisis en mayor profundidad de estos resultados, se necesitaría información de la concentración de portadores de núcleo y de la corteza, así como la confirmación de que la influencia del cambio en la resistencia de contacto sea despreciable.

8 Conclusiones

El grueso del trabajo de esta tesis se ha centrado en el estudio de la morfología, las propiedades ópticas y estructurales de NWs de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ crecidos directamente sobre Si(111) por PA-MBE.

Se ha realizado un estudio exhaustivo de los efectos de las condiciones de crecimiento en las propiedades de conjuntos de NWs. Del estudio por SEM se concluye que las mejores morfologías, es decir, aquellas muestras en las que se obtuvieron conjuntos de NWs con forma de prisma hexagonal, se logran siempre para $T_s \leq 450^\circ\text{C}$, temperatura a la que se obtienen NWs de InN de buena calidad en el sistema de crecimiento empleado. A temperaturas superiores las facetas de los NWs están peor definidas, dejando de ser NWs para $T_s \geq 510^\circ\text{C}$. Al elevar la T_s el diámetro y la longitud de los NWs aumenta, mientras que la densidad disminuye. De la caracterización por espectroscopía Raman se concluye que en todas las muestras existen al menos tres regiones de distinta composición: una región muy rica en Ga ($x \sim 4\%$), otra rica en In ($x \sim 60\%$) y una de composición intermedia ($x \sim 20$). La XRD confirma las regiones rica In y de composición. Mientras que en el estudio de la PL sólo se detecta emisión de la región rica en In. La variación de T_s tiene un efecto leve en las concentraciones de Ga de las tres regiones identificadas. Por otro lado, el efecto de la variación de la $[\text{Ga}]$ muestra que el aumento de $[\text{Ga}]$ da lugar un una disminución del diámetro de los NWs, y a un leve aumento de la longitud. No obstante, para $[\text{Ga}]=60\%$ se observa una distribución bimodal de tamaños de las nanoestructuras al mismo tiempo que un empeoramiento muy significativo de su morfología. Con objeto de mejorar la morfología para las muestras crecidas con $[\text{Ga}]=60\%$ se elevó la T_s , logrando la supresión de la bimodalidad y la disminución del tamaño de las nanoestructuras, sin una mejora significativa de la morfología. Los resultados de la espectroscopía Raman, XRD y PL, mostraron la existencia de las tres regiones de distinta composición observadas en el estudio en función de la T_s , concluyendo que el aumento del $[\text{Ga}]$ de lugar en general al aumento de x de las tres regiones, siendo éste más acusado

en las regiones más ricas en Ga. En la muestra crecida con $[Ga]=60\%$ a mayor T_s sólo se observó la región rica en G. Así pues, la progresiva incorporación de Ga en NWs ricos en In conlleva muestras inhomogéneas, en las que existen 3 regiones de distinta composición.

Las inhomogeneidades composicionales que resultaron del estudio de los conjuntos de NWs motivaron el estudio de la distribución espacial en NWs individuales. Para ello se utilizaron dos técnicas con resolución espacial nanométrica, como son el TEM-EDX, la XRF con radiación de sincrotrón y la espectroscopía Raman resonante. Las dos primeras técnicas revelaron que la estructura interna de un NW consiste en un núcleo muy rico en In que ocupa la mayor parte del volumen del NW envuelto por una corteza más rica en Ga. El radio del núcleo, R_n , disminuye desde la base a la punta, al mismo tiempo que aumenta el grosor de corteza, t . El contenido de Ga de la corteza a la altura de la base se encuentra por encima de la concentración de Ga suministrada en el proceso de crecimiento, disminuyendo gradualmente hacia la punta, mientras que la concentración del núcleo es prácticamente constante en todo el volumen. Así pues, se concluyó que las inhomogeneidades observadas en el estudio de los conjuntos de NWs proceden del interior de cada NW. Los estudios de dispersión Raman realizados en NWs aislados permiten estudiar las reglas de selección Raman en NWs únicos de $L \sim 550$ nm y diámetros ~ 100 nm, crecidos en condiciones muy ricas de In ($[Ga]=7\%$). Se observó que los modos de vibración se desvían de los predichos por las reglas de selección Raman, observándose en materiales masivos con estructura WZ. Las causas de la aparente desviación residen, por un lado, en el tamaño de la apertura numérica del objetivo del microscopio y, por otro, en la reflexión total interna que causa un efecto de guiado de ondas en el interior del NW y que no permite controlar la geometría de la dispersión. Otros mecanismos, como el efecto antena no fueron observados en la desviación de las reglas de selección. La comparación de espectros Raman de NW únicos con los de los conjuntos de NWs de la misma muestra, determina que la estructura interna y la composición de distintos NWs individuales crecidos bajo las mismas condiciones son muy parecidas y revela la existencia de regiones de diferente composición en el interior de cada NW, como ya determinaron los estudios de TEM-EDX y XRF. Las composiciones de las muestras obtenidas por estas dos últimas técnicas son compatibles con las que se deducen del RRS suponiendo una relajación

elástica del campo de deformaciones que aparece entre el núcleo y la corteza de los NWs.

La parte final del trabajo se dedica al estudio del transporte electrónico en NWs individuales de InN en función de la temperatura en configuración de 2 puntas. Por comparación con medidas de resistencia de NWs de InN a T ambiente se concluye que las resistencias de contacto son bajas. Al disminuir la temperatura se observó una disminución de la resistencia. Este comportamiento de tipo metal se atribuye a NW bajo la suposición de un cambio en la resistencia de contacto con la temperatura despreciable.

Summary and conclusions

This section includes the summary of the main results and conclusions reached in the PhD thesis entitled: “Composition, internal structure and electronic transport of single $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ and InN NWs”.

The tunability of the direct bandgap of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys from the UV to the IR [4] by changing x from 0 to 1 is the basis for potential applications such as white LEDs [5], LDs [6] or solar cells [8]. However, compositional inhomogeneities and phase segregation, due not only to the lack of substrates with lattice parameter and thermal expansion coefficient matching the InN and GaN ones, but also to the low dissociation temperature of In compared to that of Ga , hamper the growth of high quality films across the entire range of compositions. In order to overcome these problems theoretical and experimental studies pointed to the growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs. With this aim, different growth techniques have been employed [26, 28, 31, 32, 34, 42, 55–57, 165, 204]. Molecular beam epitaxy could be a suitable technique for growing $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs across the entire compositional range, even for high indium contents, as it allows a relatively low growth temperature as compared to metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) for example. This has been pointed out as a key factor for overcoming the alloy miscibility gap [42]. There are a few reports on MBE-grown $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs which show, however, poorer columnar morphology than their binary counterparts [55–57]. Most of the publications to date report on structures where $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ is grown either on top of [32–34, 38] or inserted into GaN NWs [35–39]. Controlling the alloy concentration is also difficult, especially for a high In content.

The first objective of this thesis was the morphological, structural, and optical characterization of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs obtained by catalyst-free PA-MBE on Si substrates at growth conditions almost unexplored up to date: low T_s (400–500°C) and In supply or nominal In concentration, $[\text{In}]$, higher than 40%.

High quality InN NWs grown by MBE [58, 59] contributed to a better comprehension of the InN NWs fundamental properties, such as high type-

n conductivity, despite not being intentionally doped, and the existence of an electron accumulation layer in the polar and non polar surfaces [54, 58–62]. However, a better comprehension of their electrical properties is necessary to exploit their potential applications in electronic nano-devices. So far, FET, 2 and 4 point probe configurations have been employed for electrical characterization at room temperature, but studies as temperature function only have been carried out under the influence on the contact resistances.

Our second objective was the study of the electronic transport in single InN NWs in four point probe geometry as a function of temperature from 0 to 300 K.

Study of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs ensembles grown by MBE

The effect of the growth conditions (substrate temperature and nominal metal concentrations) on the structure and composition of ensembles of InGaN NWs has been investigated. First of all, the effect of changing T_s on three sets of samples grown under a constant nominal Ga supply was monitored by SEM, XRD, Raman scattering, and photoluminescence measurements. Representative results of the morphological properties characterized by SEM are shown in Figure 1. Samples grown at $T_s \leq 450^\circ\text{C}$, temperature at which good quality InN NWs were obtained in the same growth system, showed NWs with hexagonal prism morphology. As the T_s rises, the morphology worsens, loosing the NW morphology at the highest T_s explored in each set. Thus, samples grown at highest T_s were excluded for further characterization. It was also observed that an increase in the T_s gives rise to an increase on the diameter and length of the NWs, at the same time that the NWs density diminishes.

The effect of T_s on the composition of the samples was studied by Raman spectroscopy, XRD, and PL. Representative results are showed in Figure 2. Raman measurements revealed the existence of three compositional regions in all the samples, a low Ga content region with $x \sim 4\%$, another one Ga-rich with $x \sim 60\%$, and a third intermediate with $x \sim 20\%$. The phonon modes of these three regions appear as distinctive peaks $q\text{-(LO)}_L$, $q\text{-(LO)}_H$ and $q\text{-(LO)}_I$ in the Raman spectra. In order to complete the investigation resonant Raman measurements were performed by changing the excitation wavelength. These revealed that, for the

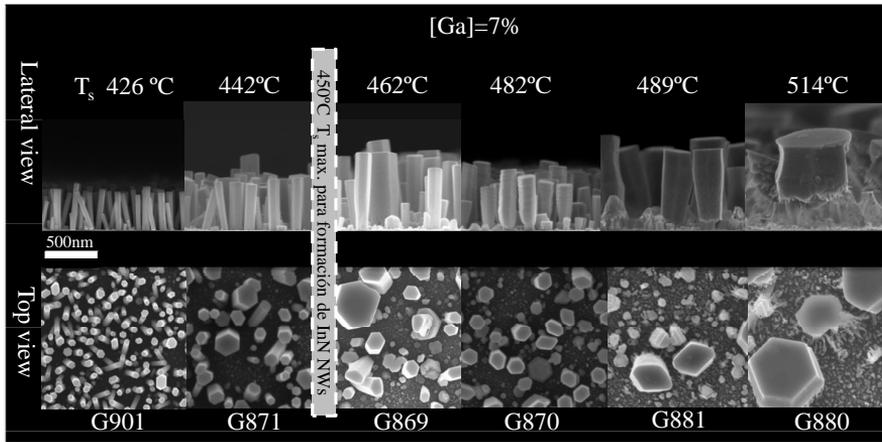


Figure 1: SEM images of the lateral and top views of the set of samples grown with $[Ga]=7\%$, arranged from the lower to the higher T_s from the left to the right hand side, respectively.

Ga-richest region, x varies between 55 and 65 %, and the intermediate compositions ranges from 15 to 35 %.

The XRD showed two compositional regions (XRD1 and XRD2) with x values close to the low Ga and intermediate regions probed by Raman. Finally, in the PL study at low temperature only one emission peak in the IR region was present in all the spectra. The compositions estimated from this peak were in accordance with the values obtained by Raman and XRD for the region with the lowest Ga concentration. However, PL emission from Ga richer regions was not measured. This could be explained as a consequence of the band alignment of GaN and InN, both electrons and holes should tend to be localized at In-rich regions which leads to an increased emission from these regions in detriment of that from lower In-content regions. Therefore, PL is not an appropriate technique to determine the composition of an inhomogeneous alloy. Increasing T_s favors the incorporation of In at the Ga poorest region, having the opposite effect on the Ga richest regions.

The effect of the Ga supply variation was investigated on samples grown at same T_s , $\sim 450^\circ\text{C}$, but doubling the $[Ga]$, with $[Ga]=7\%$, 13% , 27%

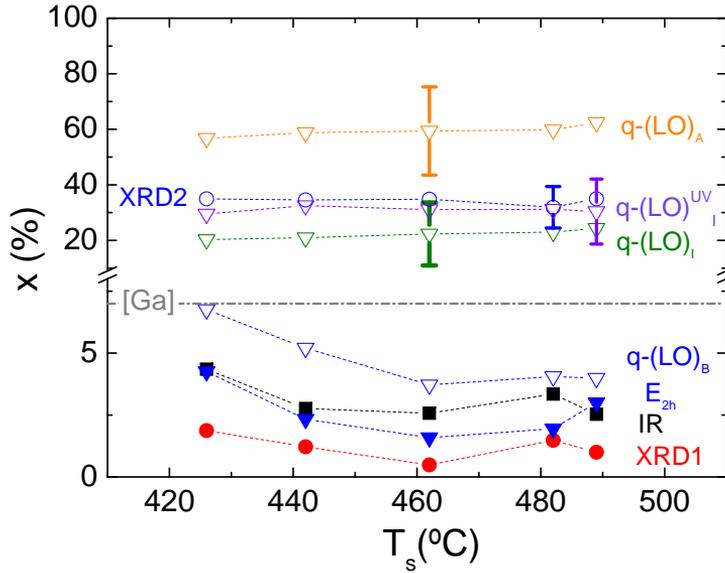


Figure 2: Ga compositions obtained from Raman spectroscopy, XRD and PL for the set of samples grown with $[Ga]=7\%$ as T_s function. The grey dashed line corresponds to $[Ga]$. In order to distinguish the Raman results obtained with $\lambda_e=514$ nm, composition obtained from Raman with $\lambda_e=364$ nm is labeled as $q-(LO)^{UV}$. For clarity, the average error for x higher than $[Ga]$ has been represented as error bars in only one sample. The errors for x lower than $[Ga]$ obtained from XRD1, IR, E_{2h} y $q-(LO)_B$ are 2%, 6%, 5% y 7%, respectively.

and 60%. The samples grown with $[Ga]$ lower than 30% showed NWs with hexagonal prism morphology, as shown in Figure 3. An increase in $[Ga]$ gave rise to a decrease in the diameter of the NWs, and to a slight increase in their average length. When $[Ga]$ was increased up to 60%, a bimodal size distribution together with a worsening in the morphology of the NWs were observed. Keeping the Ga supply at 60% T_s was increased up to 566°C, diminished the size of the NWs.

