



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA



POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

**SÍNTESIS POR DEPÓSITO FÍSICO DE VAPOR Y
CATODOLUMINISCENCIA DE NANOHILOS DE
 β -Ga₂O₃ Y GaN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

Fís. Gabriela Guzmán Navarro

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL:

Dr. José Valenzuela Benavides

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL:

Dr. Fernando Rojas Iñiguez

RESUMEN

En esta tesis se reporta la síntesis de nanohilos de β -Ga₂O₃ y GaN por la técnica de depósito físico de vapor (PVD) sobre sustratos de Si(100), Au/Si(100) y GaN; y el estudio de CL de sus propiedades. Las síntesis se realizaron variando la temperatura y el flujo del gas de arrastre para obtener cambios en las dimensiones, dirección de crecimiento y composición de los nanohilos. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos sobre Si(100) mostraron dobleces u ondulaciones a lo largo de su dirección de crecimiento, en los que se identificó la formación de fallas de apilamiento atómico. Estos nanohilos presentaron una fuerte emisión UV centrada en 3.31 eV atribuida a la formación de excitones auto-atrapados, además de una emisión azul centrada en 2.8 eV, asociada a una transición donador-aceptor entre V_O y pares (V_O, V_{Ga}). Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos sobre sustratos de Au/Si(100) mostraron menor diámetro y pocos dobleces, con una muy débil luminiscencia atribuida a defectos formados por el uso de Au como catalizador. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos sobre sustratos de GaN mostraron un cambio en la dirección de crecimiento, de [100] a [010], al incrementar la temperatura de depósito, de 500 a 600 °C, y usar una atmósfera de NH₃, debido a la anisotropía en la velocidad de crecimiento a lo largo de las direcciones de crecimiento de este semiconductor. Estos nanohilos mostraron una emisión ancha que abarcó todo el espectro visible, compuesta por las bandas amarilla del GaN (2.2 eV), azul (2.8 eV) y UV (3.1 eV) del β -Ga₂O₃. Finalmente, los nanohilos de GaN mostraron forma de nanotubos con paredes delgadas al ser sintetizados a 500 °C, y paredes gruesas al sintetizarlos a 600 °C, en un flujo alto de NH₃ (~ 20 sccm). Estos nanotubos de GaN registraron a 300 K una emisión débil verde-amarilla característica del GaN y asociada a defectos puntuales. A 100 K registraron una emisión de 3.11 eV que se atribuyó tanto a la emisión de borde de banda del GaN como a la emisión UV del β -Ga₂O₃, el cual se formó en estas muestras con una concentración aproximada de 9 % atómico. El uso de Au como catalizador también inhibió la luminiscencia de los nanohilos de GaN.

ABSTRACT

In this thesis we report the synthesis of β -Ga₂O₃ and GaN nanowires using the physical vapor deposition (PVD) technique on Si(100), Au/Si(100) and GaN substrates and the CL study of their luminescence properties. The growths were made varying the temperature and the carrier gases to obtain changes in the dimensions, growth directions and composition of the nanowires. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Si(100) show multiple bends or undulations generated by formation of stacking faults. These nanowires recorded a strong UV emission centered at 3.31 eV attribute to self-trapped excitons, and a blue emission at 2.8 eV associated to a donor-acceptor transition between V_O and (V_O, V_{Ga}) pairs. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Au/Si(100) substrates recorded a decrease in their diameter and luminescence due to formation of defects by the use of Au as catalyst. In contrast, the β -Ga₂O₃ nanowires grown on GaN substrates revealed a change in their growth direction, from [100] to [010], increasing the growth temperature, which confirmed the anisotropy in the growth velocity along the growth directions of this semiconductor. These nanowires shown a broad emission covering the visible spectrum, composed by the GaN yellow band (2.2eV), and the blue (2.8eV) and UV (3.1 eV) emissions of the β -Ga₂O₃. Finally, GaN nanotubes with thin walls were synthesized at 500 °C, and nanotubes with thick walls were grown at 600 °C using a high NH₃ flux (~20 sccm). CL spectra acquired at 300 and 100 K shown a yellow-green and UV (3.1 eV) emissions from samples. The first emission was assigned to native point defects in the GaN, and the second to the GaN band edge and the UV emission of the β -Ga₂O₃, which formed with a concentration of about 9 % at. The use of Au as catalyst also generated quenching in the luminescence of samples.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas especiales a las que deseo agradecer por su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida.

¿Por dónde empezar?!

Bueno pues comenzaré por mis padres que quiero decirles que les estoy eternamente agradecida por todo su amor, apoyo y comprensión, es por ellos que prácticamente soy quien soy y estoy donde estoy, valga la redundancia!

¡A Ochoa! Que gracias a él me levanto todas las mañanas deseando ser lo mejor para él.

A mis grandes y sinceros amigos que nunca me han dejado abajo y me han apoyado en todo, sobre todo por hacernos la vida amena y divertida y feliz y... muchas cosas más.

A toda mi familia: hermano, abuelitos, tíos, primos.... les agradezco su gran apoyo. ¡Por supuesto a mis suegros y cuñados que también son parte de mi familia!

También le estoy eternamente agradecida al Dr. Manuel Herrera por intentar pulir este diamante en bruto y convertirlo en un profesional, así como también al Dr. José Valenzuela y Dr. Fernando Rojas por sus correcciones y sugerencias.

A todos mis profesores que dedicaron su tiempo a formarnos como físicos y grandes personas. A Yanalté por asesorarnos en todos los trámites y ayudarnos con todas esas cosas.

A la Dra. Ma. de la Paz Cruz y el Dr. Santiago Camacho por sus comentarios, correcciones y sugerencias para la revisión de esta memoria.

A los proyectos CONACYT (102519) y UNAM (IN102111).

Bueno, estoy en deuda con todos ustedes y no me queda más que dar mi mejor esfuerzo para ser una gran persona y una gran científica y retribuirles con mucho cariño todo lo que me han dejado.

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Importancia tecnológica del β -Ga ₂ O ₃ y GaN.....	1
1.2. Propiedades físicas y defectos cristalinos del β -Ga ₂ O ₃ y GaN.....	3
1.3. Objetivo General.....	5
1.4. Hipótesis.....	5
1.5. Objetivos particulares.....	5
1.6. Organización de la Tesis.....	7
Referencias.....	9
2. SÍNTESIS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	13
2.1. Depósito Físico de Vapor.....	13
2.2. Descripción del sistema de depósito físico de vapor (PVD).....	14
2.3. Síntesis de nanohilos de β -Ga ₂ O ₃ /Au/Si(100) y β -Ga ₂ O ₃ /Si(100).....	19
2.4. Síntesis de nanohilos de Ga ₂ O ₃ /GaN.....	19
2.5. Síntesis de nanohilos de GaN/Au/Si(100).....	20
2.6 Técnicas experimentales.....	21
2.6.1 Microscopía electrónica de barrido.....	21
2.6.2 Catodoluminiscencia.....	22
2.6.2.1 Sistema experimental empleado.....	26
2.6.3. Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM).....	28
2.6.3.1. Microscopio de Fuerza atómico empleado.....	29
2.6.3.2. Preparación de muestras	30

2.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	31
2.6.5. Difracción de Rayos X.....	33
Referencias.....	35
3. NANOHILOS DE β - Ga₂O₃.....	36
3.1 Resultados y discusión.....	36
3.1.1 Caracterización de estructura, composición y morfología.....	36
3.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	41
3.1.3 Catodoluminiscencia (CL).....	45
Referencias.....	48
4. NANOHILOS DE β-Ga₂O₃ EN SUSTRATOS DE GaN.....	49
4.1 Introducción.....	49
4.2 Resultados y discusión.....	50
4.2.1 Morfología y direcciones de crecimiento.....	50
4.2.2 Composición elemental.....	53
4.2.3 Catodoluminiscencia.....	54
Referencias.....	57
5. NANOHILOS DE GaN.....	58
5.1 Resultados y discusión.....	58
5.1.1 Estructura cristalina y composición.....	58
5.1.2 Morfología.....	59
5.1.3 Microscopía electrónica de Transmisión.....	61
5.1.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	64
5.1.5 Catodoluminiscencia.....	65
Referencias.....	67
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	68
ANEXOS.....	71

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia tecnológica del β -Ga₂O₃ y GaN.

Actualmente las nanoestructuras semiconductoras muestran una relevante importancia tecnológica debido a la capacidad de potenciar sus propiedades optoelectrónicas por el confinamiento espacial de sus portadores de carga. Se tiene así que el confinamiento de los pares electrón-hueco (e-h) incrementa la probabilidad de que recombinen, produciendo en el semiconductor una mayor luminiscencia, o ganancia óptica. Así mismo, este confinamiento espacial produce que sus bandas de energía tiendan a transformarse en niveles discretos de energía, produciendo un incremento en su brecha de energía prohibida. Esta última propiedad permitirá en un futuro próximo diseñar semiconductores con una energía de emisión regulada solo por su tamaño y forma geométrica [1]. Como es bien sabido, la forma geométrica de un sólido nanocristalino determina la distribución de su densidad de estados. Así, se tiene que un nanohilo, o nanoalambre, presenta una distribución de estados en forma de dientes de sierra, mientras que una nanopartícula presenta líneas discretas [2].

Las posibles aplicaciones tecnológicas que pueden darse a las nanoestructuras semiconductoras son muchas, y es hasta ahora que inicia la fabricación a escala industrial de solo algunas de ellas. Particularmente, los nanohilos monocristalinos de GaN y β -Ga₂O₃ presentan un gran potencial en la construcción de aparatos fotónicos, biológicos y magneto-ópticos. Debido a su alta calidad cristalina, gran área superficial, y a los efectos de confinamiento cuántico, el rendimiento de tales aparatos puede aumentar considerablemente [3-5]. Recientemente se ha reportado que el β -Ga₂O₃ en forma de nanohilos incrementa su capacidad de detección de gases adsorbidos, registrando variaciones en su conductividad incluso a altas temperaturas (~1800 °C) [6-9]. Así, se ha propuesto

usar estos nanohilos en la construcción de pantallas planas, dispositivos de conversión de energía solar [10, 11], LED's (Light Emitting Diode) ultravioleta, guías de luz [12, 13], y sensores de gases [14]. Además este semiconductor tiene un alto potencial para ser usado en litografía, memorias ópticas de alta-densidad, y en el desarrollo de FET's (Field Effect Transistors) [15].

Los nanohilos de GaN análogamente han sido propuestos para fabricar FET's [16-22], nano-láseres UV [23, 24], q-bits para espintrónica [25], inversores [26-28], transistores bipolares [27], compuertas lógicas [28], sensores bioquímicos y biológicos [29].

La importancia tecnológica del GaN inició a finales de la década de los 80's, ya que pudo sintetizarse en forma de películas epitaxiales principalmente sobre sustratos de zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A partir de entonces han sido crecidas tales películas usando principalmente las técnicas de MBE (Molecular Beam Epitaxy), HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), y MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Fue hasta finales de la década de los 90's que se logró fabricar la primera unión p-n entre GaN:Mg y GaN, lo cual permitió producir los primeros LD's (Laser Diode) y LED's azules [30-32] que hasta ahora son comercializados en todo el mundo.

La fabricación de pantallas planas (full-colored), LED's y LD's azules [16, 23, 33, 34], y las comunicaciones ópticas actualmente se basan en el uso de películas epitaxiales de GaN [35]. Estos dispositivos son de bajo costo y funcionan con alta eficiencia, representando un bajo consumo de recursos y generando un bajo impacto al medio ambiente. Es esto último lo que les ha valido ser considerados dispositivos de "tecnología verde". Entre los dispositivos catalogados en este grupo se encuentran también las lámparas de luz blanca, construidas a base de nanoestructuras semiconductoras. El reemplazo de las lámparas de iluminación convencional (algunas de las cuales contienen Hg) por estos dispositivos representa para un país el ahorro de millones de dólares anuales por consumo de energía eléctrica [36-44]. En la fabricación de lámparas de luz blanca se han realizado diversos estudios, y en algunos de ellos se ha propuesto controlar el tamaño de los nanocristales para producir radiación en todo el rango del espectro visible [45].

Particularmente para el β -Ga₂O₃, se ha reportado que en forma de nanopartículas produce radiación en el rango azul-verde [46, 47], mientras que en forma de nanovarillas emite en el rango UV - verde [48-50]. En este trabajo de tesis se reporta también que nanovarillas crecidas a lo largo de la dirección [010] generan radiación en el rango UV-rojo (capítulo 4 de esta tesis).

1.2. Propiedades físicas y defectos cristalinos del β -Ga₂O₃ y GaN.

Las propiedades físicas que poseen el GaN y el β -Ga₂O₃ son en buena medida el motivo de que estos semiconductores presenten tanta importancia tecnológica. Así, se tiene que el GaN posee una banda de energía prohibida ancha y directa, de 3.4 eV a 300 K, además de una alta estabilidad cristalina a temperaturas mayores a los 600 ° C. Presenta altos valores en la movilidad de sus portadores de carga, punto de fusión, eficiencia cuántica y en ruptura por campo eléctrico (Tabla I) [34,51]. El β -Ga₂O₃, análogamente, posee un ancho de banda grande, de 4.9 eV a 300 K, el cual es indirecto. Presenta también una alta eficiencia cuántica y un alto punto de fusión (Tabla I) para su fase cristalina más estable, la monoclinica (β) [52].

Propiedad/ Material	GaN Hexagonal (Alfa)	Ga ₂ O ₃ (Beta)
Estructura	Wurzita	Monoclinica
Grupo Espacial	C _{6v} ⁴ (= P6 ₃ mc)	C2 /m
Parámetros de red a 300K	a = b = 3.189 Å c = 5.185 Å	a=12.23Å b= 3.04Å c=5.80Å β =103.7°
Densidad a 300K	6.095 g/cm ³	5.88 g/cm ³
Punto de fusión	> 2500 °C	1740°C
Naturaleza del Borde de Banda E _g	Directo	Indirecto

Tabla I. Propiedades Físicas del GaN y β -Ga₂O₃

Para la síntesis de nanoestructuras de GaN y β -Ga₂O₃ se han venido usando, además de las técnicas de crecimiento epitaxial mencionadas, las técnicas de PVD (Physical Vapour Deposition) [53, 54], CVD (Chemical Vapour Deposition) [55-57], MOCVD [58-61], HVPE [62, 63], VLS (Vapor-Liquid-Solid) [64-73], ablación láser

[72], evaporación térmica [53, 74, 75], los métodos hidrotermal [76], y sol-gel [77], entre otras.

Uno de los mayores logros conseguidos al sintetizar estos semiconductores en forma nanoestructurada es la eliminación de las dislocaciones, que se producen al sintetizarlos en forma de películas epitaxiales. En el GaN, por ejemplo, la concentración de tales defectos extensos suele alcanzar valores de hasta 10^{10} cm^{-2} [78]. Las dislocaciones inhiben considerablemente las propiedades luminiscentes de los semiconductores debido a que son centros de recombinación no-radiativos de los pares electrón-hueco (e-h) [79]. Los defectos puntuales, en contraste con las dislocaciones, se comportan como centros de recombinación radiativos y se forman tanto en películas epitaxiales como en las nanoestructuras semiconductoras. Así, se tiene que para el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ las emisiones atribuidas a defectos puntuales que se han reportado con más frecuencia en la literatura son la UV ($\sim 3.2 \text{ eV}$) y la azul ($\sim 2.8 \text{ eV}$). El origen de la emisión UV se asocia a transiciones intrínsecas de excitones auto-atrapados [10, 80], mientras que el origen de la emisión azul se asocia a recombinaciones tipo donador-aceptor [10, 81]. En el GaN se ha encontrado que presenta conductividad tipo n generada por defectos nativos, los cuales aparentemente son responsables de la formación de una banda amarilla centrada en 2.2 eV [82-88]. Se ha reportado también la formación de una banda azul centrada en 2.8 eV cuyo origen se ha atribuido a una transición desde estados donadores poco profundos (shallow donors), o desde la banda de conducción, a un aceptor profundo (deep acceptor) [88]. Los defectos nativos responsables de la banda amarilla ha sido un tema de controversia desde hace 10 años, y se ha asignado tanto a defectos intrínsecos [86, 87, 89] como a impurezas [90-92].

Algunos defectos extensos, tales como las fallas de apilamiento (stacking faults), también pueden introducir estados electrónicos que influyen en las propiedades luminiscentes de los semiconductores [93]. Por ejemplo múltiples fallas de apilamiento pueden crear pozos cuánticos en películas de GaN, que pueden ligar excitones y producir una extinción de la luminiscencia (luminescence quenching) [94]. Este tipo de fallas juegan un papel importante en el proceso de crecimiento de las nanoestructuras semiconductoras, ya que siendo sitios de alta energía pueden participar como centros de nucleación [95, 96].

1.3. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar las propiedades luminiscentes de nanohilos de β - Ga_2O_3 y del GaN.

1.4. Hipótesis

La técnica de depósito físico de vapor (PVD) permite sintetizar nanohilos homogéneos de β - Ga_2O_3 y GaN, cuyas propiedades luminiscentes asociadas a defectos cristalinos podrán ser estudiadas por la técnica de Catodoluminiscencia (CL).

1.5. Objetivos particulares

- (a) Construir un sistema de depósito físico de vapor (PVD) para sintetizar nanohilos de β - Ga_2O_3 y GaN.
- (b) Determinar las características cristalinas, morfológicas y de composición elemental de los nanohilos para comprender su mecanismo de crecimiento.
- (c) Caracterizar la luminiscencia de los nanohilos mediante la técnica de CL para identificar los posibles defectos cristalinos en el β - Ga_2O_3 y GaN.

JUSTIFICACIÓN DE OBJETIVOS

- (a) El PVD es una técnica que por no requerir reactivos químicos y operar en alto vacío (entre 10^{-4} y 10^{-6} Torr) no genera impurezas de elementos ajenos al compuesto a crecer en forma nanoestructurada. Es una técnica que permite controlar el proceso de cambio de fase vapor-sólido (depósito) en condiciones de equilibrio térmico, permitiendo que un proceso de cristalización se rija por las diferencias en las velocidades de crecimiento de cada dirección cristalográfica. Esta característica permite obtener cristales homogéneos en todo el sustrato, si este se encuentra a una temperatura fija.

- (b) El proceso de cristalización de estos semiconductores se rige por una alta velocidad de crecimiento a lo largo de las direcciones $[\pm 100]$ y $[00\pm 1]$ del β - Ga_2O_3 y GaN, respectivamente. Esto permite obtener estructuras alargadas típicamente de varios cientos de nanómetros de diámetro. El crecimiento lateral de estas nanoestructuras determina su diámetro, y reducirlo al máximo permitirá producir efectos de confinamiento cuántico, lo cual es una de las grandes metas en la síntesis de nanoestructuras semiconductoras. El uso de las técnicas de microscopía de fuerza atómica y electrónica de transmisión, AFM y TEM respectivamente, permite hacer un estudio cristalográfico en nanohilos aislados, mediante el cual se pueden identificar las direcciones de crecimiento lateral para entender cómo varían con la temperatura, presión o flujo de los gases de arrastre usados en la técnica de PVD.
- (c) Los defectos nativos, extensos o puntuales, en un semiconductor modifican considerablemente sus propiedades luminiscentes y su presencia determina la viabilidad de fabricar un dispositivo opto-electrónico. La técnica de Catodoluminiscencia (CL) en un microscopio electrónico de barrido (SEM), es muy sensible para determinar las emisiones luminiscentes de los defectos, debido a que permite controlar el número de electrones que transitan entre los niveles y bandas de energía. La identificación de los defectos nativos en los nanohilos de β - Ga_2O_3 y GaN contribuirá a entender mejor su origen para reducir su formación en el proceso de síntesis.

1.6. Organización de la Tesis

Esta memoria de tesis se estructura de los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Este capítulo de Introducción es referido a la importancia tecnológica que poseen las nanoestructuras de GaN y β -Ga₂O₃. Se describen además las propiedades físicas de estos semiconductores, así como los defectos puntuales y extensos frecuentemente formados.

En el capítulo 2 se describen en detalle las técnicas que se utilizaron para la caracterización de las muestras más representativas obtenidas por la técnica de PVD en esta tesis. Así mismo, se describe el proceso de optimización del equipo de PVD para mejorar el vacío y las condiciones inertes en el crecimiento de las muestras. Se presentan los fundamentos físicos de la técnica de CL, así como la justificación teórica de que sea una técnica adecuada para estudiar las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras semiconductoras. Finalmente se detallan los fundamentos físicos de las técnicas de microscopía usadas para la caracterización de los nanohilos de GaN y β -Ga₂O₃ : 1) Microscopía electrónica de barrido (SEM) en donde se obtienen las imágenes de SEM que permiten estudiar la morfología de las nanoestructuras, aunado a que en este microscopio se ha acoplado la técnica de CL. 2) Microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizada para el estudio de la morfología de los nanohilos con mayor resolución que el SEM. 3) Microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) que da información sobre la estructura cristalina a nivel atómico, permitiendo observar defectos en los nanohilos. 4) Difracción de rayos-X (XDR) que permite determinar la estructura cristalográfica del material obtenido en los crecimientos.