The effect of $[Ga]$ on the composition was also studied by Raman spectroscopy, XRD and PL. Representative results are presented in Figure 4. Raman characterization showed again the three aforementioned compositional regions. The intermediate and the In richest regions also appeared as distinctive peaks in XRD spectra. All the PL spectra showed

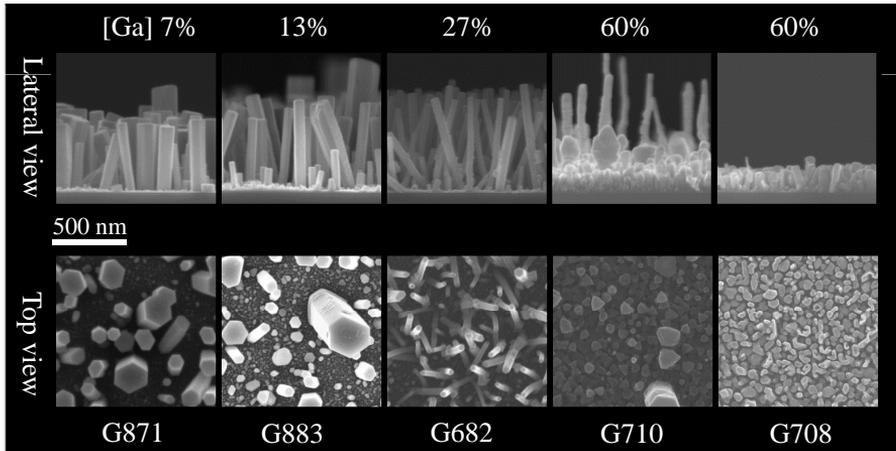


Figure 3: SEM images of the lateral and top views of the set of samples, arranged from the lower to the higher [Ga] from the left to the right hand side, respectively. Samples G871 to G710 were grown $T_s \sim 450^\circ\text{C}$, while G708 at $T_s = 566^\circ\text{C}$.

an emission peak in the IR region ascribed to Ga poorest region. Only samples with [Ga]=27% and 60% showed a broad emission band peaking at the VIS which origin is ascribed to the Ga richer regions. This is the main difference with the results of the study of the composition as T_s function. Finally, completely different results were obtained for the sample grown with [Ga] = 60% at $T_s = 566^\circ\text{C}$. The three techniques pointed to an almost pure GaN composition. The increase of Ga supply at constant $T_s \sim 450^\circ\text{C}$ favors the Ga incorporation in the three compositional regions probed.

Study of single $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs with spatial resolution on the nanoscale

The compositional inhomogeneities detected in the NW ensembles could be due either to the existence of NWs with different compositions or to inhomogeneities in the alloy content within single NWs. In order to shed more light on the origin of the composition inhomogeneities in the $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs ensembles, several single NWs from samples grown

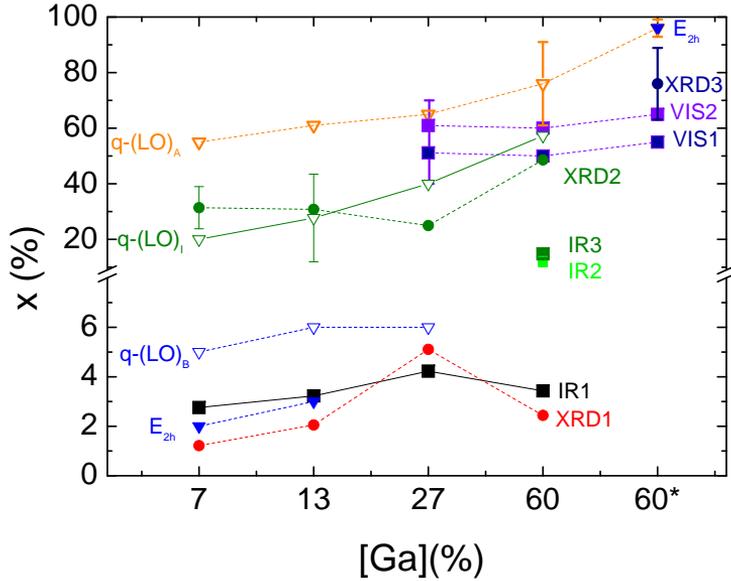


Figure 4: Ga compositions obtained from Raman spectroscopy, XRD and PL from the samples G871 ([Ga]=7 %), G883 ([Ga]=13 %), G682 ([Ga]=27 %), G710 ([Ga]=60 %) and G708 ([Ga]=60* %). For clarity, the average error for x higher than 10 % has been represented as error bars in only one sample. Error bar of XRD2 has been omitted since it covers almost the whole compositional range.

for the three different Ga relative supplies 7 %, 27 % and 60 %, were investigated by means of two analytical techniques with spatial resolution on the nanoscale, TEM-EDX and XRF with synchrotron radiation. For the analysis of single NWs, they were scraped off the substrate and dispersed onto a different substrate. Several tens of single NWs were isolated and investigated by both techniques.

The HRTEM-EDX measurements were carried out in a FEI Tecnai G² system with a Schottky field emission gun operated at 200kV. The samples holder was tilted by 30° with respect to the electron beam to optimize the fluorescence detection. Different dwell times were tested in order to find an optimum value (4 s per point) which avoided beam damage while still providing reasonable counting statistics. The spatial resolution is given by the 3 nm diameter of the electron beam. The commercial software of

the instrument provided Cliff-Lorimer k -factors for quantitative chemical analysis. In order to study the internal structure of single NWs TEM-EDX

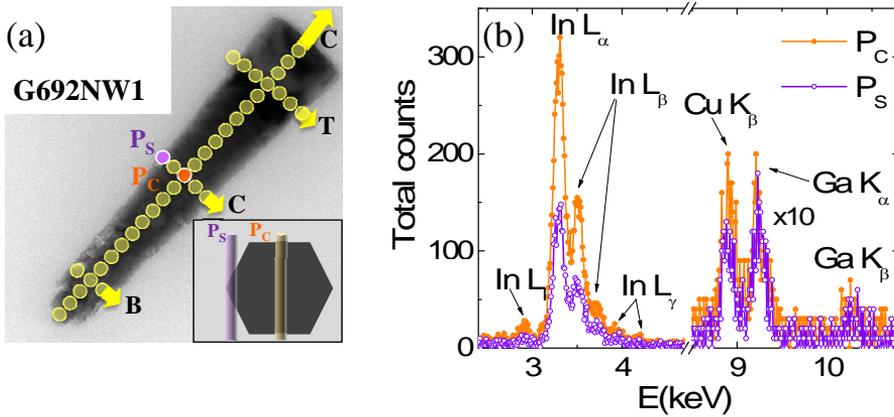


Figure 5: (a) TEM micrograph of a single NWS from sample G692. Axial and radial HRTEM-EDX line-scan performed on the NW are depicted and labeled A (axial), B (bottom), C (center) and T (top). The volume probed at P_C and P_S are depicted in the inset. (b) Comparison of the fluorescence spectra corresponding to two different points P_C (inner core) and P_S (outer shell). Besides de In L and Ga K fluorescence lines from the NWs, Cu K lines from the TEM grid are also observed.

line scans were performed along the NW growth direction so-called axial direction, A, and the transversal or radial direction at three different heights of the NW, close to the base, B, at the center, C, and almost at the top, T. Representative HRTEM-EDX intensity profiles obtained in the C radial and axial line-scans of the single NW from sample G692, grown under a nominal Ga concentration of 27%, depicted in Figure 5 (a) are shown in Figures 6 (a) and (b), respectively. Each point of the line-scan accounts for the integrated intensity of either the Ga K_α or the In L_α fluorescence lines. The absolute spatial reference is lost when the single NWs, which are dispersed with random orientation on the holey carbon film, are tilted with respect to the positions of the fluorescence detector. Quantitative values for the alloy composition in the NW were obtained using the Cliff-Lorimer method [189] with the k -factors provided by the commercial software of the instrument. This method relies on the thin sample approximation which, can be safely assumed for these NWs.

The use of this approximation is also justified by the good correlation (not shown here) between the radial profiles of the HRTEM-EDX intensity of binary GaN and InN single NWs and their corresponding cross-section. Nevertheless, extra attention is paid to the case of radial line-scans, where the chemical composition changes simultaneously with the sample thickness [205]. Fluorescence spectra measured from two different points in the NW core and shell regions, like those depicted in Figure 5 (b), show a lower intensity of the In L_α fluorescence line at the shell than at the core, while the intensity of the Ga K_α line remains almost constant. A statistically meaningful number of radial line-scans have been recorded and analyzed for NWs with a random geometrical disposition with respect to the detector. The compositions obtained are consistent and independent

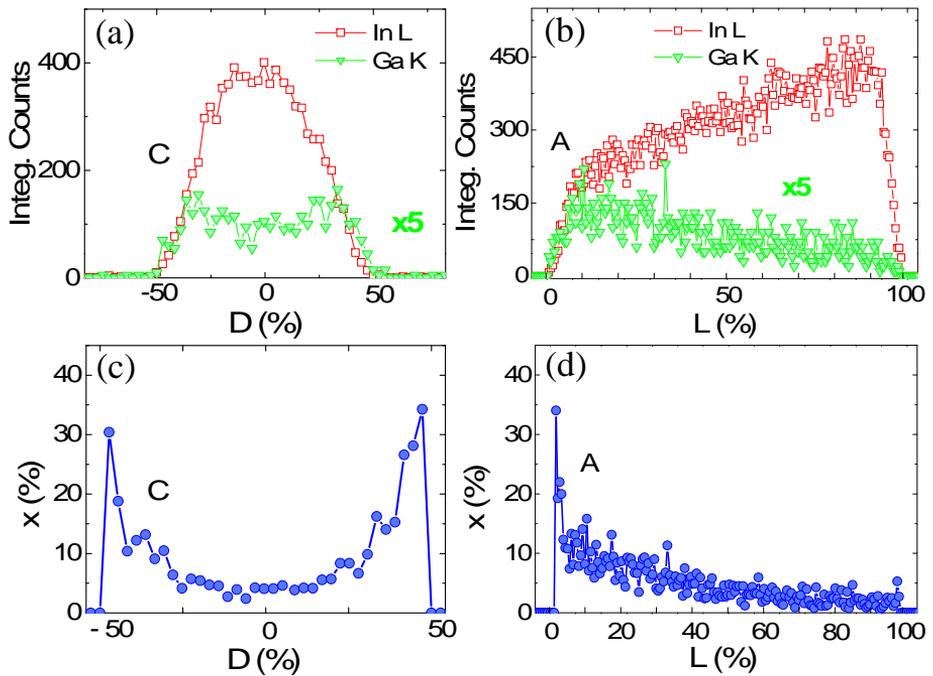


Figure 6: (a) and (b) Integrated fluorescence intensity of the Ga K_α and In L_α lines along A and C as depicted in the TEM micrograph (see Figure 5, respectively). (c) and (d) Ga content deduced from the HRTEM-EDX line-scans along A and C, respectively.

of the NW orientation, proving that the existence of a radial gradient of compositions is not an artifact caused by a non-uniform aspect ratio with respect to the detector.

Figure 6 (c) shows the radial variation of the Ga content at the center of the NW. The concentration of Ga is approximately constant in the core and then increases continuously towards the lateral surfaces of the NW in the region we have denominated as the shell. The fact that most of the radial profiles are symmetric rules out other effects related to the HRTEM–EDX collection geometry. The axial line-scan depicted in Figure 6 (d) shows a non-linear decrease of Ga concentration from the bottom to the top of the NW. The relative uncertainty of the elemental concentrations is now dominated by the counting statistics, as shown in Figure 5 (b), and reaches a maximum value of 35 % in the points closer to the lateral surfaces of the NWs, due to the reduction of the probed volume.

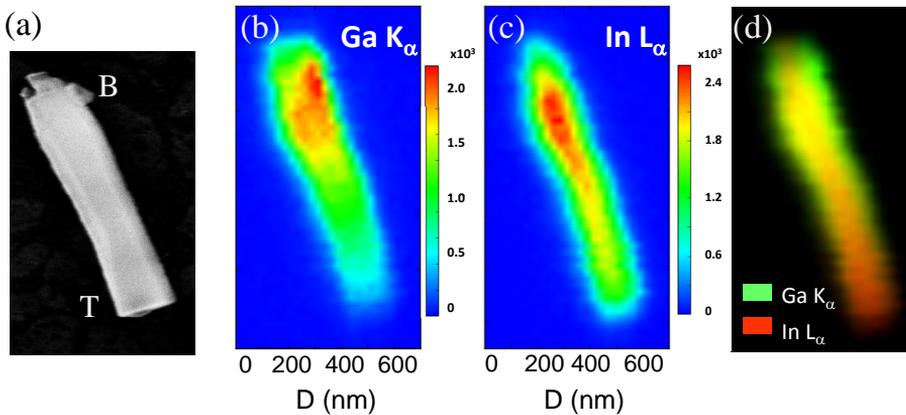


Figure 7: (a) SEM micrograph of a $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ single NW from sample G692 (b) Ga K_α and (c) In L_α fluorescence intensity maps of a $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ single NW from sample G692. The color scale indicates the XRF intensity in photon counts. (d) Superimposed fluorescence intensity maps of In L_α (red) and Ga K_α (green).