A continuación se presentan los capítulos de los resultados obtenidos en la caracterización de los nanohilos, que se han dividido de acuerdo a las diferentes condiciones de síntesis usadas y a los diferentes semiconductores obtenidos. En el capítulo 3 se expone la caracterización morfológica de los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos sobre sustratos de Si(100) y Au/Si(100), con flujos de N₂ y Ar, realizada por SEM, HRTEM, y AFM, la caracterización cristalina realizada por XRD, y la

luminiscente hecha por CL. El capítulo 4 consta de los análisis morfológicos (SEM, TEM) y de las propiedades ópticas (CL) de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crecidos sobre sustratos sinterizadas de GaN, sin el uso de catalizadores y con un flujo bajo de NH_3 . El capítulo 5 contiene los resultados de la caracterización (XRD, SEM, CL, TEM, AFM) de los nanohilos de GaN, obtenidos sobre sustratos de Au/Si(100) con un flujo alto de NH_3 . Finalmente el capítulo 6 contiene las conclusiones mas relevantes y el trabajo que se puede desarrollar como continuación de esta Tesis.

Referencias.

- [1]Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzò G., y Priolo F., *Nature* **408**, 440 (2000)
- [2]Martienssen W., Warlimont H., *Handbook of Mesoscopic and Nanostructured Materials*, Springer **2005**
- [3]L.I. Berger: *semiconductor materials* CRC. Boca Raton, FL **1997**.
- [4]Cui, Y.; Lieber, C.M.: *Science* 291,851(2001).
- [5]T.Fujisawa, T.H. Oosterkamp, W.G. van der Wiel, B.W. Broer R. Aguado, S.Tarucha, L.P.Kouwenhoven: *Science* 282,932(1998)
- [6]E. G. Villora, K. Shimamura, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl.Phys. Lett.* **92**, 202118 (2008).
- [7]E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshukawa, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202120 (2008)
- [8]Hoefer, U., J. Frank, and M. Fleischer, *Sensors and Actuators B.* **78**, 6 (2001)
- [9]Ogita M, Saika N, Nakanishi Y and Hatanaka Y **1999** *Appl.Surf. Sci.* **142** 188.
- [10]L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 1241.
- [11]D.S. Ginly, C. Bright, *Mater. Res. Soc. Bull.* **25** (2000) 15.
- [12]E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 113112
- [13] [15] E. Nogales, J.A. García, B. Méndez, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 033517
- [14]Wu, W. C., W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, and J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 328 (2000)
- [15]Kosuke Matsuzaki, Hidenori Hiramatsu, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono. *Thin Solid Films* **496** (2006) 37-41
- [16]Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2002**, **2**, 101-104.
- [17]Cui, Y.; Duan, X.; Hu, J.; Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, **104**, 5213.
- [18]Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J.; Lieber, C. M. *Nature* **2000**, **409**, 66.
- [19]Tans, S. J.; Verschueren, R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, **393**, 49.
- [20]Martel, R.; Schmidet, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, **73**, 2447.
- [21]Zhou, C.; Kong, J.; Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, **76**, 1597.
- [22]Collier, C. P.; Arnold, M. S.; Avouris, P. *Science* **2001**, **292**, 706.
- [23]Grade`ak, S.; Qian, F.; Li, Y.; Park, H-G.; Lieber, C. M. *Appl. Phys.Lett.* **2005**, **87**, 173111.
- [24]Pauzauskic, P. J.; Sirbuly, D. J.; Yang, P. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, **96**, 143903
- [25]J Baugh, J S Fung, J Mracek and R R LaPierre. *Nanotechnology* **21** (2010) 134018
- [26]Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Nano Letters* **2001**, **1**, 453.
- [27]Cui, Y.; Lieber, C. M. *Science* **2000**, **291**, 891.
- [28]Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Kim, K.-H.; Lieber, C.M. *Science* **2001**, **294**, 1313
- [29]E.Betzing, J.K.Trautman, T.D.Harris, J.S.Weiner, R.L.Kostelak, *Science* **251**(1991)1468.
- [30]H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48** (5), 353 (1986).
- [31]H. Amano, M. Kito, K. Hiaramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (12), L2112 (1989).
- [32]S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (12A), L1998 (1991).
- [33]Calarco, R.; Marso, M.; Richter, T.; Aykanat, A. A.; Meijers, R.; Hart, A.v.d.; Stoica, T.; Lueth, H. *Nano Lett.* **2005**, **5**, 981-984.

- [34]Johnson, J.; Choi, H.; Yang, P.; Saykally, R. *Nat. Mater.* **2002**, *1*,106 110.
- [35]a) S. Nakamura, *Science* **1998**, *281*, 956; b) F. A. Ponce, D. P. Bour, *Nature* **1997**, *386*, 351.
- [36]X. M. Sui, C. L. Shao, Y. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 113115.
- [37]M. J. Bowers, II, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,15378.
- [38]M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, V. I.Klimov, *Nature* **2004**, *429*, 642.
- [39]M. Ali, S. Chattopadhyay, A. Nag, A. Kumar, S. Sapra, S. Chakraborty, D. D.Sarma, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 075401.
- [40]A. A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2105.
- [41]K. W. Cheah, L. Xu, X. Huang, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 238.
- [42]H. S. Chen, S. J. J. Wang, C. J. Lo, J. Y. Chi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*,131905.
- [43]H. Y. Lu, S. Y. Chu, S. S. Tan, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, *44*, 5282.
- [44]S. Sapra, S. Mayilo, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**,*19*, 569
- [45]M. J. Bowers, II, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,15378.
- [46]T. Chen, K. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 053104.
- [47]H. M. Lam, M. H. Hong, S. Yuan, T. C. Chong, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 2099
- [48]J. Zhang, F. Jiang, L. Zhang, *Phys. Lett. A* **2004**, *322*, 363.
- [49]C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, Y. W. Wang, L. D. Zhang, S. Zhang,*Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3202.
- [50]K. W. Chang, J. J. Wu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 545.
- [51]H.-Z. Zhuang, B.-L. Li, S.-Y. Zhang, X.-K. Zhang,Ch.-S. Xue, D.-X. Wang and J.-B. Shen Vol. 113 (2008) *ACTA PHYSICA POLONICA A* No. 2
- [52]Bailar, J; Emeléus, H; Nyholm, R; Trotman-Dickenson, A. *Comprehensive Inorganic Chemistry.* **1973**, *1*, 1091
- [53]Xu Xiang, Chuan-Bao Cao, He-Sun Zhu. *Journal of crystal growth* 279 (2005) 122-128
- [54]Zhang, H. Z., Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang and S. Q. Feng, *Solid State Commun.* **109**, 677 (1999).
- [55]Chen X, Li J, Cao Y, Lan Y, Li H, He M, Wang C, Zhang Z and Qiao Z **2000** *Adv. Mater.* **12** 1432
- [56]Nam C Y, Tham D and Fischer J E **2004** *Appl. Phys. Lett.***85** 5676
- [57]Choi, Seung Yong Bae, Hee Won Seo, Su Jin Hong, and Jeunghee Park, *Hyunik Yang J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9042-9046
- [58]Kuykendall, T.; Pauzauskie, P; Lee, S.; Zhang, Y.; Goldberger, J.; Yang, P. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1063 1066.
- [59]Kuykendall, T.; Pauzauskie, P. J.; Zhang, Y.; Goldberger, J.; Sirbuly, D.; Denlinger, J.; Yang. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 524 528.
- [60]Wang, X.; Sun, X.; Fairchild, M.; Hersee, S. D. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233115
- [61]Min-Chang J., Byeong-Yun O., Woong L., Jae-Min M., *Journal of Crystal Growth* 268, 149 (2004)
- [62]G. Seryogin, I. Shalish, W. Moberlychan and V. Narayanamurti *Nanotechnology* 16 (2005) 2342–2345.
- [63]Kim, H. -M.; Kim, D. S.; Park, Y. S.; Kim, D. Y.; Kang, Chung, K. S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 991 993

- [64]Wagner R S and Ellis W C (1964) *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [65]Han W, Fan S, Li Q and Hu Y 1997 *Science* **277** 1287
- [66]Chen G S, Zhang L D, Zhu Y, Fei G T, Li L, Mo C and Mao Y Q (1999) *Appl. Phys. Lett.* **75** 2455
- [67]Zhong Z, Qian F, Wang D and Lieber C M (2003) *Nano Lett.* **3** 343
- [68]He M, Zhou P, Noor Mohammad S, Harris G L, Halpern J B, Jacobs R, Sarney W L and Salamanca-Riba L (2001) *J. Cryst. Growth* **231** 357
- [69]Han S, Jin W, Tang T, Li C, Zhang D and Liu X 2003 *J. Mater. Res.* **18** 245
- [70]Kim T Y, Lee S H, Mo Y H, Shim H W, Nahm K S, Suh E-K, Yang J W, Lim K Y and Park G S (2003) *J. Cryst. Growth* **257** 97
- [71]Cheng G, Kolmakov A, Zhang Y, Moskovits M, Munden R, Reed M, Wang G, Moses D and Zhang J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1578
- [72]X. Duan, C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 188 (2000)
- [73]W. Jacobs, Virginia M. Ayres, Mihail P. Petkov, Joshua B. Halpern, Maoqi He, Andrew D. Baczewski, Kaylee McElroy, Martin A. Crimp, Jiaming Zhang, and Harry C. Shaw *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 5, **2007**, 1435-1438
- [74]B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung, S. Kim, S. Nahm, Y. N. Choi, and S. S. Park, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 479 (2002)
- [75]Chi-Liang Kuo and Michael H Huang. *Nanotechnology* **19** (2008) 155604
- [76]Escobedo-Morales A., Herrera-Zaldívar M., Pal U., *Optical Materials* **29**, 100 (2006)
- [77]Can-Yun Z., Xiao-Min L., Xia Z., Wei-Dong Y., Jun-Liang Z., *Journal of Crystal Growth* **290**, 67 (2006)
- [78] S. S. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995)
- [79] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000)
- [80]Mitsuo Yamaga, Tatsuya Ishikawa, Masashi Yoshida, Takamasa Hasegawa, Encarnacion G. Villora, and Kiyoshi Shimamura, *Phys. Status Solidi C* **8**, No. 9, 2621–2624 (2011)
- [81]P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, (1999), p. 344
- [82]F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, and P. J. Wright, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 57 (1996)
- [83]A. Cremades, J. Piqueras, C. Xavier, T. Monterio, E. Pereria, B. K. Meyer, D. M. Hofmann, and S. Fischer, *Mater. Sci. Eng., B* **42**, 230 (1996)
- [84]S. Christansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H. P. Strunk, A. Pelzmann, M. Mayer, M. Kamp, J. Ebeling, C. Zanotti-Fregonara, and G. Salviatti, *Mater. Sci. Eng., B* **43**, 243 (1997)
- [85]T. Suski, P. Perlin, H. Teiseyre, M. Leszcynsky, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Porowski, and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2188 (1995)
- [86]L. W. Tu, Y. C. Lee, S. J. Chen, I. Lo, D. Stocker, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2802 (1998)
- [87]H. Siegle, P. Thurian, L. Eckey, A. Hoffman, C. Thomsen, B. K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1265 (1996)
- [88] Michael A. Reshchikov and Hadis Morkoç *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).