The elemental composition of individual NWs has been examined by XRF measurements. The high photon flux of the two-undulator-based nanoprobe provides superior elemental sensitivity in the hard X-ray regime

and high spatial resolution capable of resolving single NWs [186, 191]. Figures 7 (b) and (c) show the fluorescence intensity maps of the K_α line of Ga and the L_α line of In for a representative single $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NW from sample G692. The superposition of both elemental intensity maps (see Figure 7 (d)) shows a higher signal from Ga at the bottom than at the top of the NW (the top and bottom ends of the NW were previously identified in the SEM image of Figure 7 (a)). Furthermore, there are variations in the relative intensity of In and Ga along the NW radius. The central part, or core, seems to be richer in In than the outer layers, or shell, suggesting the spontaneous formation of a core-shell structure. Although the oversampling of the XRF scan allows partial definition of the shell region, its thickness cannot be resolved due to the spatial resolution of the technique. Besides the depth resolution, which is determined by the incident X-ray photon energy, the spatial resolution in these XRF measurements is governed by the spot size of the incident beam and the diffusion length of the carriers. Therefore, the resulting spatial resolution should be larger than the spot size.

Quantitative information of the elemental concentration along the NWs was extracted from the XRF maps assuming that the integrated intensity can be estimated assuming that under the experimental conditions employed, the NWs fulfill the thin sample approximation [160] :

$$I_i \approx I_0 k_i C_i d, \quad (1)$$

where I_i is the intensity of each elemental fluorescence line, I_0 intensity of the incoming beam, k_i accounts for the fluorescence yield, solid angle and detection efficiency and C_i its concentration. Figures 8 (a) and (b) show the Ga concentration in different positions along the axis and the diameter at the central height of the NW, respectively. The axial line-scan shows that Ga accumulates at the bottom of the NW, whereas the lowest Ga composition is located at the top of the NW. The radial line-scan also shows a gradient in Ga intensity and suggests a higher Ga concentration close to the NW lateral surfaces than in the inner core. The same radial alloy distribution has been observed when the In K line was employed for the quantification. The error of these numerical values is of the order of 5 % due to the propagation of errors mostly coming from the tabulated parameters of Equation (1).

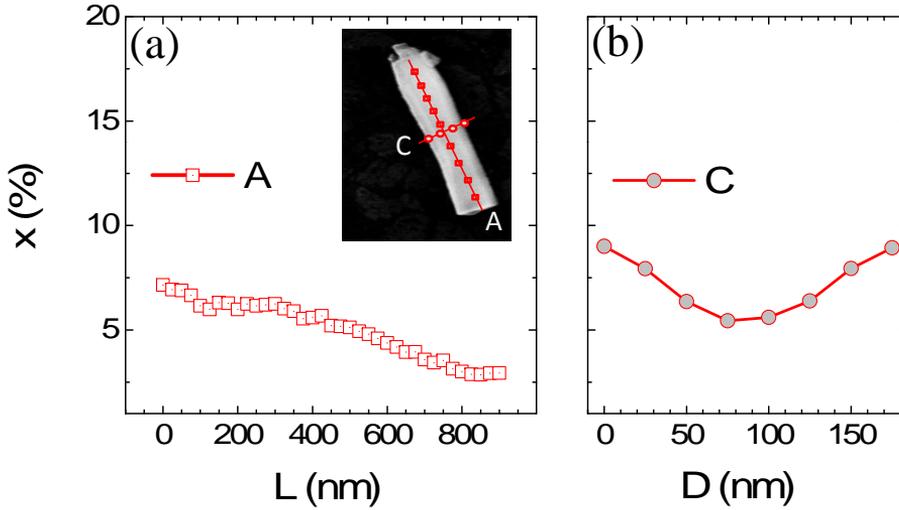


Figure 8: (a) and (b) Ga content along A (the axis of the NW) and C (the center cross-section of the NW), respectively, as depicted in the SEM image.

Both techniques have evidenced a gradient in the radial alloy distribution with a core-shell structure which should be taken into account in the quantitative interpretation of the experimental profiles. As a first approximation, a cylindrical NW with a sharp transition in the alloy composition between the core and the shell can be assumed. The cross-section of such a model NW is depicted in Figure 9 (a), where a core of radius R_c and Ga content C_{Ga}^c , is surrounded by a shell of thickness t and relative Ga concentration C_{Ga}^s . The shadowed area represents the volume probed by the electron (or X-ray) beam in the HRTEM-EDX or (XRF) line-scan when it is positioned at a distance y from the NW center. In the thin sample approximation, the intensity of the fluorescence lines for each element are proportional to its concentrations and to the sample thickness, as shown in Equation (1). For EDX line-scans, the finite size of the electron beam can be neglected and each elemental fluorescence line should be given by:

$$I_i(y) \propto C_i^c \cdot \sqrt{(R_n + t)^2 - y^2} \quad \text{para } R_n \leq y < R_n + t, \quad (2)$$

$$I_i(y) \propto C_i^n \cdot \sqrt{R_n^2 - y^2} + C_i^c \cdot \left(\sqrt{(R_n + t)^2 - y^2} - \sqrt{R_n^2 - y^2} \right) \quad \forall y \leq R_n, \quad (3)$$

donde $i = \text{In, Ga}$. The relative Ga concentration along the diameter of the sharp core-shell NW, calculated as

$$(x)(y) = \frac{I_{\text{Ga}}(y)}{I_{\text{Ga}}(y) + I_{\text{In}}(y)}, \quad (4)$$

should then be compared with the experimental profiles obtained by HRTEM-EDX.

Figure 9 (c) displays the best fitting curves for the experimental results for B, C and T cross-sections of a representative single NW. A very good agreement is observed for lines C and T, while profile B is less accurate. This could be due to the existence of more than two phases in the bottom part of the NW [190]. Thus the sharp core-shell NW model can be a reasonable first approximation for most of the NW volume, with the exception of the bottom part. The core and shell Ga contents, R_c , and t obtained from the fittings at the three cross-sections are gathered in Table 1. The core of the NWs is almost pure InN, while the shell Ga content exceeds by far the Ga supplied in the growth process at the bottom of the NW and diminishes gradually towards the top. The shell thickness also decreases from bottom to top. The simultaneous reduction of the Ga content and thickness of the shell from the bottom to the top of the NW can explain the slow decrease observed in most of the axial A profile (see Figure 9(d)). Again here, the high Ga content found at the base of the NW deviates from the model predictions.

The Ga content obtained by XRF along the different B, C and T cross-sections (see Figure 10) can be fitted by the core-shell profile and show equally good agreement. In this case, however, the intensity profiles of Equations (2 and 3) have been convoluted with a Gaussian of 22.5 nm width in order to account for the $50 \times 50 \text{ nm}^2$ X-ray spot size. Since the size of the X-ray beam makes the fitting of t rather imprecise, this parameter is taken from the HRTEM-EDX results from a different NW. It should be pointed out that the values of t obtained from the HRTEM-EDX analysis

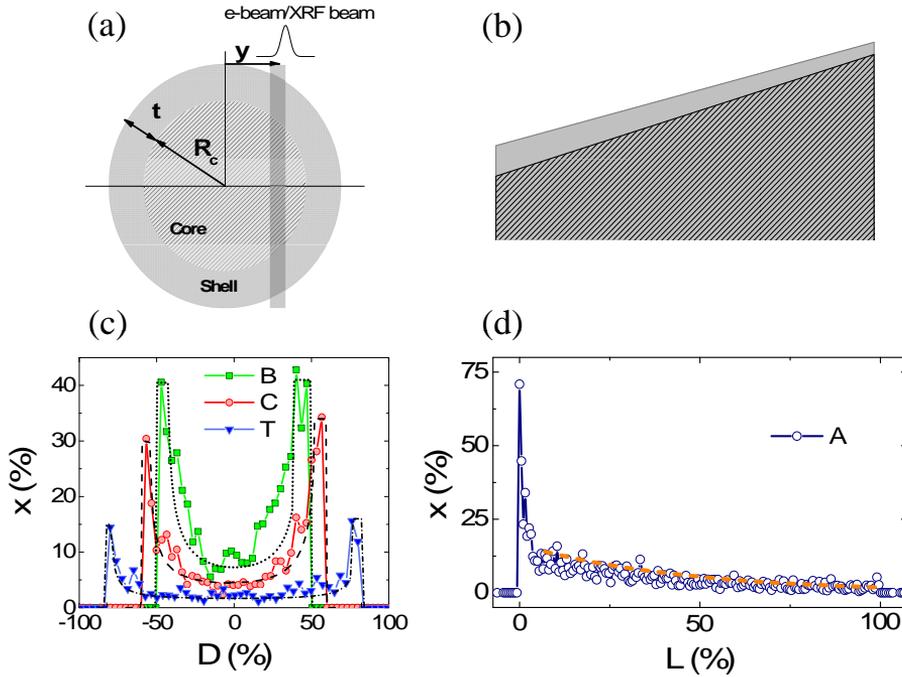


Figure 9: (a) Cross-section of a cylindrical NW with a sharp core-shell structure. An $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ shell of thickness t and Ga content C_{Ga}^s wraps the central core of radius R_c and C_{Ga}^c . The shadowed zone represents the area excited by the electron or X-ray beam with a Gaussian intensity profile in HRTEM-EDX and XRF experiments, respectively. (b) Variation of the Ga content measured along the A axial line-scan of Figure 5 (a) and predicted by the sharp core-shell model (dashed line) due to the reduction of t and C_{Ga}^s with height, as shown in the scheme of the longitudinal section. (c) The variation of the Ga content deduced from the HRTEM-EDX scans along the B, C and T cross-sectional lines shown in Figure 5 (a) and the best fit (dashed lines), and (d) The variation of the Ga content deduced from HRTEM-EDX axial scan, together with the fit (dashed line), assuming for both fittings a sharp core-shell structure within the NW.

of several NWs do not vary substantially with the size of the NW. Table 1 also shows the Ga contents for the core and the shell of a representative NW from sample G692 as obtained from the fitting of its XRF profiles.

Concerning the Ga content in these NWs, XRF and HRTEM-EDX

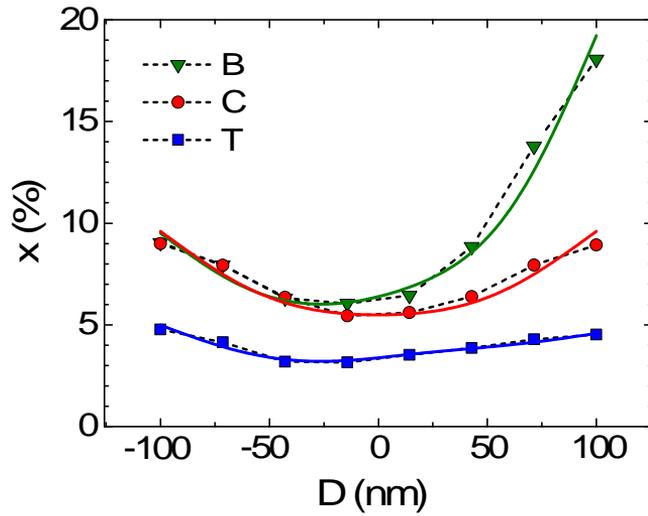


Figure 10: Ga content deduced from the XRF measurements along cross-sections B, C and T. Dotted lines show the theoretical fitting of the experimental data to the sharp core-shell NW model convoluted with a 22.5 nm wide Gaussian.

results are in remarkably good qualitative agreement. Both techniques corroborate the existence of an almost pure InN core in each NW.

Table 1: Values for C_{Ga}^c , C_{Ga}^s , R_c and t for single representative NWs from sample G692 deduced from the fitting of the HRTEM-EDX and XRF experimental data for cross-sections at the bottom (B), center (C) and top (T) shown in Figure 5(a). The slash separates the HRTEM-EDX value (left) from the XRF one (right). Due to the small thickness of the shell, it cannot be resolved due to the spatial resolution of the XRF technique, therefore, t values are obtained from the fitting of the HRTEM-EDX line-scans only. ^a Values corresponding to the left-right side of the asymmetric XRF profile.

Section	C_{Ga}^c (%)	C_{Ga}^s (%)	R_c	t (nm)
B	1/3	40/16-40 ^a	40/82	12
C	1/4	35/20	52/74	8
T	1/3	15/10	77/77	5

Furthermore, C_{Ga}^s decreases consistently from the bottom to the top of the NW. The quantification of C_{Ga}^s deviates from one technique to the other and HRTEM–EDX values tend to be overestimated. This last technique presents larger experimental errors, particularly close to the NW shell due to the low count statistics. Nevertheless, the large quantitative disagreement observed in the experimental Ga content profiles between Figures 9 (c) and 10 can be now partly understood as a consequence of the difference between the probed volumes in XRF and HRTEM–EDX experiments and the existence of a shell richer in Ga.

Resonant Raman spectroscopy of single $In_{1-x}Ga_xN$ NWs

Finally, RRS spectroscopy was employed to characterize single NWs to complement the results obtained with spatial resolution on the nanoscale. RRS spectroscopy is based on the enhancement of the Raman signal of polar modes at resonant conditions due to the Fröhlich interaction. By tuning the excitation wavelength RRS signal from submicrometric volumes can be measured and information such as crystalline quality, chemical composition and deformation fields can be obtained from small regions within single nanostructures. The RRS study of single NWs was carried with excitation wavelengths of 514.5, 647.1, and 785 nm. The excitation and the scattered light propagate perpendicular to the NW axis, so that the $A_1(TO)$ [between 447 (InN) and 531 cm^{-1} (GaN) [103] and $E_1(TO)$ modes [between 476 (InN) and 559 cm^{-1} (GaN) [103] as well as the E_{2h} mode are allowed by Raman selection rules [101]. The scattering conditions, however, can deviate from the nominal ones, then other peaks ascribed to symmetry-forbidden polar modes could appear in the Raman spectra. The $A_1(LO)$ can be mixed with the $E_1(LO)$ mode resulting in a so-called *quasi*-Longitudinal Optical, (LO) mode. Three representative spectra are shown in Figure 11 for different excitation wavelengths. Several weak peaks are resolved at frequencies close to the E_{2h} frequency which could be attributed to transverse optical (TO) modes. At frequencies higher than 586 cm^{-1} , the *quasi*- LO bands are identified, although these modes are symmetry-forbidden. The occurrence of LO modes has also been reported for InN NWs [170]. The spectral content of the *quasi*- LO bands is almost identical to those of the NW ensemble, not showed here, proving that the alloy inhomogeneities come from individual

NWs. The *quasi-LO* bands can be decomposed into two or three Gaussian peaks depending on the excitation wavelength. The lowest frequency one, labeled 1 in Figure 11, is centered in a narrow interval ($594\text{--}599\text{ cm}^{-1}$) and changes significantly with the excitation line. The second spectral contribution of the *quasi-LO* band, peak 2, becomes more intense and slightly blue-shifts with increasing excitation energy. Both effects are also observed for the third peak, which can only be resolved for red and green excitation lines. Such intensity enhancement is a typical feature of RRS. Since the product of the light penetration and escape depths (estimated as $(2\alpha)^{-1}$) for the excitation energies employed in the current experiments are comparable to the NW diameter [1], the RRS spectra of Figure 11 are representative of most of the NW volume. Thus, the observed blue-shift of the Raman peaks can be attributed to selective resonant excitation of regions with different Ga content within each single NW. The frequencies of the *LO* phonons of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ shift with the atomic

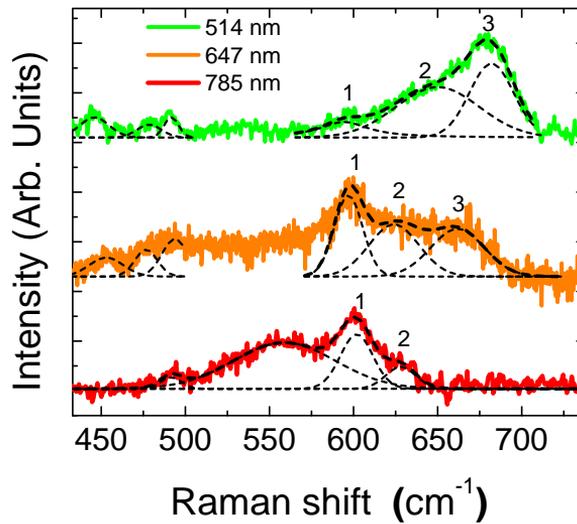


Figure 11: Raman spectra of a single $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NW from sample G692 for excitation wavelengths of 514.5, 647.1, and 785 nm. All measurements were carried out at room temperature in backscattering geometry.

composition following the so-called one-mode behavior [105], in which the

phonon frequency varies continuously from the mode frequency of one compound to that of the other, as expressed by Vegard's law for $A_1(LO)$: $x = (\omega - 586)/148$ (with ω being the central frequency of each Gaussian peak in cm^{-1}). It should be pointed out, however, that the phonon frequency is also a sensitive probe of the strain state of nanostructures. Both contributions, alloy composition and strain fields, will be taken into account later in the discussion of the RRS results. On the other hand, the sensitivity of Raman scattering to the disorder inherent in ternary alloys [167] is responsible for the increase in the spectral broadening of the Raman peaks observed in Figure 11. This is the main contribution to the uncertainty of the alloy composition deduced by RRS (<15%).

The existence of a core-shell alloy distribution should also be taken into account in the analysis of the RRS experimental results, as this can generate strain fields in the NWs which introduce additional phonon frequency shifts. In the following, the effects of composition and strain fields in the phonon frequencies of core-shell $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs are studied with a simple model. A survey of HRTEM micrographs of these NWs, not showed here, evidenced a low density of structural defects in most of the NW volume and, in particular, in the regions close to the NW lateral surface where the transition between the core and the shell should take place. Therefore, it is reasonable to assume that both regions should be lattice matched and, due to the variation of the lattice parameters with alloy composition, strain fields should be present both in the Ga-rich NW shell and the In-rich core. The lattice parameters and elastic constants for the alloys are obtained by applying Vegard's law to those of the binary materials [174]. The strain-induced frequency shift for a phonon λ is given by:

$$\Delta\omega_\lambda = a_\lambda(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) + b_\lambda\epsilon_{33}, \quad (5)$$

where a_λ and b_λ are the phonon deformation potentials and ϵ_{ij} the components of the strain tensor [197]. Taking into account the variation of the lattice parameters with the alloy composition, tensile and compressive strain are expected in shell and the core, respectively. The lattice mismatches at the core-shell interface, $\Delta a/a$ and $\Delta c/c$, give rise to biaxial strain with a free direction ($\sigma_{yy}=0$). Therefore, the strain component along the stress-free direction can be written in terms of the elastic constants of

the material as:

$$\epsilon_{yy} = -\frac{C_{12}\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{zz}}{C_{11}}. \quad (6)$$

If both ϵ_{xx} and ϵ_{zz} are positive, as expected for a Ga-rich shell growing on an In-rich $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ core the ϵ_{yy} should be negative, obtaining opposite signs for the core. This results in a larger axial strain component, $\epsilon_{zz} \gg \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$, and a negligible first term in Equation (5) which leaves a Raman shift governed by:

$$\Delta_\lambda \approx b_\lambda \epsilon_{zz}. \quad (7)$$

The continuum elasticity theory predicts an axial strain in core-shell structures given by the lattice mismatch between the core and the shell, $\Delta c/c = (c_c - c_s)/P_S$, weighted by a factor depending on the ratio between the core radius and the shell thickness [198]. This model allows to study the role played by the structural parameters t and R_c as well as the composition of the core and the shell on the frequencies of the phonons from both regions. According to the results from TEM-EDX and XRF, gathered on Table 1, it is assumed that the core composition is $C_{\text{Ga}}^c = 3\%$ and the t/R_n ratio at sections B, C and T are, 0.3, 0.16 and 0.08, respectively, t and R_n are showed schematically in Figure 12 (a). Core and shell phonon modes as C_{Ga}^s function are showed in Figure 12 (b). Based on such model the frequencies of the three Raman peaks of the spectrum obtained with $\lambda_e = 647$ nm were analyzed. The frequency of peak 1 is ascribed, for simplicity, to the $A_1(LO)$ phonon from the nucleus wrapped by a shell with $C_{\text{Ga}}^s \sim 30$ or 35% at sections B or C, respectively. The frequency of peak 2 is compatible with frequencies of phonons from a shell with $C_{\text{Ga}}^s \sim 35$ or 40% at section B or C, only a 5% higher than the compositions obtained from peak 1. Furthermore, this values are in good agreement with compositions obtained by TEM-EDX, see Table 1. Therefore we conclude that peaks 1 and 2 come from the core and the shell at section C. The frequency of peak 3 if the frequency is ascribed to the $A_1(LO)$ mode of the shell at section B or C is compatible with $C_{\text{Ga}}^s = 70$ or 80% , respectively. Both C_{Ga}^s are even twice higher than the highest compositions obtained by radial scans carried out with TEM-EDX. The Ga richest region of the NW was revealed by the axial line scan just at the bottom of the NW, as shown in Figure 9, corresponding to an

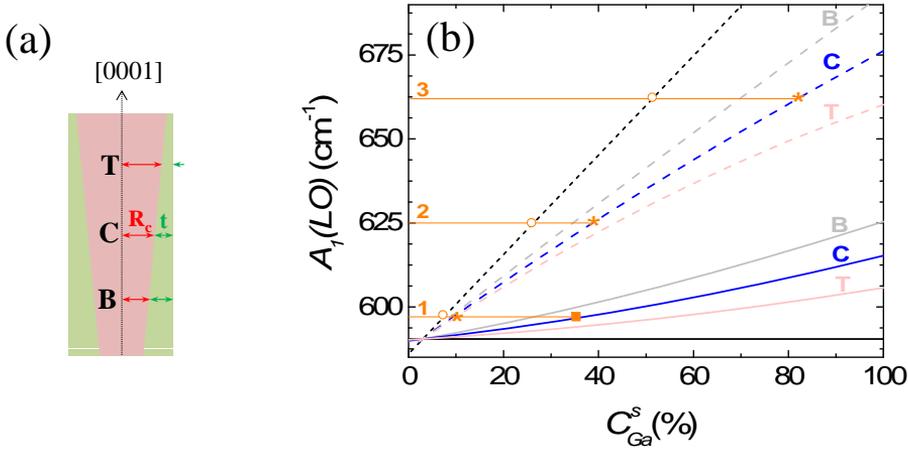


Figure 12: (a) Core-shell structure sketch, assuming cylindrical approximation for the NWs shape. (b) Core and shell $A_1(LO)$ phonon frequencies if both regions fully relaxed are represented with black continuous and dashed lines, respectively, as C_{Ga}^s function, assuming $C_{Ga}^c=3\%$. Core and shell $A_1(LO)$ phonon frequencies if both regions are strained, are depicted with continuous and dashed lines, respectively, grey, blue and pink for structures with $t/R_n=0.30$ (B), 0.16(C) and 0.08 (T) as C_{Ga}^s function, assuming $C_{Ga}^c=3\%$.

average Ga composition of 75%, which decreases non-linearly in short distance from the bottom ($\sim 5\%L$) to 25%. The internal structure close to the bottom of the NW is unknown, assuming that at such region the core-shell structure is preserved and $t\sim 0.9R_n$, the frequency of the peak 3 would correspond to a strained shell with $C_{Ga}^s\sim 60\%$. For this section the average Ga composition for the volume probed by TEM-EDX in an axial line scan would be 30%, compatible with the results showed in Figure 9. If close to the bottom instead of a core-shell structure there is a relaxed Ga rich region, the frequency of the peak 3 ascribed to an $A_1(LO)$ phonon from this region would correspond to a Ga content of 50%, also compatible with the axial line scan showed in Figure 9.

Conclusions

The results from the three complementary techniques are consistent with the existence of a core-shell structure and a decrease in the shell thickness from the base to the top in each $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NW. Both trends are common to almost all the samples investigated, independently of the growth conditions (sample G869 has a shell of nearly constant thickness). The average Ga compositions obtained from XRF and HRTEM-EDX in the core and shell regions at a central cross-section are summarized in Tabel 2. All the investigated NWs present values for C_{Ga}^c much lower than the Ga supply. Alloy concentrations comparable to $[\text{Ga}]$ have been found in the NW thin shells wrapping the In-rich cores. The comparison of samples G682 and G692 shows how the growth temperature, despite being critical for the NW size and density, has an imperceptible effect on the alloy distribution.

Sample	$[\text{Ga}]$ (%)	T_s (°C)	C_{Ga}^s (%)	C_{Ga}^c (%)	R_c (nm)	t (nm)
G869	7	458	18/4	0/2	80/80	7
G682	27	445	35/25	2/9	28/30	3
G692	27	520	35/20	1/4	50/70	8
G710A	60	477	35/24	4/17	100/80	17
G710B	60	477	40*	0*	14	4

Table 2: Contenido en Ga, C_{Ga}^c , y grososres del núcleo y de la corteza, R_c y t , deducidos del ajuste de los barridos lineales de HRTEM-EDX y XRF (izda./dcha., respectivamente) para NWs individuales de cada una de las muestras en las secciones B, C y P. Los valores de t se extraen del ajuste de los barridos lineales de HRTEM-EDX. La resolución de la XRF no permite discernir las diferentes regiones de los NWs etiquetados como G710B, por lo tanto únicamente se obtuvieron resultados significativos por HRTEM-EDX, marcados con un asterisco.

The findings of this study can throw light on the interplay between the main mechanisms intervening in the catalyst-free MBE growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs: direct impingement, diffusion and desorption for both In and Ga atoms. While the ratio of direct impingement on the top and lateral NW surfaces is determined by the geometry of the MBE chamber only [200], sticking and are very sensitive to the growth temperature [201].

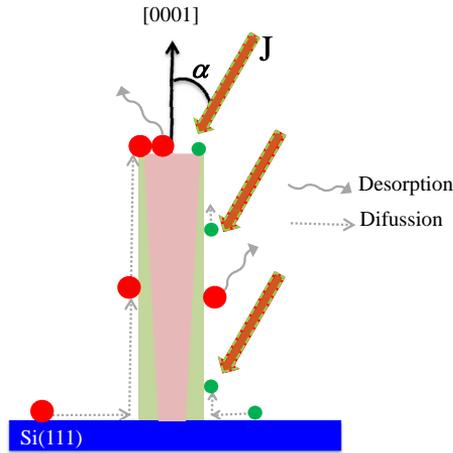


Figure 13: $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ NWs catalyst free MBE growth scenario proposed. The In and Ga fluxes are labeled with J . α is the angle comprised by the J direction and the normal direction to the substrate, 30° for the growth system employed for the samples studied in this Thesis. In and Ga atoms are depicted as red and green circles, respectively.

The substrate temperatures of the present NWs are far below 620°C , which sets the lowest limit for GaN diffusion-induced self-organized NW growth on Si. Therefore Ga atoms should have a very limited diffusion on the substrate and on all facets of the NWs during the growth process, whereas notable diffusion of In atoms can be assumed. Then, the vertical growth of the NWs proceeds with the In and Ga atoms from direct impingement on the top surface and In atoms that diffuse to the top of the NW. For cell ports mounted at 30° with respect to the normal direction, the average metal flux on the top surface is five to six times higher than that on the sidewalls [200]. However, Tables 1 and 2 report a significant difference between the relative Ga content measured in most of the NW volume and the metal supply, which can only be interpreted as a signature of the dominant role of In diffusion in the NW growth. Differences in the diffusion and desorption of Ga and In atoms can also

explain the spontaneous formation of the Ga-rich shell. After impinging on the sidewalls, In atoms can either diffuse towards the top of the NW or get desorbed, whereas Ga atoms are expected to incorporate there, as their diffusion and desorption are highly suppressed. Therefore, the NWs should grow laterally at a much lower growth rate due to the accumulation of Ga atoms.