-
- [89]P. Perlin, T. Suski, H. Teiseyre, M. Leszcynsky, I. Grzegory, J. Jun, S.Porowski, P. Boguslawski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, T. D.Moustakas, *Phys. Rev. Lett.* 75, 296 (1995)
- [90]J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 69, 503 (1996)
- [91]C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Mater. Sci. Forum* 258–263, 19 (1997)
- [92]C. Wetzal, T. Suski, J. W. Ager, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K.Meyer, and P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* 78, 3923 (1997)
- [93] Z. Z. Bandić, T. C. McGill, Z. Ikonić, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1997, 56, 3564-3566.
- [94]C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1998, 57, R15052.
- [95]F. Xiao, J. I. D. Alexander, F. Rosenberger, *Phys. Rev. A* 1991, 43, 2977-2992.
- [96]D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, CRC Press, 1992, p. 514.

2. SÍNTESIS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Depósito Físico de Vapor

Como se ha mencionado en el capítulo introductorio, existen muchas técnicas mediante las cuales se pueden sintetizar nanoestructuras semiconductoras. En este trabajo de tesis hemos utilizado la técnica de Depósito Físico de Vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD), la cual puede llegar a involucrar transferencia de material a nivel atómico. El funcionamiento de esta técnica es similar a la de depósito químico de vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) a excepción de que el material a evaporar se encuentra en estado sólido. En la técnica de CVD los reactantes son introducidos en estado gaseoso a una cámara de síntesis, en donde se lleva a cabo una reacción química. En la figura 2.1 se presenta un esquema comparativo de los mecanismos de crecimiento entre las técnicas de PVD y CVD.

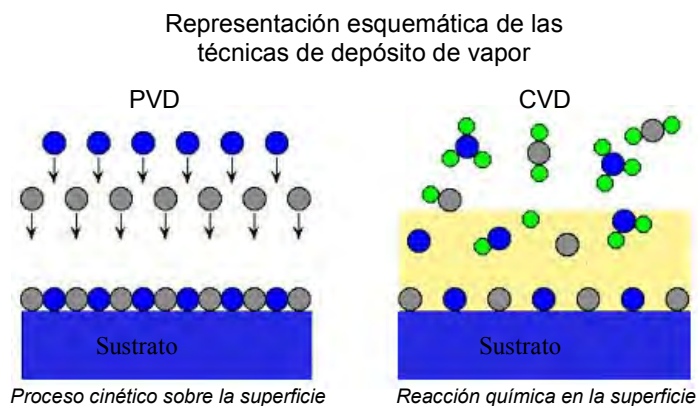


FIGURA 2.1 Esquemas del mecanismo de crecimiento por las técnicas de PVD y CVD.

La síntesis por PVD se lleva a cabo en condiciones de bajo y alto vacío (entre 100 y 1mTorr, respectivamente). La primera etapa consiste en evaporar el material fuente por algún método físico, para que pueda ser transportado hacia el sustrato mediante un gas de arrastre inerte, típicamente argón (Ar), o bien por difusión de masa. En algunos casos el material evaporado reacciona químicamente con el gas de arrastre, propiciando la formación del compuesto a depositar en el sustrato.

Algunas reacciones pueden darse en la superficie del sustrato, simultáneamente con el depósito del material, tal como ocurre con el uso de catalizadores previamente depositados en estos, tales como el In, Al, Ga, Au, Ni entre otros. En la figura 2.2 se muestra un esquema de un sistema de crecimiento típico desarrollado para la implementación de la técnica de PVD.

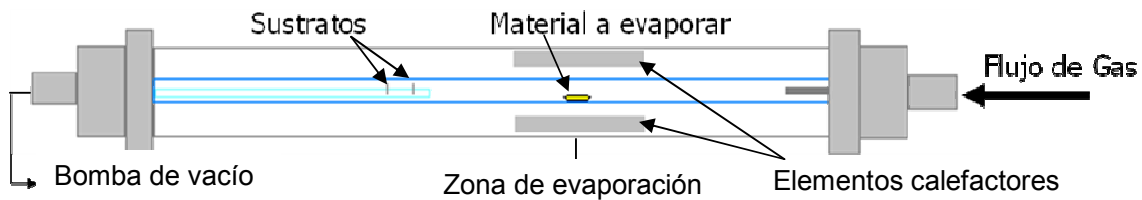


FIGURA 2.2 Esquema típico de un sistema de PVD.

2.2. Descripción del sistema de depósito físico de vapor (PVD).

El sistema de PVD que inicialmente se construyó para el crecimiento de las muestras estudiadas en esta tesis, se muestra en la Figura 2.3. Compuesto por 2 tubos de cuarzo, lámparas de calentamiento, diversos componentes de alúmina, contactos eléctricos y una estructura de acero inoxidable.

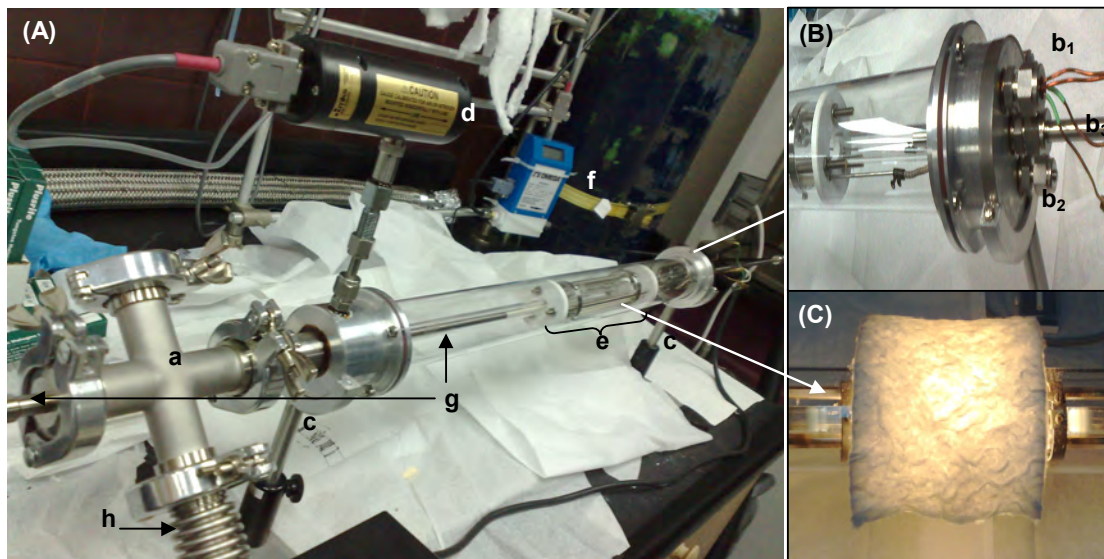


FIGURA 2.3. Sistema de PVP (A) Extremo izquierdo del sistema con el manipulador de muestras y manguera de evacuación. (B) Extremo derecho del sistema de PVD que muestra los pasamuros eléctricos y un tubo de acero para la admisión del gas de arrastre. (C) Fibra de vidrio usada para aislar térmicamente el sistema.

El sistema de PVD se construyó sobre una placa de aluminio perforada que permite fijar dos postes [Fig. 2.3(c)], los cuales soportaron los extremos del sistema de crecimiento. Este primer sistema de PVD usado contenía en su extremo derecho una tapa de aluminio con tres pasamuros, dos eléctricos y uno para un tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro, sellados con un pegamento epóxico [Epoxy technology EPO-TEK 353ND]. Los pasamuros eléctricos b_1 y b_2 [Fig. 2.3 (B)] fueron usados para el paso de corriente eléctrica hacia las lámparas de calentamiento y para un termopar tipo K, respectivamente (no aparece instalado en la Figura). El pasamuro b_3 se usó para la admisión del gas de arrastre (Ar, NH_3 o N_2) cuyo flujo se midió con un flujómetro de masas marca Omega (Modelo FMA-A2302) [Fig.2.3(f)].

En el extremo izquierdo del sistema se colocó un medidor de presión CEP-HPS (HPS/MKS convection enhanced pirani gauge tube) [Fig.2.3(d)] mediante una perforación que se hizo en la parte superior de la tapa de aluminio sellada también con resina epóxica. A esta tapa se le unió una cruceta [Fig.2.3(a)], usando acoplamientos tipo *kwik-flange* (marca MDC, NW 25), que conecta al sistema a la manguera flexible de acero inoxidable [Fig.2.3(h)] para realizar el vacío, y además sujeta un brazo manipulador. El brazo manipulador [Fig.2.3(g)], compuesto por un termopar tipo K y un tubo delgado de cuarzo ranurado donde se colocan los sustratos, permite el movimiento horizontal a lo largo del sistema y así controlar la temperatura del sustrato. Para hacer vacío se usó una bomba mecánica o una bomba turbo molecular según las condiciones requeridas.

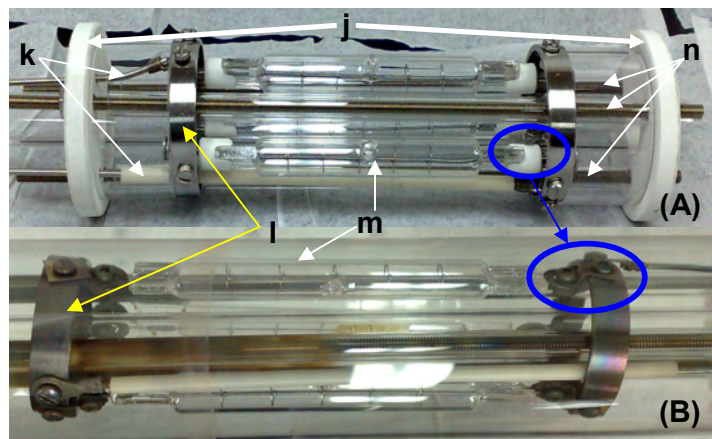


FIGURA 2.4. Lámparas de calentamiento usadas en el sistema para (A) las primeras y (B) finales síntesis por PVD.