Electronic transport in single InN NWs

The electronic transport characterization as a function of the NW temperature was carried out. The temperature was adjusted with the He flux manually, see Figure 14 (a). The NWs sizes under study were $\sim 1\mu\text{m}$ long and $\sim 100\text{ nm}$ in diameter, therefore, contacting such nanostructures requires the high resolution of EBL. Previously to the EBL, the wires are scrapped off the sample and randomly dispersed on the surface of an insulating substrate which contains a gold pattern employed as a reference to locate the NWs, and contact pads, written by OL, as shown in Figure 14 (b). The contact pads allow for the connection between the nano-sized contacts at the nanowires to the pins of the chip by wire bonding. Thus, the first challenge consisted on the optimization of the

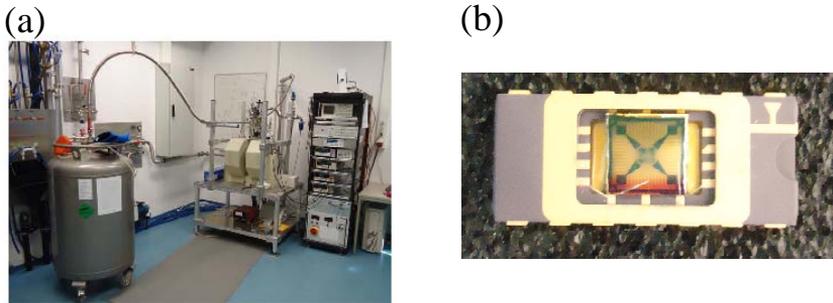


Figure 14: (a) Electronic transport measurements set-up. (b) Gold patterned on substrate obtained by OL, and coupled to the chip.

EBL work parameters (contacts design, electron dose, resist, developer, etc.) to contact single InN NWs on 2 and 4 point probe configurations. Previously to the metallization an etching step is necessary to remove the

insulating oxide layer formed in the NW surface, with this purpose the sample was sputtered by Argon ions. Representative results of 2 and 4 point probe configurations are shown in Figure 15 (a) and (b), respectively. Next challenge of the process consisted on overcoming the unintentionally NWs destruction due to random voltage peaks when connecting the contact pads with chip pins, and also when samples were introduced in the measurement system. In order to avoid the NWs destruction not only usual counteractive measurements, such as grounding system and operator, avoiding wire loops, etc., were taken, but also an ionizing air blower, in order to neutralize the sample static charge, and a filter box based on opto-couplers were employed.

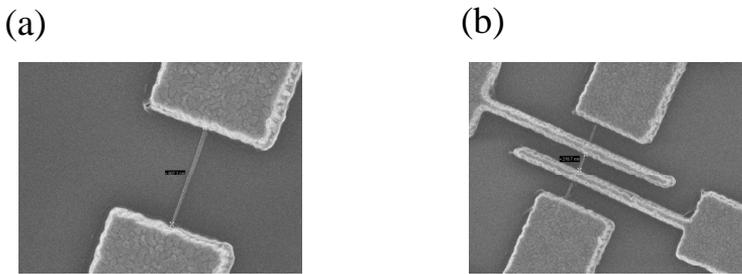


Figure 15: Ti/Au contacts on InN NWs in 2 and 4 point probe geometries, (a) and (b), respectively.

Finally, three single NWs on 2 point probe configuration were successfully characterized, the results are displayed in Figure 16. Assuming two conductive parallel channels inside the NW- the electron accumulation layer (2D) and the core of the NW (3D)- the normalized resistance could be expressed as:

$$g = \frac{L}{R_{NW}} = \frac{\pi}{\rho_{3D}} r^2 + \frac{2\pi}{\rho_{2D}} r. \quad (8)$$

The NW resistance for the three NWs at room temperature were calculated from their length and diameter according to Equation (8) taking the uncertainty of size into account and with $\rho_{3D} = 1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ and $\rho_{2D} = 820 \Omega$ obtained in a previous work [54]. Two of them are at the lower limit of this range, whereas the third is in the middle of this

range. Therefore, it can be concluded, that the contact resistances were low.

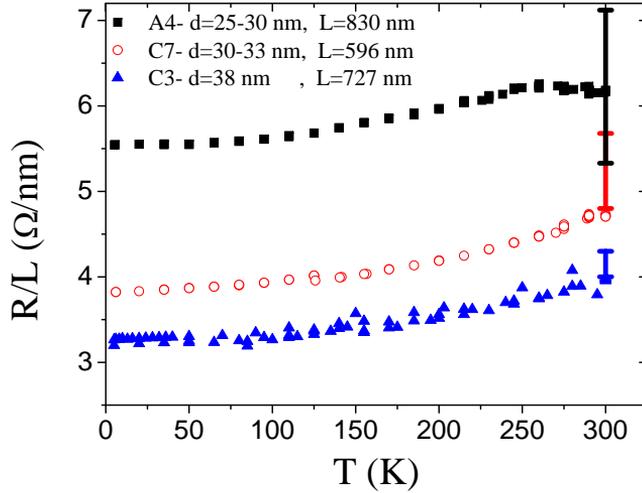


Figure 16: Normalized resistance (R/L) as temperature function, measurements in 2 point probe configuration. The bars at $\sim 300\text{K}$ covers the (R/L) range at room temperature for each NW.

Conclusions

A decrease of resistance with decreasing temperature was observed for all samples. The overall change in resistance was $400\text{-}600\ \Omega$. The resistance of the conductive path to wire should be lower than $50\ \Omega$. Therefore, this metal-like behavior can be ascribed to the wire under the assumption of negligible change in contact resistance. It can be seen in Figure 16 that the normalized resistance changed for all wires in a similar way. The absolute change is about $0.7\text{-}0.9\ \Omega/\text{nm}$ and relative change between 11 and 19%. For further analysis of these measurements, information about the carrier concentration inside the core and the shell would be needed, as well as a confirmation that the influence of change in contact resistance is negligible.

Publicaciones

- M. Gómez-Gómez, N. Garro, J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, A. Cantarero, H. T. Mengistu, A. García-Cristóbal, S. Murcia-Mascarós, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi. Spontaneous core-shell elemental distribution in In-rich $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Nanotech.* **25**, 075750 (2014)
- M. Gómez-Gómez, N. Garro, J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, M. H. Chu, A. Cantarero, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi. Radial composition of single InGaN nanowire: a combined study by EDX, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 10 (2013)
- J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, M. H. Chu, R. Tucoulou, M. Gómez-Gómez and N. Garro. Characterization of single semiconductor nanowires by synchrotron radiation nanoprobe. *Phys. Status Solidi C* **9**, 34, 639 (2012)
- Concha Bosch-Navarro, Eugenio Coronado, Carlos Martí-Gastaldo, J. F. Sánchez-Royo, and M. Gómez-Gómez. Influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions. *Nanoscale* **4**, 3977 (2012)
- J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, J. A. Sans, R. Tucoulou, P. Cloetens, I. Snigireva, C. Denker, J. Malindretos, A. Rizzi, M. Gómez-Gómez, N. Garro and A. Cantarero. Direct observation of elemental segregation in InGaN nanowires by X-ray nanoprobe. *Phys. Status Solidi RRL* **5**, 3, 95 (2011)
- A. Cantarero, A. Cros, N. Garro, M. Gómez-Gómez, A. García, M. M. de Lima, B. Daudin, A. Rizzi, C. Denker, and J. Malindretos. Optical properties of nitrides nanostructures. *Annalen Der Physik* **523**, 1-2, 51 (2010)

- M. Gómez-Gómez, A. Cros, M. Hermann, M. Stutzmann, and M. Eickhoff. Strain effects and phonon-plasmon coupled modes in Si-doped AlN. *Phys. Status Solidi A* **6**, 1183 (2009)

Agradecimientos

Esta aventura no hubiese sido posible sin la orientación y supervisión de mis directores de tesis Andrés Cantarero y Núria Garro. Es momento de agradecer su dedicación y la confianza en mí en todos los periplos de esta trayectoria. Agradezco enormemente la oportunidad que me dio Andrés de unirme al proyecto Nanolicht, dando como fruto esta tesis. Andrés, gracias por tu generosidad, por estar siempre abierto a discusiones y a responder a todas mis preguntas, que no han sido pocas, de manera sencilla, ha sido un lujo contar con tu bagaje. Núria, ha sido un privilegio contar con la grandísima profesional que eres y por supuesto, fantástica persona. Gracias por tu paciencia, por responder a mis infinitas preguntas, por ayudarme en “mis atascos”... por todo lo que hemos compartido, y mi más sincera admiración por no tener miedo a los retos. Vuestra cercanía, respeto, sinceridad y honestidad, han sido claves para funcionar como equipo, mejorándome tanto a nivel profesional como personal, gracias por todo.

La utilización de distintas técnicas en esta tesis ha sido gracias a la posibilidad de contar con Said Agouram como técnico del TEM del servicio de microscopía de la UV, de las facilidades ofrecidas por Sonia Marcarós para realizar determinadas medidas de espectroscopía Raman y de la colaboración con el ESRF, a través de Gema Martínez-Criado y Jaime Segura, en las medidas XRF con radiación de sincrotrón. La preparación de las muestras por EBL para la caracterización electrónica se llevó a cabo en el grupo de Angela Rizzi en Göttingen, a la que agradezco enormemente la posibilidad de llevar a cabo una estancia en su grupo.

Por otro lado quiero agradecer la ayuda y el apoyo de Ana Cros, siempre dispuesta a responder a mis preguntas sobre cualquier tema de la física del estado sólido, y el que en su día me diese la oportunidad de iniciarme en la espectroscopía Raman cuando yo todavía estaba en la facultad. Y también agradecer a Alberto García su colaboración en la resolución de problemas teóricos de la física de estado sólido y sus respuestas concienzudas a todas mis preguntas, y especialmente, su empatía

y apoyo en los eternos minutos previos a mi charla de la ICNS-9.

Mis inicios en el trabajo de laboratorio de caracterización Raman y fotoluminiscencia del trabajo presentado comenzaron de la mano de Jaime Segura, al que siempre estaré agradecida por su ayuda, por su colaboración continua a lo largo de estos años y por los divertidos momentos que hemos compartido, señorsito, encantada de haberte conocido. En la larga estancia en el laboratorio compartí mucho tiempo con Pascual al que quiero agradecer su dedicación en la organización del laboratorio para que nuestro trabajo fuese siempre lo más cómodo posible. Por esa época compartía despacho con “mi compi”, Alejandro Molina, del que guardo un muy buen recuerdo (y una taza) y al que agradezco su cercanía, su apoyo y paciencia en mis días bajos, y por supuesto, la capacidad de quitarle hierro a cualquier asunto y hacerme sacar una sonrisa, compi eres un rebelde y eso se nota. El mismo y enorme despacho que compartí con Alejandro dio para mucho... Sandra, Esteban, Henry, Diana, Justino, Raúl, al que agradezco su ayuda con el Labview y las discusiones sobre las medidas de transporte electrónico, David, etc. todos hicieron que guarde un grato recuerdo de esa etapa. También recordar de esa época mis visitas al “otro despacho” para ver a Michael, siempre dispuesto a proporcionarme cualquier cosa que pudiese serme de ayuda y a hacerme reír con su gran sentido del humor (y a conseguir que yo fuese en bici al trabajo) y a Rafa, gran compañero, gracias por tu sinceridad y cercanía (y por bajarme a las profundidades marítimas), por aquél tiempo ya andaba un discreto Antonio en el despacho, al que he ido conociendo con el tiempo. En esa época a la hora de comer no faltaban tertulias de fútbol, siempre lideradas por Mauricio, o de política, en las que Jorge Budagosky relataba la cruda realidad de Venezuela.

Tras mi estancia en Göttingen, experiencia que merece mención a parte, encontré nuevas caras en el despacho: Maria José una valiente supermami, Eleonora, una italiana con carácter con la que he congeniado muy bien y ha sido de gran apoyo, y Hannan con la que ha sido genial compartir despacho en la tercera planta, a la que me dio la bienvenida Fernando Sapiña, dándome ánimo en la tarea de la escritura de la tesis. También quiero agradecer a Mari Ángeles, que durante todo este tiempo me haya facilitado todos los temas burocráticos (y aburridos) que están a su alcance. Y nombrar a las últimas al grupo Carlos y Francesco, Albert,... que han hecho que el día a día continúe siendo muy agradable. Desde los

inicios conocí a Kamal, al que quiero agradecer su amistad, su apoyo en los momentos bajos y los buenos momentos que hemos compartido.

Quiero dar las gracias a Angela Rizzi por la oportunidad de realizar una estancia de nueve meses en el grupo , de Göttingen. Facilitándome todo lo que estaba en sus manos para que mi estancia fuese fácil y agradable, grazie mille Angela! Agradecer a Jörg Malindretos su supervisión y gran ayuda con la caracterización electrónica de las muestras y su calidad humana, haciendo que mi estancia fuese una gran experiencia no sólo a nivel profesional. Quiero agradecer especialmente al mejor maestro en la litografía por haz de electrones, Christian Denker, su dedicación en mi proceso de aprendizaje de la técnica, así como su apoyo y preocupación porque mi estancia fuera fructífera y agradable, convirtiéndose además de en un buen compañero de despacho en un buen amigo. No puedo olvidarme de mi otro compañero de despacho, “Martín” Roever, gracias por tu amistad. Todavía echo de menos nuestro despacho de Göttingen y también el té. Agradecer a Christian Zube y a Amilcar su ayuda con las medidas de XRD y a todo el “IV. Physikalisches Institut” en general, desde Friederich Limbach, pese a que ya había dejado el grupo cuando llegué yo, hasta mis vecinos de despacho Danniel, Arne, Janna,... su cercanía y el contar conmigo desde el primer día no sólo en el trabajo. Vielen Dank allen! Recordando esta etapa no puedo olvidarme de agradecer a a Anna Foncuberta su ofrecimiento en ponerme en contacto con Carlo Colombo para discutir sobre la problemática de las medidas de transporte electrónico en NW.