El sistema de calentamiento, se construyó mediante 3 lámparas de cuarzo con filamentos de tungsteno [Fig. 2.4(m)], colocadas en paralelo, y rodeando a un tubo de cuarzo de $\frac{1}{2}$ " de diámetro en cuyo interior se realizó la evaporación física del GaN y el depósito de los nanohilos de β -Ga₂O₃ y de GaN. Para soportar este arreglo de lámparas, inicialmente fueron usados los discos de cerámica maquinable [Fig.2.4(j)], unidos mediante tres alambres de acero cubiertos cada uno con tubos de cuarzo [Fig.2.4(n)]. Dos alambres de acero inoxidable [Fig.2.4(k)] se usaron como conexiones eléctricas de las lámparas a través del pasamuros eléctrico b₁ [Figura 2.3 (B)]. El voltaje (corriente) aplicado a las lámparas se controló con un transformador variable.



FIGURA 2.5. (A) Configuración final del sistema de PVD. (B) Sistema de admisión de gas de arrastre para el NH₃

Fue necesaria una segunda configuración del sistema de PVD para optimizar su funcionamiento y mejorar el vacío [Figura 2.5(A) y (B)]. En la sujeción de las lámparas se reemplazaron los discos de cerámica maquinable, ya que estos desabsorbían material que suele ser fuente de contaminación, por discos de aluminio que se colocaron lejos de la zona de evaporación, para evitar la evaporación debido a la alta temperatura del centro del sistema de calentamiento. También se reemplazaron los tubos de cuarzo usados para aislar los alambres de las conexiones eléctricas por tubos de alúmina que resisten temperaturas más altas. A las lámparas se les soldaron arandelas de acero inoxidable para poder sujetarlas con tornillos a los aros de acero y no se cayeran durante la síntesis del material, señalada por círculos azules en la Figura 2.4(B). Se reemplazó además el portasustrato de cuarzo por uno de alúmina, ya que este último se rompía al sacarlo del sistema o manipularlo. En esta segunda configuración del sistema se colocaron pasamuros eléctricos para alta corriente acoplados al sistema con uniones tipo *kwik-flange* (MDC, NW 25)[flechas en figura 2.5(B)], ya que la tapa anterior sellada con epóxico presentaba fuga permitiendo la entrada de aire al sistema, esta nueva configuración brindaba un mejor soporte y seguridad en el manejo de la corriente aplicada a las lámparas. Finalmente, para los crecimientos de GaN se ajustó al pasamuros b_3 mostrado en la Fig. 2.5(B) un sistema de admisión de amoníaco (NH_3) en fase gaseosa, proveniente de la ampollita [Fig.2.5(a)] llena con NH_4OH (80%) que se calentó a una temperatura de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ mediante un tejido térmico, regulando su flujo mediante una válvula de aguja [Fig.2.5(c)] y el flujómetro de masas [Fig.2.5(f)].

Para la evaporación se coloca GaN en polvo (Alfa Aesar, 99.99%) dentro de una canoa de alúmina [Figura 2.6 (D)]. El vapor generado fue transportado usando como gas de arrastre Ar (INFRA 99.99%), amoníaco (NH_3), nitrógeno (N_2), o mediante el flujo bombeo (sin gas de arrastre), dependiendo de las muestras sintetizadas [ver tabla 1 en la sección de anexos]. Los crecimientos de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se realizaron en sustratos de Si(100), Au/Si(100) y pastillas de GaN-sinterizado, mientras que los nanohilos de GaN sobre sustratos de Au/Si(100). Los sustratos se colocaron en las ranuras de un portamuestras de alúmina, o cuarzo (Figura 2.6), sujeto al brazo manipulador [g en Figura 2.3(A)] para controlar la temperatura de depósito.

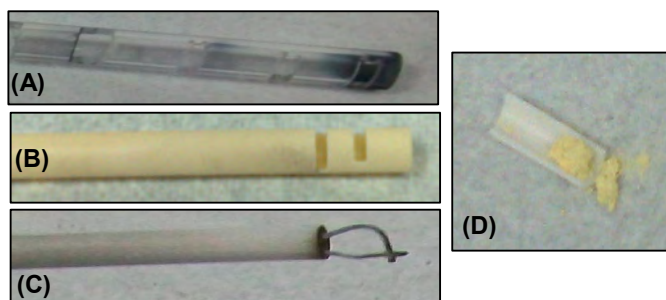


FIGURA 2.6. A) Portasustratos de vidrio, B) portasustratos de alúmina, C) termopar tipo k y D) canoa de alúmina

Los primeros depósitos realizados con la primera configuración del sistema se hicieron sobre sustratos de GaN-sinterizado, que se obtuvieron compactando polvo de GaN (99.99% Alfa Aesar) con un troquel y una prensa hidráulica a una presión de 1.5 Ton, sinterizándolos a una temperatura de 600 °C por 6 horas. Estos sustratos se colocaron dentro del tubo interno de cuarzo del sistema, a diferentes distancias de la fuente de vapor, en donde se colocó el GaN en polvo para ser evaporado. La Figura 2.7 muestra las regiones típicas de los depósitos obtenidos, en una misma corrida, en el tubo interno de cuarzo, asignados a Ga_2O_3 el depósito blanco, GaN el amarillo, y Ga metálico el gris-negro.

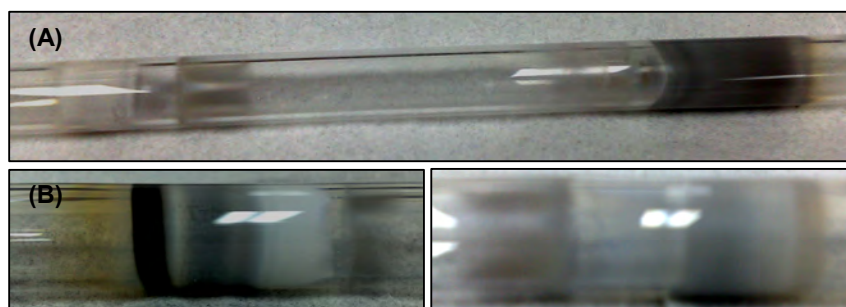


FIGURA 2.7. Depósitos de diferentes compuestos obtenidos con la primera configuración del sistema de PVD.

Usando la segunda configuración del sistema de PVD, los depósitos obtenidos mostraron una menor formación de Ga_2O_3 (zona blanca) debido a la mejora en el vacío del sistema, significando una reducción en la cantidad de oxígeno en la zona de depósito que pudiese llegar a reaccionar con el galio, mostrando regiones transparentes y negras asignadas al depósito de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y Galio metálico (Ga°), respectivamente. Finalmente obteniendo depósito de GaN, zona amarilla en la figura 2.8.

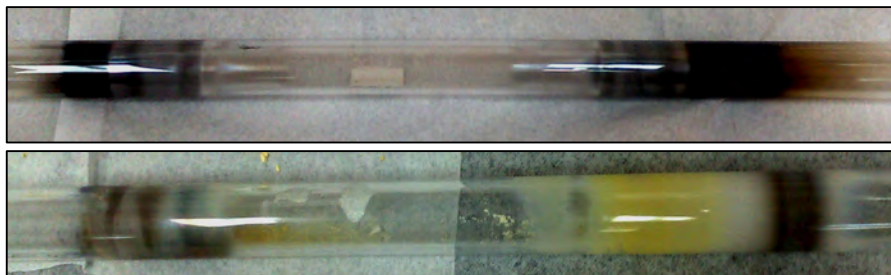


FIGURA 2.8 Imágenes de los depósitos obtenidos con la segunda configuración del sistema de PVD.

2.3. Síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Si}(100)$ y $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$

Los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ fueron sintetizados por descomposición térmica del GaN en polvo y la subsecuente oxidación del Ga depositado en los sustratos de Si(100) o Au/Si(100). Las muestras fueron crecidas en el sistema descrito previamente, que operó a presiones de 100mTorr cuando se usó como gas de arrastre N_2 o Ar (Infra, 99.998%), o 0.1mTorr cuando se usa sin gas de arrastre. El flujo del gas de arrastre se controló con una válvula de aguja y monitoreó por un medidor de flujo (Omega type FMA-A2302). Se colocó polvo de GaN (AlfaAesar, 99.99%) sobre una canoa de alúmina y se calentó a 1500 °C. La temperatura de crecimiento se controló gracias al manipulador lineal equipado con un termopar tipo K. La muestra 1 fue crecida sobre Si(100) a 250 °C, durante 4 horas con flujo de argón (7.8 sccm), la muestra 2 fue crecida también sobre Si(100) a 360 °C durante 8 horas y N_2 como gas de arrastre (3 sccm). Las muestras 3 y 4 fueron crecidas sobre sustratos de Au/Si(100) a 350 y 300 °C respectivamente, durante 6 horas sin gas de arrastre y presión de 10^{-4} Torr. Se realizó un tratamiento térmico en estas dos muestras a 750 °C en alto vacío (10^{-4} Torr) por una hora para reducir sus defectos cristalinos. Las condiciones de crecimiento de éstas, y otras muestras se describen de forma más detallada en la tabla 1 en la sección de anexos.

2.4. Síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$

Los nanohilos de las muestras 5 y 6 fueron crecidos sobre sustratos de GaN. Estos se preparan compactando polvo de GaN en una prensa hidráulica a 1.5 Ton de presión y sinterizando las pastillas obtenidas, de 1cm de diámetro por 1mm de

espesor, a 700 °C por 3 horas. Estas pastillas se seccionaron en pedazos pequeños que fueron usados como sustratos, colocándolos en una canoa de alúmina a 7 y 8 cm, respectivamente, del centro de la zona de evaporación y cerca de la zona de admisión del gas de NH₃ que se introdujo al sistema con flujos entre 10-14 sccm. Los nanohilos de estas muestras 5 y 6 fueron crecidos a presiones de 200 mTorr por un periodo de 3 horas a 600 y 500 °C, respectivamente (usando la tabla 2 de calibración de la temperatura del sistema a 8 A). Los detalles completos de los crecimientos realizados se presentan en la tabla 1 en la sección de anexos.