Agradecer a toda la gente que sin estar directamente implicada en este trabajo de algún modo ha sido responsables de que esta aventura se iniciase, como Consuelo y Volker, y se mantuviese en el tiempo hasta materializarse en la forma que tiene este trabajo, como mi “socia” Ana, Eva y Raquel... a R. Roig y otras personas a las que siento cerca, pese a la distancia, como Iván, o pese al tiempo, como Elena. Y especialmente a Inés por su apoyo y honestidad. Huelga decir que sin el apoyo de mi familia esto no hubiese sido posible. Agradecer a mis padres la libertad que me han dado y el recordarme con sus acciones que lo principal son las personas, y a mis abuelos, tanto los que están como los que no están, el seguir cuidándome. De manera muy especial quiero agradecer a mi hermana todo su apoyo, Ester, gracias por todo lo que me enseñas cada día, por tu inestimable ayuda, por rescatarme cuando me pierdo y por

hacerme reír ;-). También quiero mencionar a Alberto, que aunque está incluido en mi familia, me gustaría agradecerle su sinceridad y cercanía. Y por último, agradecer a los astros haber conocido a Jota, te estaré eternamente agradecida por estar siempre a mi lado.

Bibliografía

- [1] W Walukiewicz, J W Ager III, K M Yu, Z Liliental-Weber, J Wu, S X Li, R E Jones, and J D Denlinger. Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5):R83, 2006.
- [2] M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, A. Salvador, B. N. Sverdlov, A. Botchkarev, and H. Morkoç. Dynamics of a band-edge transition in GaN grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 66(25):3474–3476, 1995.
- [3] H. G. Grimmeiss and B. Monemar. Low-Temperature Luminescence of GaN. *Journal of Applied Physics*, 41(10):4054–4058, 1970.
- [4] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, III Ager, J. W., E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. Effects of the narrow band gap on the properties of InN. *Physical Review B*, 66(20):201403, 11 2002.
- [5] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Naruhito Iwasa, and Shinichi Nagahama. High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet lightemitting diodes. *Applied Physics Letters*, 67(13):1868–1870, 1995.
- [6] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Hiroyuki Kiyoku, Yasunobu Sugimoto, Tokuya Kozaki, Hitoshi Umemoto, Masahiko Sano, and Kazuyuki Chocho. Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on GaN substrates. *Applied Physics Letters*, 72(16):2014–2016, 1998.
- [7] Carl J. Neufeld, Nikholas G. Toledo, Samantha C. Cruz, Michael Iza, Steven P. DenBaars, and Umesh K. Mishra. High quantum efficiency InGaIn/GaN solar cells with 2.95 eV band gap. *Applied Physics Letters*, 93(14):–, 2008.
- [8] Elison Matioli, Carl Neufeld, Michael Iza, Samantha C. Cruz, Ali A. Al-Heji, Xu Chen, Robert M. Farrell, Stacia Keller, Steven DenBaars, Umesh Mishra, Shuji Nakamura, James Speck, and Claude Weisbuch.

- High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 98(2):–, 2011.
- [9] Sumit Paul, Andreas Helwig, Gerhard Müller, Florian Furtmayr, Jörg Teubert, and Martin Eickhoff. Opto-chemical sensor system for the detection of H₂ and hydrocarbons based on InGaN/GaN nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173(0):120–126, 10 2012.
- [10] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, W. K. Metzger, and Sarah Kurtz. Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6477–6482, 2003.
- [11] Jaime Segura Ruiz. *Electronic and vibrational states in InN and GaInN nanocolumns*. PhD thesis, University of Valencia, 2009.
- [12] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. The preparation and properties of Vapor-Desposited single-crystalline GaN. *Applied Physics Letters*, 15(10):327–329, 1969.
- [13] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser. GaN electroluminescent diodes. *Electron Devices Meeting, 1971 International*, 17:78–78, 1971.
- [14] Shuji Nakamura. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 10A):L1705–L1707, 1991.
- [15] Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu, and Isamu Akasaki. p-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(Part 2, No. 12):L2112–L2114, 1989.
- [16] Shuji Nakamura and Takashi Mukai. High-Quality InGaN Films Grown on GaN Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 2, No. 10B):L1457–L1459, 1992.
- [17] J. M. Phillips, M. E. Coltrin, M. H. Crawford, A. J. Fischer, M. R. Krames, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Y. Ohno, L. E. S. Rohwer, J. A. Simmons, and J. Y. Tsao. Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 1(4):307–333, 2007.
- [18] Junqiao Wu. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*, 106(1):011101, 2009.
- [19] Ihsiu Ho and G. B. Stringfellow. Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*, 69(18):2701–2703, 1996.

- [20] D. Doppalapudi, S. N. Basu, K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas. Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 84(3):1389–1395, 1998.
- [21] Hai Lu, William J. Schaff, Jeonghyun Hwang, Hong Wu, Goutam Koley, and Lester F. Eastman. Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79(10):1489–1491, 2001.
- [22] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul. Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap. *physica status solidi (b)*, 229(3):r1–r3, 2002.
- [23] Yasushi Nanishi, Yoshiaki Saito, and Tomohiro Yamaguchi. RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 1, No. 5A):2549–2559, 2003.
- [24] Omkar Jani, Ian Ferguson, Christiana Honsberg, and Sarah Kurtz. Design and characterization of GaN/InGaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(13):132117–3, 09 2007.
- [25] Elif Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan, and Timothy D. Sands. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 97(11):114325, 2005.
- [26] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, and B. Sánchez. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks. *physica status solidi (b)*, 244(8):2816–2837, 2007.
- [27] H. J. Xiang, Su-Huai Wei, Juarez L. F. Da Silva, and Jingbo Li. Strain relaxation and band-gap tunability in ternary $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanowires. *Phys. Rev. B*, 78:193301, Nov 2008.
- [28] Hwa-Mok Kim, W.C. Lee, T.W. Kang, K.S. Chung, C.S. Yoon, and C.K. Kim. InGaN nanorods grown on (1001) silicon substrate by hydride vapor phase epitaxy. *Chemical Physics Letters*, 380(1–2):181 – 184, 2003.
- [29] Hwa-Mok Kim, Hosang Lee, Suk Il Kim, Sung Ryong Ryu, Tae Won Kang, and Kwan Soo Chung. Formation of InGaN nanorods with indium mole fractions by hydride vapor phase epitaxy. *physica status solidi (b)*, 241(12):2802–2805, 2004.

- [30] F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, H. Bolay, A. Dörnen, B. Kaufmann, V. Syganow, and A. Hangleiter. Low pressure MOVPE of GaN and GaInNGaN heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, 170(1–4):321–324, 1 1997.
- [31] Tetsuya Kouno, Akihiko Kikuchi, and Katsumi Kishino. Growth of high-In-content InGaN multiple quantum disk nanocolumns on Si(111) by RF plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *physica status solidi (b)*, 243(7):1481–1485, 2006.
- [32] F. Limbach, T. Gotschke, T. Stoica, R. Calarco, E. Sutter, J. Ciston, R. Cusco, L. Artus, S. Kremling, S. Höfling, L. Worschech, and D. Grützmacher. Structural and optical properties of InGaN–GaN nanowire heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 109(1):014309, 2011.
- [33] Kevin D. Goodman, Vladimir V. Protasenko, Jai Verma, Thomas H. Kosel, Huili G. Xing, and Debdeep Jena. Green luminescence of InGaN nanowires grown on silicon substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 109(8):084336, 2011.
- [34] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, P. Lefebvre, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, and A. Trampert. Emission control of InGaN nanocolumns grown by molecular-beam epitaxy on Si(111) substrates. *Applied Physics Letters*, 99(13):–, 2011.
- [35] R Armitage and K Tsubaki. Multicolour luminescence from InGaN quantum wells grown over GaN nanowire arrays by molecular-beam epitaxy. *Nanotechnology*, 21(19):195202, 2010.
- [36] A-L Bavencove, G Tourbot, J Garcia, Y Désières, P Gilet, F Levy, B André, B Gayral, B Daudin, and Le Si Dang. Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes. *Nanotechnology*, 22(34):345705, 2011.
- [37] M Knelangen, M Hanke, E Luna, L Schrottke, O Brandt, and A Trampert. Monodisperse (In, Ga)N insertions in catalyst-free-grown GaN(0001) nanowires. *Nanotechnology*, 22(36):365703, 2011.
- [38] G Tourbot, C Bougerol, A Grenier, M Den Hertog, D Sam-Giao, D Cooper, P Gilet, B Gayral, and B Daudin. Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE. *Nanotechnology*, 22(7):075601, 2011.

- [39] R. Bardoux, M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, A. Kikuchi, and K. Kishino. Complex strain distribution in individual faceted InGaN/GaN nano-columnar heterostructures. *Optical Materials Express*, 3(1):47–53, 2013.
- [40] Wei Guo, Meng Zhang, Animesh Banerjee, and Pallab Bhattacharya. Catalyst-Free InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes Grown on (001) Silicon by Molecular Beam Epitaxy. *Nano Letters*, 10(9):3355–3359, 2010.
- [41] Naoyuki Takahashi, Ryu Matsumoto, Akinori Koukitu, and Hisashi Seki. Vapor-phase epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ using chloride sources. *Journal of Crystal Growth*, 189–190(0):37–41, 6 1998.
- [42] S. Aloni P. Yang T. Kuykendall, P. Ulrich. Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nat Mater*, 6(12):951–956, october 2007.
- [43] L. Cerutti, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, E. Calleja, A. Trampert, K. H. Ploog, S. Lazic, and J. M. Calleja. Wurtzite GaN nanocolumns grown on Si(001) by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(21):–, 2006.
- [44] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin. From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer. *Applied Physics Letters*, 91(25):–, 2007.
- [45] E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn, and K. Ploog. Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 62(24):16826–16834, 12 2000.
- [46] T. Stoica, R. Meijers, R. Calarco, T. Richter, and H. Lüth. MBE growth optimization of InN nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 290(1):241 – 247, 2006.
- [47] C.-H. Shen, H.-Y. Chen, H.-W. Lin, S. Gwo, A. A. Klochikhin, and V. Yu. Davydov. Near-infrared photoluminescence from vertical InN nanorod arrays grown on silicon: Effects of surface electron accumulation layer. *Applied Physics Letters*, 88(25):–, 2006.
- [48] Xinqiang Wang, Song-Bek Che, Yoshihiro Ishitani, and Akihiko Yoshikawa. Growth of In-polar and N-polar InN nanocolumns on GaN templates by molecular beam epitaxy. *physica status solidi (c)*, 3(6):1561–1565, 2006.

- [49] M. A. Sánchez-García, J. Grandal, E. Calleja, S. Lazic, J. M. Calleja, and A. Trampert. Epitaxial growth and characterization of InN nanorods and compact layers on silicon substrates. *physica status solidi (b)*, 243(7):1490–1493, 2006.
- [50] J. Grandal, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Luna, and A. Trampert. Accommodation mechanism of InN nanocolumns grown on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 91(2):021902, 2007.
- [51] D. Cherns, R. F. Webster, S. V. Novikov, C. T. Foxon, A. M. Fischer, and F. A. Ponce. The growth of In_{0,5}Ga_{0,5}N and InN layers on (111)Si using nanorod intermediate arrays. *Journal of Crystal Growth*, 384(0):55–60, 12 2013.
- [52] S. Nishikawa, Y. Nakao, H. Naoi, T. Araki, H. Na, and Y. Nanishi. Growth of InN nanocolumns by RF-MBE. *Journal of Crystal Growth*, 301–302(0):490–495, 4 2007.
- [53] Christian Denker, Joerg Malindretos, Florian Werner, Friederich Limbach, Henning Schuhmann, Tore Niermann, Michael Seibt, and Angela Rizzi. Self-organized growth of InN-nanocolumns on p-Si(111) by MBE. *physica status solidi (c)*, 5(6):1706–1708, 2008.
- [54] Florian Werner, Friederich Limbach, Michael Carsten, Christian Denker, Joerg Malindretos, and Angela Rizzi. Electrical Conductivity of InN Nanowires and the Influence of the Native Indium Oxide Formed at Their Surface. *Nano Letters*, 9(4):1567–1571, 2009. PMID: 19290610.
- [55] A P Vajpeyi, A O Ajagunna, K Tsagaraki, M Androulidaki, and A Georgakilas. InGaN nanopillars grown on silicon substrate using plasma assisted molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 20(32):325605, 2009.
- [56] T.Kehagias. Nanoscale indium variation along InGaN nanopillars grown on (111) Si substrates. *physica(e)*, 42:2197–2202, 2010.
- [57] Takuya Tabata, Jihyun Paek, Yoshio Honda, Masahito Yamaguchi, and Hiroshi Amano. Growth of InGaN nanowires on a (111)Si substrate by RF-MBE. *physica status solidi (c)*, 9(3-4):646–649, 2012.
- [58] R. Calarco and M. Marso. GaN and InN nanowires grown by MBE: A comparison. *Applied Physics A: Materials Science Processing*, 87(3), 2007.