2.5. Síntesis de nanohilos de GaN/Au/Si(100)

Para la síntesis de los nanohilos de GaN se usaron sustratos de Au/Si(100). Estos se colocaron entre 5-7 centímetros del centro sobre la canoa de alúmina en la región de salida del gas de arrastre, esto es en la parte derecha del sistema. Se usó NH₃ como gas de arrastre con flujos entre 15-30 sccm, a 110 mT. Bajo estas condiciones fueron obtenidas 2 muestras, etiquetadas como 7 y 8, a temperaturas de 600 y 500 °C, respectivamente (calculando las temperaturas con la tabla 2).

2.6. Técnicas experimentales.

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido.

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy SEM*) hacen uso de las diferentes señales provenientes de la interacción de un haz de electrones incidente en un sólido. La figura 2.9 esquematiza las diferentes señales producidas en un SEM.

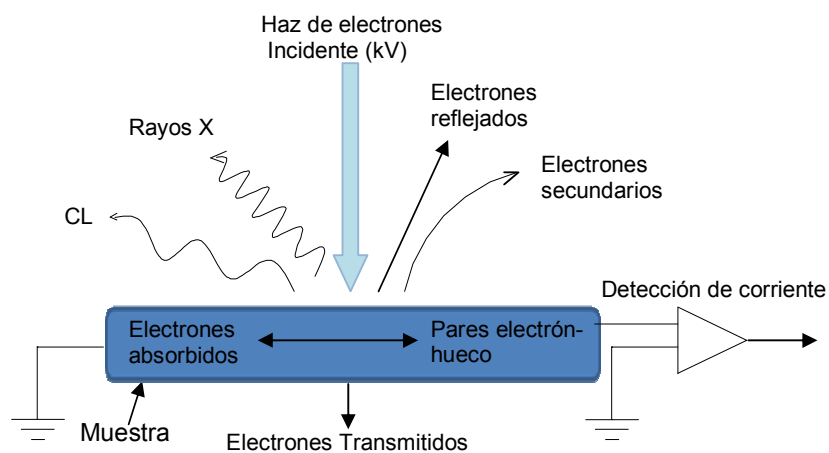


FIGURA 2.9. Productos de la interacción de un haz de electrones con un sólido.

La señal de electrones reflejados, o retrodispersos, son los electrones del haz que se dispersan elásticamente, o casi elásticamente, con la muestra. Los electrones secundarios, de menor energía, se generan como consecuencia de procesos dispersivos más complejos, que implican la pérdida de energía. Estos electrones son emitidos por la muestra con energías típicas de algunas decenas de eV, y es la señal básica en el SEM para adquirir imágenes de topografía. La señal de rayos X se produce por las transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de los elementos que componen a la muestra, y permite cuantificar su composición elemental, incluso con resolución espacial (*mapping* de composición). La señal de CL es radiación electromagnética generada por las transiciones electrónicas entre los estados de energía del sólido cristalino, y es la señal que hemos usado en este trabajo de tesis para estudiar las propiedades luminiscentes de los nanohilos de β - Ga_2O_3 y GaN.

La producción de todas estas señales implica excitar a un sólido con un haz de electrones que pierde energía conforme penetra en él, debido a fenómenos de dispersión electrónica. El haz incidente, típicamente con un diámetro de varios nanómetros, puede alcanzar una anchura de varias micras en el interior del sólido, generando un volumen de pérdida de energía desde el cual se producen las señales de electrones secundarios y rayos X.

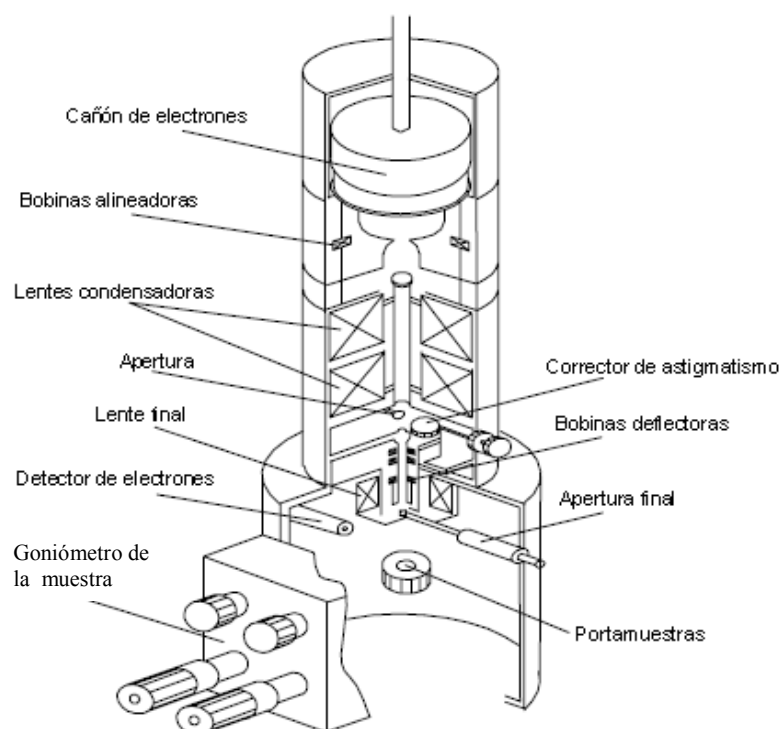


FIGURA 2.10. Esquema de los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.6.2 Catodoluminiscencia

En lo que respecta al modo de operación de CL en un microscopio electrónico de barrido, las señales correspondientes están relacionadas con la generación de pares electrón-hueco (e-h) durante la excitación de un semiconductor con el haz de electrones [1].

En un SEM, el número N de pares e-h formados por unidad de tiempo, es función de la energía de ionización del sólido E_i [2]. Al difundirse en el sólido, estos pares se recombinan tanto radiativa como no-radiativamente. Varios mecanismos causan recombinaciones no-radiativas en los semiconductores, tales como

recombinaciones Auger, recombinaciones en sitios de defectos extensos (dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.), o absorción de energía vía fonones [3]. Las recombinaciones radiativas ocurren principalmente por transiciones interbanda, recombinaciones excitónicas, o recombinaciones a través de centros de impurezas, y todas ellas generan luminiscencia con una energía dependiente de la estructura de niveles de energía del sólido.

En la difusión de los pares e-h es importante considerar su tiempo de vida promedio [1], el cual es proporcional a la longitud de difusión de los pares, L , y a su coeficiente de difusión D en el medio ($\tau = L^2/D$). Debido a que estos portadores de carga pueden recombinarse tanto radiativa como no-radiativamente, con un tiempo de vida asociado para cada evento, tales procesos compiten de forma paralela.

Los materiales con bajas densidades de defectos que generan recombinaciones no-radiativas presentarán altos valores en su eficiencia cuántica. Los nanohilos son un ejemplo de estos materiales, ya que al ser monocristalinos presentan una muy baja densidad de dislocaciones u otros defectos extensos, que en general son no-radiativos. Las películas delgadas semiconductoras tales como el GaP o GaAs presentan densidades de dislocaciones menores a 10^4 defectos por cm^{-2} mostrando eficiencias cuánticas razonables. Como excepción a esta regla se encuentran las películas epitaxiales de GaN, ya que a pesar de tener una densidad de defectos mayor a 10^{10} cm^{-2} emite luz UV de manera muy eficiente [4].

Para un semiconductor que contiene solo un tipo de centro de recombinación radiativo, se puede calcular su eficiencia cuántica usando su correspondiente tiempo de vida de forma independiente, de la forma:

$$\tau = \frac{1}{n\sigma v_{th}} \quad (1)$$

En donde σ la sección eficaz de captura de los centros de recombinación, v_{th} es la velocidad térmica de los portadores de carga y n es la densidad de centros de recombinación (generalmente entre 10^{12} y 10^{19} cm^{-3}). Dependiendo de la interacción coulombiana un rango típico de captura de la sección eficaz es de entre 10^{-25} cm^2 (para capturas repulsivas) y 10^{-12} cm^2 (para capturas atractivas). Así para materiales con una velocidad térmica de los portadores del orden de 10^7 cm/s , el

tiempo de vida τ de los portadores puede variar entre 10^{-14} s hasta decenas de horas. Así mismo la eficiencia de recombinación radiativa de los pares (o eficiencia cuántica interna) que se define como la razón de la tasa de recombinaciones radiativas y la tasa de recombinaciones totales puede ser expresada como:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{n_{nr}\sigma_{nr}}{n_r\sigma_r}} \quad (2)$$

En donde n_r y n_{nr} son la densidad de centros radiativos y la densidad de centros no-radiativos, respectivamente, σ_r y σ_{nr} las secciones eficaz de captura de los centros.

La eficiencia cuántica en un semiconductor es proporcional a la intensidad CL generada por el haz de electrones, la cual como indica la ecuación anterior, será alta si el semiconductor presenta además de una alta densidad de centros radiativos, valores altos en sus secciones eficaces de captura σ_r . También debemos enfatizar que desde los análisis de la intensidad de CL no se pueden distinguir los procesos radiativos de los no-radiativos de forma cuantitativa, como lo indica la ecuación (2). Es posible asegurar que $n_r > n_{nr}$ en la mayoría de los semiconductores con alta calidad cristalina, pero debido a que usualmente los centros de recombinación no-radiativos poseen una mayor sección eficaz de captura, $\sigma_r \ll \sigma_{nr}$ una pequeña concentración de estos puede reducir considerablemente la intensidad de CL [1, 6].

Ya que η depende de los dopantes y de sus concentraciones, de la presencia de defectos y de la temperatura, se puede expresar la eficiencia cuántica interna mediante las probabilidades de transición electrónica entre niveles de energía:

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (3)$$

Donde P_r y P_{nr} son las probabilidades de transición radiativa y no-radiativa, respectivamente. El término P_r es independiente de la temperatura, y $P_{nr} \propto \exp(-E^*/kT)$, donde E^* es una energía de activación. Por lo que se puede escribir:

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp(-E^* / k_b T)} \quad (4)$$

Esta ecuación es importante ya que indica que al reducir la temperatura la intensidad CL de un semiconductor aumentará prácticamente de forma exponencial, viéndose reflejado en el cálculo de la intensidad de la luminiscencia. Dado que la superficie de un semiconductor puede contener una alta densidad de defectos es importante tener en cuenta el análisis de la intensidad CL como función de la profundidad de penetración del haz de electrones. Entonces una forma más práctica de calcular la intensidad CL se hace asumiendo que depende linealmente de la densidad de los portadores minoritarios, Δn , derivándose como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas $\Delta n(r)/\tau_r$:

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3r \quad (5)$$

Donde f es una función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL así como también los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Esta dependencia de la densidad de portadores minoritarios, Δn , con el radio vector r puede sustituirse en la ecuación 5 para calcular la intensidad de CL en una capa de espesor dz a una profundidad z :

$$L_{CL}(z)dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b L \exp(-z/L) dz}{e \tau_{rr} D} \quad (6)$$

Así, se tendrá que la profundidad de generación de la señal de CL puede ser modificada variando la energía del haz de electrones. El rango de profundidad de la señal CL puede variar entre unos 10 nm y varios micrómetros para haces de electrones con energías entre 1 - 30 keV, respectivamente. (Para más detalles ver Holt -Joy 1989 y Yacobi- Holt 1990). Asegurando que la señal obtenida puede ser asignada a las estructuras que se encuentren en el rango de penetración del haz de electrones, es decir si se analiza una nanoestructura la luminiscencia provendrá de esta y no del sustrato, o si la muestra cuenta con un grosor de varias micras y la superficie es cubierta tanto por una capa de nanohilos como por una de depósito de cristales se puede diferenciar de donde proviene la luminiscencia.

2.6.2.1 Sistema experimental empleado.

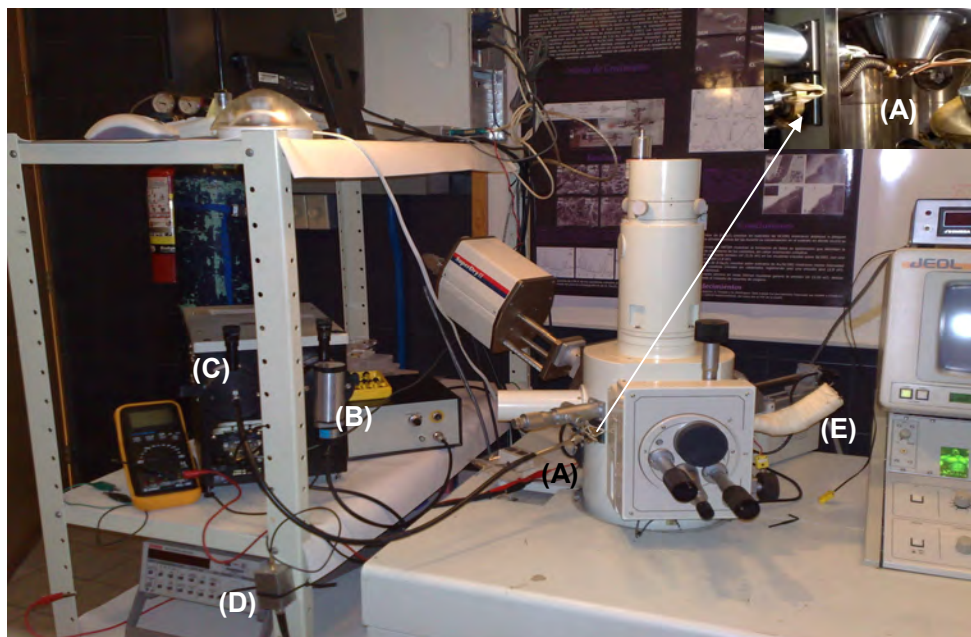


FIGURA 2.11. Sistema de Catodoluminiscencia adaptado al SEM para la toma de imágenes y espectros de CL. Donde los componentes que lo conforman son: A) fibra óptica, B) fotomultiplicador, C) monocromador, D) amplificador de corriente y E) mangueras para el flujo de N_2 .

Para el desarrollo experimental de este trabajo se empleó un microscopio Jeol JSM5300, con el cual se hicieron los estudios de topografía, composición elemental y CL, a 15 keV y en el rango de temperaturas 90 - 300 K. Estas medidas se realizaron con un sistema especialmente adaptado al microscopio. El sistema de colección de luz se compone de una fibra óptica [fused silica (A) en Fig. 2.11] que se colocó lo más cerca posible de la superficie de la muestra dentro del microscopio, llevando la luz hasta un monocromador como muestra (C) en la fig 2.11. Se utilizó un monocromador de 0.3 m de camino óptico, marca SPEX 340, acondicionado con una red de difracción de 1200 líneas/mm. Al monocromador se le adaptó el fotomultiplicador (B) [Fig. 2.11], marca Hamamatsu R928P, como detector. La señal generada por este detector se amplificó usando el amplificador de corriente (D) [Fig.2.11], Keithley 427(428), para poderla representar mediante una imagen o un espectro de emisión CL. Para bajar la temperatura del portamuestras se introdujo por las mangueras (E) [Fig.2.11] N_2 gaseoso (99.9%), previamente enfriado al circular por un contenedor de N_2 líquido.

Con el equipo experimental de la figura 2.11 fue posible obtener tanto imágenes como espectros de CL. Las imágenes se adquirieron a temperatura ambiente a ampliaciones de 500X y 1000X, a 15keV. Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente y a baja temperatura (300-90 K, respectivamente), densidad de corriente del orden de nA, la apertura del fotomultiplicador variaba de acuerdo a la intensidad de la luminiscencia de cada muestra, el haz con 15 keV a las mismas ampliaciones que las imágenes de CL. En la figura 2.12 se muestra un esquema del funcionamiento del sistema para la obtención tanto de imágenes como espectros de CL. Los fotones que provienen de la interacción del haz de electrones del SEM con la superficie de la muestra son colectados por la fibra óptica que se encuentra lo más cercano posible de la misma. Llegando al monocromador se obtiene una señal pancromática que es amplificada a través de un fotomultiplicador que transforma la señal óptica a corriente eléctrica que pasa por un amplificador de corriente antes de ser leída por un software en el ordenador que muestra un espectro de CL o en su defecto se envía al dispositivo de adquisición de imágenes del SEM para obtener una imagen de CL.

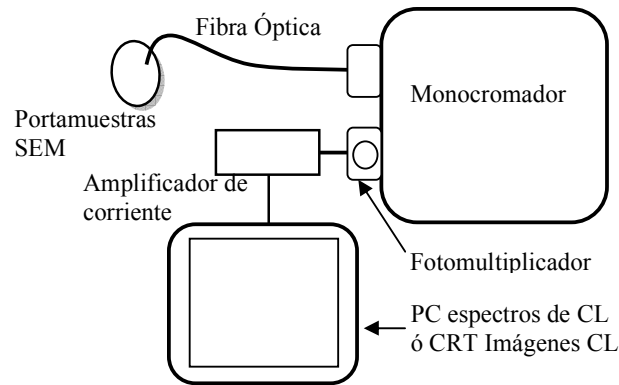


FIGURA 2.12. Esquema del sistema de captura de imágenes y espectros de CL.

2.6.3. Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM)

El AFM es una técnica de caracterización versátil, que permite analizar la superficie de prácticamente todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, aislantes, biológicos), en condiciones de vacío, en aire e incluso en medios líquidos. Bajo las condiciones de operación adecuadas, el AFM permite alcanzar una resolución lateral del orden de 1 Å, y resolución vertical de 0.1 Å. El radio de la punta determina la resolución de las imágenes de superficie adquiridas.

El funcionamiento del AFM está basado en las fuerzas de interacción que existen entre una punta sólida y la superficie de un material. Debido a la diferente naturaleza que pueden presentar estas fuerzas, la información física que se obtiene con un AFM puede ser del tipo topográfico, eléctrico, magnético, etc. La punta del AFM se ubica sobre el extremo de una micropalanca o *cantilever*, cuyas deflexiones se detectan mediante un sistema óptico. Para cuantificar estas fuerzas de interacción se miden las variaciones en la deflexión del cantiléver (modo contacto), o bien los cambios en la amplitud de vibración del mismo sobre una frecuencia de resonancia aplicada (modo dinámico o no-contacto). La punta empleada depende del tipo de información física que se desea obtener del material bajo estudio.

Como parte de la electrónica del AFM, existe un sistema de retroalimentación (*feedback*) que permite mantener constante un valor elegido para la magnitud física a determinar (*setpoint*). A medida que la punta barre un área determinada de la muestra el AFM representará los cambios locales en la fuerza de interacción entre punta y muestra. El barrido de la punta se realiza usando cerámicas piezoeléctricas, que se deforman en las 3 direcciones espaciales, típicamente se usan coordenadas cilíndricas, mediante voltajes que aplica el sistema de retroalimentación.

El sistema óptico de un AFM está compuesto por un láser y un fotodiodo, el cual se divide en 4 sectores para determinar las variaciones del reflejo del haz láser que incide sobre la cara superior del cantilever. De este modo se pueden relacionar la deflexión del cantilever con las fuerzas normales de la superficie, y con la torsión con las fuerzas laterales, o de fricción. Las variaciones en la señal producida por el fotodiodo generan una señal analógica en voltaje, que se usa para representar una

imagen de superficie de una muestra. Esto se representa esquemáticamente en la figura 2.13.

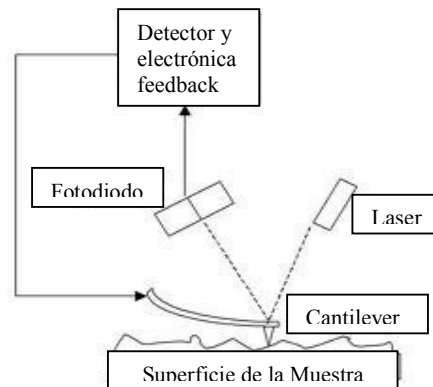


FIGURA 2.13. Esquema de AFM

Así mismo el AFM puede ser usado en modo conductivo (c-AFM) variación del modo de operación tipo contacto que al emplear una punta conductora, típicamente recubierta de Pt, a la cual se le aplica un voltaje respecto a la muestra a estudiar, genera una corriente eléctrica en el contacto cantilever-muestra. La corriente colectada y amplificada durante el barrido de la superficie semiconductor se representa en un mapa de superficie, con contrastes en intensidad que se asocia a la variación espacial de la conductividad eléctrica. En este modo de operación también se obtienen curvas I-V de las cuales se obtiene información acerca de las propiedades de conducción eléctrica del material, hasta del orden de pico-amperios. Estas curvas se obtienen aplicando una diferencia de potencial en un punto fijo de la muestra, así como también se puede aplicar un *bias* constante que permite hacer el barrido de un área, tomando imágenes de corriente de la muestra. Como precaución para no dañar la punta ni la superficie de la muestra a la hora de tomar estas curvas se debe primero tomar curvas de fuerza contra penetración (curvas F-Z), para tener un control del contacto entre la punta y la muestra, las cuales nos brindan además información de las propiedades mecánicas del material en escala nanométrica.