- [59] E. Calleja, J. Grandal, M. A. Sánchez-García, M. Niebelschütz, V. Cimalla, and O. Ambacher. Evidence of electron accumulation at nonpolar surfaces of InN nanocolumns. *Applied Physics Letters*, 90(26):–, 2007.
- [60] S. Lazić, E. Gallardo, J. M. Calleja, F. Agulló-Rueda, J. Grandal, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, E. Luna, and A. Trampert. Phonon–plasmon coupling in electron surface accumulation layers in InN nanocolumns. *Physical Review B*, 76(20):205319–, 11 2007.
- [61] J. Segura-Ruiz, N. Garro, A. Cantarero, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi. Optical studies of MBE–grown InN nanocolumns: Evidence of surface electron accumulation. *Phys. Rev. B*, 79:115305, Mar 2009.
- [62] Thomas Richter, Christian Blömers, Hans Lüth, Raffaella Calarco, Michael Indlekofer, Michel Marso, and Thomas Schäpers. Flux Quantization Effects in InN Nanowires. *Nano Letters*, 8(9):2834–2838, 2013/11/26 2008.
- [63] Chih-Yang Chang, Gou-Chung Chi, Wei-Ming Wang, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, F. Ren, and S. J. Pearton. Electrical transport properties of single GaN and InN nanowires. 35(4), 2006.
- [64] Anurag Chaudhry and M. Saif Islam. Understanding the unusual conduction mechanism in InN nanowires. volume 6768, pages 67680F–67680F–8, 2007.
- [65] T Richter, H Lüth, Th Schäpers, R Meijers, K Jeganathan, S Estévez Hernández, R Calarco, and M Marso. Electrical transport properties of single undoped and n–type doped InN nanowires. *Nanotechnology*, 20(40):405206, 2009.
- [66] Chih-Yang Chang, Gou-Chung Chi, Wei-Ming Wang, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, F. Ren, and S. J. Pearton. Transport properties of InN nanowires. *Applied Physics Letters*, 87(9):–, 2005.
- [67] Sunghun Lee, Wonjoo Lee, Kwanyong Seo, Jinhee Kim, Sung-Hwan Han, and Bongsoo Kim. Electronic transport mechanism and photocurrent generations of single–crystalline InN nanowires. *Nanotechnology*, 19(41):415202, 2008.
- [68] Guosheng Cheng, Eric Stern, Daniel Turner-Evans, and Mark A Reed. Electronic properties of InN nanowires. *Applied Physics Letters*, 87(25):–, 2005.

- [69] Z. Cai, S. Garzon, M. V. S. Chandrashekar, R. A. Webb, and G. Koley. Synthesis and Properties of High-Quality InN Nanowires and Nanonetworks. *37*(5), 2008.
- [70] S. Zhao, O. Salehzadeh, S. Alagha, K. L. Kavanagh, S. P. Watkins, and Z. Mi. Probing the electrical transport properties of intrinsic InN nanowires. *Applied Physics Letters*, 102(7):–, 2013.
- [71] S. Zhao, S. Fatholouloumi, K. H. Bevan, D. P. Liu, M. G. Kibria, Q. Li, G. T. Wang, Hong Guo, and Z. Mi. Tuning the Surface Charge Properties of Epitaxial InN Nanowires. *Nano Letters*, 12(6):2877–2882, 2014/02/18 2012.
- [72] S. Zhao, B. H. Le, D. P. Liu, X. D. Liu, M. G. Kibria, T. Szkopek, H. Guo, and Z. Mi. p-Type InN Nanowires. *Nano Letters*, 13(11):5509–5513, 2013/11/26 2013.
- [73] Liubing Huang, Dongdong Li, Paichun Chang, Sheng Chu, Hans Bozler, Igor S. Beloborodov, and Jia G. Lu. Quantum transport in indium nitride nanowires. *Physical Review B*, 83(24):245310–, 06 2011.
- [74] Hadis Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.
- [75] L. T. Romano, B. S. Krusor, R. Singh, and T. D. Moustakas. Structure of GaN films grown by molecular beam epitaxy on (0001) sapphire. *26*(3), 1997.
- [76] J. Schormann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt. Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN. *Applied Physics Letters*, 89(26):261903, 2006.
- [77] O Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20):2653, 1998.
- [78] Roberto Fornari e Hiroshi Kamimura Pallab Bhattacharya, editor. *Comprehensive semiconductor science and technology*, volume 1. Elsevier, 2011.
- [79] Seoung-Hwan Park. Spontaneous Polarization Effects on Electronic and Optical Properties of Wurtzite GaN/AlGaIn Quantum Well Lasers. *Journal of Korean Physical Society*, 38(4):420–426, April 2001.

- [80] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16):R10024–R10027, 10 1997.
- [81] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoç. Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(18):2541–2543, 1996.
- [82] Kathryn M. Kelchner, Leah Y. Kuritzky, Kenji Fujito, Shuji Nakamura, Steven P. DenBaars, and James S. Speck. Emission characteristics of single InGaN quantum wells on misoriented nonpolar m-plane bulk GaN substrates. *Journal of Crystal Growth*, 382(0):80–86, 11 2013.
- [83] H Jönen, H Bremers, U Rossow, T Langer, A Kruse, L Hoffmann, J Thalmair, J Zweck, S Schwaiger, F Scholz, and A Hangleiter. Analysis of indium incorporation in non- and semipolar GaInN QW structures: comparing x-ray diffraction and optical properties. *Semiconductor Science and Technology*, 27(2):024013, 2012.
- [84] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, 3 edition, 2005.
- [85] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc., 7 edition, 1996.
- [86] Michael A. Stroscio and Mitra Dutta. *Phonons in nanostructures*. Cambridge, 2004.
- [87] I. Gorczyca, N. E. Christensen, E. L. Peltzer y Blancá, and C. O. Rodriguez. Optical phonon modes in GaN and AlN. *Physical Review B*, 51(17):11936–11939, 05 1995.
- [88] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals*. New York, 1978.
- [89] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Reinhart and Wiston, New York, 1976.
- [90] J. L. T. Waugh and G. Dolling. Crystal Dynamics of Gallium Arsenide. *Physical Review*, 132(6):2410–2412, 12 1963.
- [91] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D’Astuto, T. Suski, I. Grzegory, and M. Leszczynski. Phonon Dispersion Curves in Wurtzite-Structure GaN Determined by Inelastic X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*, 86(5):906–909, 01 2001.

- [92] Claudia Bungaro, Krzysztof Rapcewicz, and J. Bernholc. Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, 61(10):6720–6725, 03 2000.
- [93] Werner Weber. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α -Sn. *Physical Review B*, 15(10):4789–4803, 05 1977.
- [94] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov. Phonon dispersion and raman scattering in hexagonal gan and aln. *Phys. Rev. B*, 58:12899–12907, Nov 1998.
- [95] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, and T. Inushima. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Applied Physics Letters*, 75(21):3297–3299, 1999.
- [96] T Inushima, T Shiraishi, and V. Yu Davydov. Phonon structure of InN grown by atomic layer epitaxy. *Solid State Communications*, 110(9):491–495, 5 1999.
- [97] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, M. B. Smirnov, V. V. Emtsev, V. D. Petrikov, I. A. Abroyan, A. I. Titov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. V. Mamutin, S. V. Ivanov, and T. Inushima. Phonons in Hexagonal InN. Experiment and Theory. *physica status solidi (b)*, 216(1):779–783, 1999.
- [98] Xinqiang Wang, Song-Bek Che, Yoshihiro Ishitani, and Akihiko Yoshikawa. Experimental determination of strain-free Raman frequencies and deformation potentials for the E_2 high and $A_1(\text{LO})$ modes in hexagonal InN. *Applied Physics Letters*, 89(17):–, 2006.
- [99] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, and H. Riechert. Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations. *Applied Physics Letters*, 76(15):2122–2124, 2000.
- [100] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*, 58(19):12899–12907, 11 1998.
- [101] R. Loudon. The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 50(7):813–864, 2001.

- [102] Leah Bergman, Mitra Dutta, Cengiz Balkas, Robert F. Davis, James A. Christman, Dimitri Alexson, and Robert J. Nemanich. Raman analysis of the E_1 and A_1 quasi-longitudinal optical and quasi-transverse optical modes in wurtzite AlN. *Journal of Applied Physics*, 85(7):3535–3539, 1999.
- [103] H. Harima. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(R967-R993), 2002.
- [104] I. F. Chang and S. S. Mitra. Long wavelength optical phonons in mixed crystals. *Advances in Physics*, 20(359), 1971.
- [105] H. Grille, Ch. Schnittler, and F. Bechstedt. Phonons in ternary group-III nitride alloys. *Phys. Rev. B*, 61:6091–6105, Mar 2000.
- [106] J. M. Wagner and F. Bechstedt. Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies. *Physical Review B*, 66(11):115202–, 09 2002.
- [107] Kozo Osamura, Shigehisa Naka, and Yotaro Murakami. Preparation and optical properties of $Ga_{1-x}In_xN$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 46(8):3432–3437, 1975.
- [108] H. Harima, E. Kurimoto, Y. Sone, S. Nakashima, S. Chu, A. Ishida, and H. Fujiyasu. Observation of Phonon Modes in Bulk InGaN Films by Raman Scattering. *physica status solidi (b)*, 216(1):785–788, 1999.
- [109] O Ambacher, J Majewski, C Miskys, A Link, M Hermann, M Eickhoff, M Stutzmann, F Bernardini, V Fiorentini, V Tilak, B Schaff, and L F Eastman. Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(13):3399, 2002.
- [110] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6):3675–3696, 2003.
- [111] I. Mahboob, T. D. Veal, L. F. J. Piper, C. F. McConville, Hai Lu, W. J. Schaff, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Origin of electron accumulation at wurtzite InN surfaces. *Phys. Rev. B*, 69:201307, May 2004.
- [112] Daniel Fritsch, Heidemarie Schmidt, and Marius Grundmann. Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, 67(23):235205–, 06 2003.
- [113] W Walukiewicz, S. X Li, J Wu, K. M Yu, J. W Ager III, E. E Haller, Hai Lu, and William J Schaff. Optical properties and electronic structure of InN and In-rich group III-nitride alloys. *Journal of Crystal Growth*, 269(1):119–127, 8 2004.

- [114] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25):4741–4743, 2002.
- [115] J. Wu, W. Walukiewicz, S. X. Li, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, A. Barcz, and R. Jakiela. Effects of electron concentration on the optical absorption edge of InN. *Applied Physics Letters*, 84(15):2805–2807, 2004.
- [116] P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, and J. Neugebauer. Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact–exchange density–functional theory. *Applied Physics Letters*, 89(16):–, 2006.
- [117] P. D. C. King, T. D. Veal, C. E. Kendrick, L. R. Bailey, S. M. Durbin, and C. F. McConville. InN/GaN valence band offset: High–resolution x-ray photoemission spectroscopy measurements. *Physical Review B*, 78(3):033308–, 07 2008.
- [118] V. Cimalla, V. Lebedev, F. M. Morales, M. Niebelschütz, G. Ecke, R. Goldhahn, and O. Ambacher. Origin of n–type conductivity in nominally undoped InN. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 37(11):924–928, 2006.
- [119] R. E. Jones, S. X. Li, L. Hsu, K. M. Yu, W. Walukiewicz, Z. Liliental-Weber, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Native–defect–controlled n–type conductivity in InN. *Physica B: Condensed Matter*, 376–377(0):436–439, 4 2006.
- [120] Chad S. Gallinat, Gregor Koblmüller, and James S. Speck. The role of threading dislocations and unintentionally incorporated impurities on the bulk electron conductivity of In–face InN. *Applied Physics Letters*, 95(2):–, 2009.
- [121] C. G. Van de Walle, J. L. Lyons, and A. Janotti. Controlling the conductivity of InN. *physica status solidi (a)*, 207(5):1024–1036, 2010.
- [122] M. Tanenbaum and H. B. Briggs. Optical Properties of Indium Antimonide. *Physical Review*, 91(6):1561–1562, 09 1953.
- [123] Elias Burstein. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review*, 93(3):632–633, 02 1954.

- [124] F. Fuchs, K. Kheng, P. Koidl, and K. Schwarz. Fermi–edge singularity in degenerate n–type bulk InAs. *Physical Review B*, 48(11):7884–7888, 09 1993.
- [125] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. Schley, R. Goldhahn, J. Schormann, D. J. As, K. Lischka, D. Muto, H. Naoi, Y. Nanishi, Hai Lu, and W. J. Schaff. Universality of electron accumulation at wurtzite c– and a–plane and zinc–blende InN surfaces. *Applied Physics Letters*, 91(9):092101, 2007.
- [126] I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, and W. J. Schaff. Intrinsic Electron Accumulation at Clean InN Surfaces. *Physical Review Letters*, 92(3):036804–, 01 2004.
- [127] D. Segev and C. G. Van de Walle. Origins of Fermi–level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 76(2):305, 2006.
- [128] David Segev and Chris G. Van de Walle. Electronic structure of nitride surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 300(1):199–203, 3 2007.
- [129] Donald A. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw-Hill, NY 10020, 3 edition, 2003.
- [130] L. Royer. *Bull Soc. Fr. Miner*, 7(51), 1928.
- [131] A. Y. Cho and J. R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*, 10, Part 3(0):157–191, 1975.
- [132] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Yoshiki Saito, and Yasushi Nanishi. Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Applied Physics Letters*, 80(21):3967–3969, 2002.
- [133] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford. The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN– and AlN–layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1). *Journal of Crystal Growth*, 183(1–2):23 – 30, 1998.
- [134] Masaki Yoshizawa, Akihiko Kikuchi, Nobuhiko Fujita, Kouichi Kushi, Hajime Sasamoto, and Katsumi Kishino. Self-organization of GaN/Al_{0.18}Ga_{0.82}N multi-layer nano-columns on (0001) Al₂O₃ by RF molecular beam epitaxy for fabricating GaN quantum disks. *Journal of Crystal Growth*, 189–190(0):138–141, 6 1998.

- [135] Maoqi He and S. Noor Mohammad. Novelty and versatility of self-catalytic nanowire growth: A case study with InN nanowires. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 25(3):940–944, 2007.
- [136] S. Noor Mohammad. Self-catalytic solution for single-crystal nanowire and nanotube growth. *The Journal of Chemical Physics*, 127(24):–, 2007.
- [137] Eric A. Stach, Peter J. Pauzauskie, Tevye Kuykendall, Joshua Goldberger, Rongrui He, and Peidong Yang. Watching GaN Nanowires Growth. *Nano Letters*, 3(6):867–869, 2013/12/05 2003.
- [138] Jelena Ristić, Enrique Calleja, Sergio Fernández-Garrido, Laurent Cerutti, Achim Trampert, Uwe Jahn, and Klaus H. Ploog. On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 310(18):4035–4045, 8 2008.
- [139] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, and H. Luth. Mechanism of molecular beam epitaxy growth of gan nanowires on si(111). *Applied Physics Letters*, 90(12):123117, 2007.
- [140] O Landréand C Bougerol, H Renevier, and B Daudin. Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 20(41), 2009.
- [141] C.V. Raman and K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121:501–502, 1928.
- [142] A. Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwiss*, 11(873), 1923.
- [143] W. H. Weber and R. Merlin. *Raman Scattering in Materials Science*. Material Science. Springer-Verlag, 2000.
- [144] M. Cardona, editor. *Light Scattering in Solids I. Introductory concepts.*, volume 8. Springer-Verlag, 1983.
- [145] M. Cardona and G. Güntherodt. *Light Scattering in Solids II. Basic concepts and Instrumentation*. Springer-Verlag, New York, 1982.
- [146] Ana Cros Stötter. *Efecto Raman resonante con campos magnéticos intensos en heteroestructuras semiconductoras*. PhD thesis, 1994.
- [147] Alberto García Cristóbal. *Efectos resonantes de la dispersión Raman en Semiconductores*. PhD thesis, University of Valencia, 1996.

- [148] Andrés Cantarero. Review on raman scattering in semiconductor nanowires: I. theory. *Journal of Nanophotonics*, 7(1):071598–071598, 2013.
- [149] Bernt Ketterer, Martin Heiss, Emanuele Uccelli, Jordi Arbiol, and Anna Fontcuberta i Morral. Untangling the Electronic Band Structure of Wurtzite GaAs Nanowires by Resonant Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, 5(9):7585–7592, 2011.
- [150] Stefan Funk, Ang Li, Daniele Ercolani, Mauro Gemmi, Lucia Sorba, and Ilaria Zardo. Crystal Phase Induced Bandgap Modifications in AlAs Nanowires Probed by Resonant Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, 7(2):1400–1407, 2013.
- [151] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth. Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 85(25):5436–5439, 12 2000.
- [152] Jianfang Wang, Mark S. Gudixsen, Xiangfeng Duan, Yi Cui, and Charles M. Lieber. Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires. *Science*, 293(5534):1455–1457, 08 2001.
- [153] Rajeev Gupta, Q. Xiong, G. D. Mahan, and P. C. Eklund. Surface Optical Phonons in Gallium Phosphide Nanowires. *Nano Letters*, 3(12):1745–1750, 2014/03/03 2003.
- [154] Satyaprakash Sahoo, S. Dhara, A. K. Arora, R. Krishnan, P. Chandramohan, and M. P. Srinivasan. Raman scattering from surface optical phonon in diameter modulated AlN nanotips. *Applied Physics Letters*, 96(10):103113–103113–3, Mar 2010.
- [155] A. J. Theuwissen. *Solid-State Imaging with Charge-Coupled Devices*. Solid-State Science and Technology Library, 1995.
- [156] M. A. Moram and M. E. Vickers. X-ray diffraction of III-Nitrides. *Rep. Prog. Phys.*, 72:036502, 2009.
- [157] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Springer, 2 edition, 2009.
- [158] John J. Firel. *X-ray and image analysis in electron microscopy*. Princeton Gamma-Tech, second edition, 2003.

- [159] E. Guilkson M. Howells K. Jim J. Kirz J. Kortright I. Lindau Y. Liu P. Pianetta A. Robinson J. Scofield J. Underwoo G. Williams H Winick A. Thompson, D. Attwood. *X-Ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 3rd edition, 2011.
- [160] R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, volume 29 of *Practical Spectroscopy*. 2002.
- [161] D. B. Williams and J. I. Goldstein. *Electron Probe Quantitation– Quantitative X-Ray Microanalysis in the analytical electron microscope*. Plenum Press, New York, 1991.
- [162] D. B. Williams J. I. Goldstein and G. Cliff. *Principles of Analytical Electron Microscopy*,. New York, plenum press edition, 1986.
- [163] G. Cliff and G. W. Lorimer. The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103:203–207, 1975.
- [164] I hsiu Ho and G. B. Stringfellow. Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*, 69(18):2701–2703, 1996.
- [165] K.M. Wu, Y. Pan, and C. Liu. InGaN nanorod arrays grown by molecular beam epitaxy: Growth mechanism structural and optical properties. *Applied Surface Science*, 255(13–14):6705 – 6709, 2009.
- [166] H.-Y. Chen, C.-H. Shen, H.-W. Lin, C.-H. Chen, C.-Y. Wu, S. Gwo, V. Yu. Davydov, and A.A. Klochikhin. Near-infrared photoluminescence of vertically aligned InN nanorods grown on Si(111) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 515(3):961 – 966, 2006.
- [167] S. Hernandez, R. Cusco, D. Pastor, L. Artus, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, I. M. Watson, Y. Nanishi, and E. Calleja. Raman-scattering study of the InGaN alloy over the whole composition range. *Journal of Applied Physics*, 98(1):013511, 2005.
- [168] A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka. Raman phonon modes of zinc blende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 75(8):1095–1097, 1999.
- [169] V. V. Emstev A. N. Smirnov I. N. Goncharuk A. V. Sakharov D. A. Kurdyukov M. V. Baidakova V. A. Vekshin S. V. Ivanov J. Aderhold J. Graul A. Hashimoto V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin and A. Yamamoto. Photoluminescence and Raman study of hexagonal InN and In-rich InGaN alloys. *physica status solidi (b)*, (2):425–428, 2003.

- [170] E O Schäfer-Nolte, T Stoica, T Gotschke, F A Limbach, E Sutter, P Sutter, D Grützmacher, and R Calarco. Enhanced light scattering of the forbidden longitudinal optical phonon mode studied by micro-Raman spectroscopy on single InN nanowires. *Nanotechnology*, 21(31):315702, 2010.
- [171] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, and K.-H. Bachem. Evidence for compositional inhomogeneity in low In content (InGa)N obtained by resonant Raman scattering. *Applied Physics Letters*, 73(2):241–243, 1998.
- [172] N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Gorgens, and M. Stutzmann. Compositional fluctuations in GaInN/GaN double heterostructures investigated by selectively excited photoluminescence and Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 74(26):3981–3983, 1999.
- [173] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O’Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and E. Alves. Compositional pulling effects in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers: A combined depth-resolved cathodoluminescence and Rutherford backscattering/channeling study. *Physical Review B*, 64(20):205311–, 11 2001.
- [174] F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, and O. Ambacher. Determination of the composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ from strain measurements. *Acta Materialia*, 57(19):5681–5692, 11 2009.
- [175] R. E. Jones, R. Broesler, K. M. Yu, J. W. Ager, III, E. E. Haller, W. Walukiewicz, X. Chen, and W. J. Schaff. Band gap bowing parameter of $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. *Journal of Applied Physics*, 104(12):123501, 2008.
- [176] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for Nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6):3675–3696, 2003.
- [177] Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Mitsuru Funato, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita, and Shuji Nakamura. Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm. *Applied Physics Letters*, 70(8):981–983, 1997.
- [178] K. P. O’Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton. Origin of Luminescence from InGaN Diodes. *Physical Review Letters*, 82(1):237–240, 01 1999.
- [179] C.-K. Sun, S. Keller, G. Wang, M. S. Minsky, J. E. Bowers, and S. P. DenBaars. Radiative recombination lifetime measurements of InGaN single quantum well. *Applied Physics Letters*, 69(13):1936–1938, 1996.

- [180] E. S. Jeon, V. Kozlov, Y.-K. Song, A. Vertikov, M. Kuball, A. V. Nurmikko, H. Liu, C. Chen, R. S. Kern, C. P. Kuo, and M. G. Craford. Recombination dynamics in InGaN quantum wells. *Applied Physics Letters*, 69(27):4194–4196, 1996.
- [181] Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita, and Shuji Nakamura. Recombination dynamics of localized excitons in In_{0,20}Ga_{0,80}N–In_{0,05}Ga_{0,95}N multiple quantum wells. *Physical Review B*, 55(4):R1938–R1941, 01 1997.
- [182] M. S. Minsky, S. B. Fleischer, A. C. Abare, J. E. Bowers, E. L. Hu, S. Keller, and S. P. Denbaars. Characterization of high-quality InGaN/GaN multiquantum wells with time-resolved photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 72(9):1066–1068, 1998.
- [183] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures. *Applied Physics Letters*, 69(27):4188–4190, 1996.
- [184] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rodl, J. Furthmuller, and F. Bechstedt. Branch-point energies and band discontinuities of III-nitrides and III/II-oxides from quasiparticle band-structure calculations. *Applied Physics Letters*, 94(1):012104, 2009.
- [185] Pen-Hsiu Chang Chuan-Feng Shih, Nie-Chuan Chen and Kuo-Shung Liu. Band Offsets of InN/GaN Interface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 4:7892–7895, 2005.
- [186] J. Segura-Ruiz, G. Martinez-Criado, J. A. Sans, R. Tucoulou, P. Cloetens, I. Snigireva, C. Denker, J. Malindretos, A. Rizzi, M. Gomez-Gomez, N. Garro, and A. Cantarero. Direct observation of elemental segregation in InGaN nanowires by X-ray nanoprobe. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 5(3):95–97, 2011.
- [187] J. S. Barnard M. J. Kappers T. M. Smeeton, C. J. Humphreys. The impact of electron beam damage on the detection of indium-rich localisation centres in InGaN quantum wells using transmission electron microscopy. *J Mater Sci*, 41:2729–2737, 2006.
- [188] Hyung Koun Cho, Jeong Yong Lee, Chi Sun Kim, Gye Mo Yang, Nikhil Sharma, and Colin Humphreys. Microstructural characterization of InGaN/GaN multiple quantum wells with high indium composition. *Journal of Crystal Growth*, 231(4):466 – 473, 2001.

- [189] G.W. Lorimer. Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope; a review. *Mineralogical Magazine*, 51:49–60, March 1987.
- [190] M. Gómez-Gómez, N. Garro, J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, M. H. Chu, A. Cantarero, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi. Radial composition of single InGaN nanowires: a combined study by EDX, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 7(10):864–867, 2013.
- [191] J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, M. H. Chu, S. Geburt, and C. Ronning. Nano-X-ray Absorption Spectroscopy of Single Co-Implanted ZnO Nanowires. *Nano Letters*, 11(12):5322–5326, 2011.
- [192] M Wölz, J Lähnemann, O Brandt, V M Kaganer, M Ramsteiner, C Pfüller, C Hauswald, C N Huang, L Geelhaar, and H Riechert. Correlation between In content and emission wavelength of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nanowire heterostructures. *Nanotechnology*, 23(45):455203, 2012.
- [193] E. O. Schafer-Nolte, T. Stoica, T. Gotschke, F. Limbach, E. Sutter, P. Sutter, and R. Calarco. Highly polarized Raman scattering anisotropy in single GaN nanowires. *Applied Physics Letters*, 96(9):091907, 2010.
- [194] K. Jeganathan, V. Purushothaman, R. K. Debnath, R. Calarco, and H. Luth. Raman scattering on intrinsic surface electron accumulation of inn nanowires. *Applied Physics Letters*, 97(9):093104, 2010.
- [195] L. F. Jiang, W. Z. Shen, H. F. Yang, H. Ogawa, and Q. X. Guo. Temperature effects on optical properties of InN thin films. 78(1), 2004.
- [196] M Kuball, J.W Pomeroy, M Wintrebert-Fouquet, K.S.A Butcher, Hai Lu, and W.J Schaff. A Raman spectroscopy study of InN. *Journal of Crystal Growth*, 269(1):59 – 65, 2004.
- [197] F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, O. Briot, B. Gil, and R.L. Aulombard. Raman determination of phonon deformation potentials in InGaN. *Solid State Communications*, 100(4):207 – 210, 1996.
- [198] K Hestroffer, R Mata, D Camacho, C Leclere, G Tourbot, Y M Niquet, A Cros, C Bougerol, H Renevier, and B Daudin. The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures. *Nanotechnology*, 21(41):415702, 2010.
- [199] A. F. Wright. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Journal of Applied Physics*, 82(6):2833–2839, 1997.

-
- [200] C.T. Foxon, S.V. Novikov, J.L. Hall, R.P. Campion, D. Cherns, I. Griffiths, and S. Khongphetsak. A complementary geometric model for the growth of GaN nanocolumns prepared by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 311(13):3423 – 3427, 2009.
- [201] Liverios Lymperakis and Jörg Neugebauer. Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth. *Physical Review B*, 79(24):241308–, 06 2009.
- [202] D. Segev and C. G. Van de Walle. Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 76(2):305, 2006.
- [203] Florian Werner. Electrical characterization of single InN–Nanowires. Master’s thesis, Göttingen, 2009.
- [204] Young Heon Kim, Jeong Yong Lee, Seong-Ho Lee, Jae-Eung Oh, Ho Seong Lee, and Yoon Huh. Indium-related novel architecture of GaN nanorod grown by molecular beam epitaxy. *Chemical Physics Letters*, 412(4–6):454–458, 9 2005.
- [205] C. J. Barrelet S. Gradecak J. Xiang B. P. Timko C. M. Lieber D. C. Bell, Y. Wu. Imaging and Analysis of Nanowires. *Microscopy research and technique*, 64:373–389, 2004.