2.6.3.1. Microscopio de Fuerza atómico empleado.

El microscopio de fuerza atómico empleado fue un sistema desarrollado por Nanotec S.L. (UAM, Cervantes AFM system) cuyo sistema de control consiste en una unidad de retroalimentación denominada Dulcinea. La figura 2.14 muestra una

imagen del AFM empleado, así como también el microscopio óptico auxiliar que permite aproximar la punta en los lugares deseados sobre la muestra.

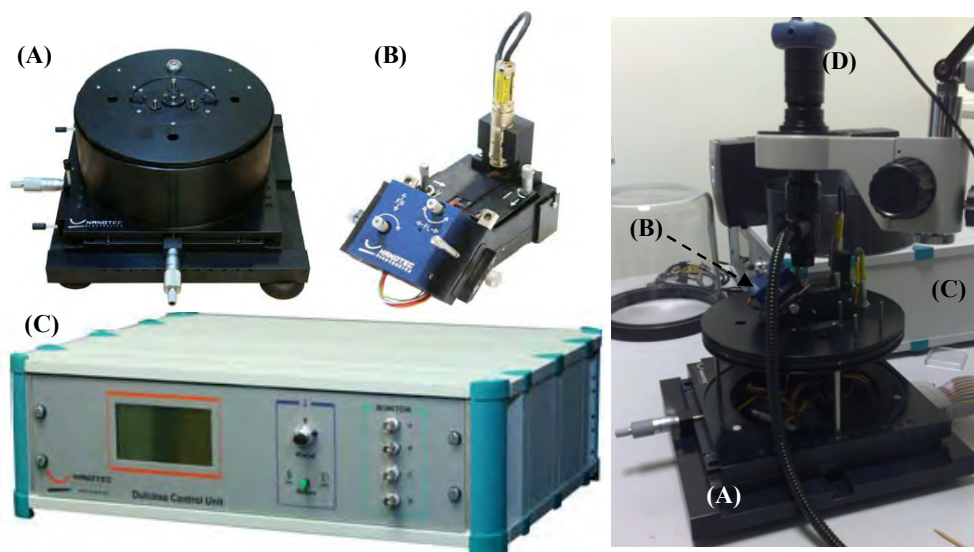


FIGURA 2.14. Sistema de AFM compuesto por (A) Chasis óptico que permite el movimiento del equipo X-Y, (B) Cabeza del AFM que contiene el fotodiodo, el laser y la punta, (C) Electrónica Dulcinea y (D) Microscopio óptico con resolución CCD de 640x480 píxeles.

En este trabajo de tesis se realizaron mediciones de c-AFM en los nanohilos de GaN y Ga_2O_3 , así como curvas de penetración F-Z, las cuales se exponen en los capítulos 3 y 5 de esta memoria. Para las medidas se empleó una punta comercial de Si_3N_4 recubierta de Pt/Ir [Fig. 2.15].



Figura 2.15. Punta comercial de Si_3N_4 recubierta de Pt/Ir,

2.6.3.2. Preparación de las muestras para las medidas de c-AFM

No todas las muestras se pudieron analizar por esta técnica ya que algunas debido al tamaño de las nanoestructuras no permitían el aislar o separarlos de las muestras. Por lo que solo las muestras 2, 3, 4 y 8 fueron estudiadas por esta técnica. Estas muestras fueron raspadas con una navaja colocando el material extraído/raspado en pequeños frascos con agua destilada. Una vez obtenidas las

suspensiones, se colocaron alrededor de 15 gotas sobre sustratos de Au/Si(100) encima de una plancha caliente para evaporar el agua destilada, dejando a los nanohilos dispersados sobre sus respectivos sustratos.

2.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Mediante un TEM se obtienen imágenes de microscopía amplificadas entre 10^3 y 10^6 X, además de patrones de difracción de electrones que son útiles para determinar la estructura cristalina de un sólido. Esta capacidad se debe al haz de electrones altamente monocromático producido en una columna compuesta de un cañón de electrones y un arreglo vertical de diversas lentes electromagnéticas (Figura 2.16).

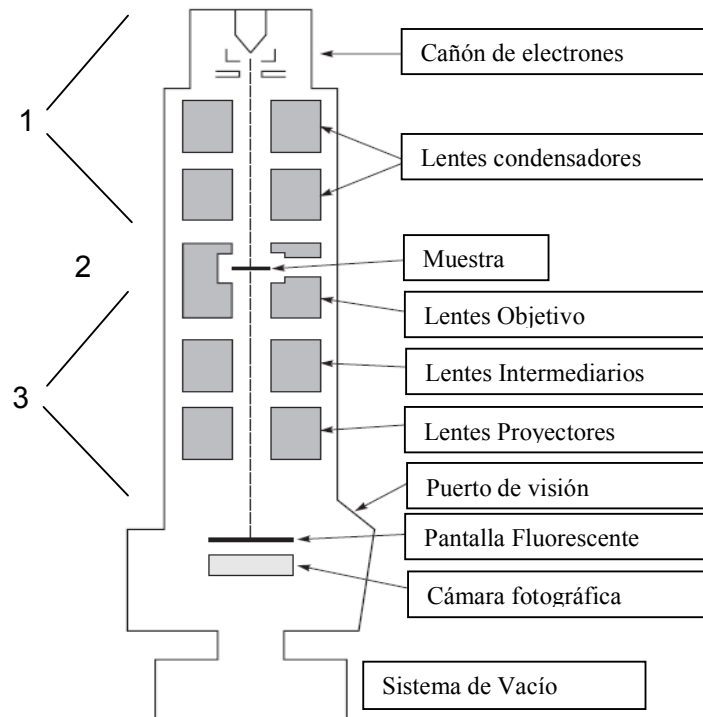


FIGURA 2.16. Componentes básicos de un TEM

Un TEM se divide en tres secciones: 1.- La columna del microscopio compuesta por el cañón de electrones y las lentes electromagnéticas que se encargan de enfocar el haz de electrones en la muestra. 2.- El portamuestras con goniómetro que permite mover la muestra a conveniencia. 3.- El sistema de

adquisición de imágenes que al menos contiene 3 lentes electromagnéticas, que juntas producen una imagen ampliada (o patrón de difracción) de la muestra.

En un microscopio electrónico de transmisión convencional la muestra es irradiada por un haz de electrones con una densidad de corriente electrónica uniforme. El voltaje de aceleración inicial de rutina de estos instrumentos es de 100-200 kV, aunque algunos equipos para mejorar su resolución y transmisión operan con voltajes entre 200-500 kV. La muestra deberá ser muy delgada, típicamente del orden de 5-100nm para ser atravesada por el haz de electrones.

En un TEM el uso del haz de electrones primarios, o de uno de los haces de electrones difractados, da origen a imágenes llamadas de campo claro, o de campo oscuro, respectivamente. Las imágenes de campo claro son las más utilizadas en la caracterización de los sólidos.

Con este microscopio es habitual utilizar la técnica de difracción de electrones para obtener información sobre la estructura y orientación cristalina de un sólido. A diferencia de la difracción de rayos-x el área requerida para la difracción de electrones es mucho menor, por lo que la difracción de electrones se considera una técnica local que permite incluso determinar los efectos cristalográficos que producen los defectos de un sólido.

Teniendo en cuenta que los electrones emitidos en vacío con una energía de 50 keV presentarán una longitud de onda de tan solo 5 pm (0.005 nm), estos podrán atravesar las separaciones interatómicas de un cristal, sin difractarse considerablemente por varias micras. Si el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos atómicos dentro del material, como en el caso de rayos-X. Por lo que es posible formar un patrón de difracción de electrones transmitidos como muestra la Figura 2.17.

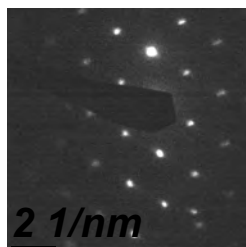


FIGURA 2.17. Patrón de difracción de electrones típico de los nanohilos de Ga_2O_3

El TEM usado para las medidas presentadas en esta tesis fue un Jeol JEM 2010 operado a 200 keV.

2.6.5. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. Su principio de operación se fundamenta en la interacción de una onda electromagnética con un sólido (cristalino). Dado que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, presentan una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales, la cual está comprendida entre 0.15 - 0.4 nm, por lo que al incidir en estos serán difractados eficientemente por átomos individuales. Cuando un haz de rayos X incide en un par de planos cristalinos paralelos como los que muestra la Figura 2.18, se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase. Esta condición de difracción se resume en la **Ley de Bragg**: $2d\text{Sen}\theta=n\lambda$ [Fig. 2.18]

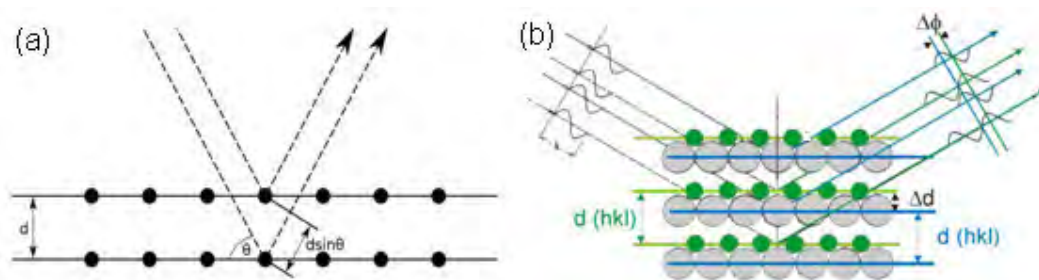


FIGURA 2.18. Esquema de Von Laue de la Ley de Bragg de la Difracción de Rayos-X (a) para una sola clase de átomos (b) un cristal compuesto de dos átomos distintos

El proceso de difracción es descrito en términos de los rayos que inciden con un conjunto de planos con un ángulo θ respecto a estos haces incidentes, difractándolos a un ángulo 2θ . Cuando en la interacción cristal-radiación se produce una situación de máximo de difracción, el fenómeno es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos de índices de Miller y espaciado d . Este espaciado es la distancia interplanar d y se obtiene gracias a los índices de Miller h,k,l que son determinados por la forma de la celda unitaria. En la Fig. 2.18(b) se puede ver la descripción del modelo de Bragg cuando tenemos átomos distintos, originando diferencias entre las fases de los rayos difractados por lo que dan diferencia en las intensidades de los máximos de

difracción, lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal. La mayor densidad de electrones se encuentra alrededor de los átomos, sin embargo, las intensidades dependen del tipo de átomo y donde se localiza dentro de la celda unitaria.

Un equipo de Difracción de rayos-x cuenta con un goniómetro, este es un mecanismo ensamblado que consta de un portamuestras, un brazo detector y un sistema de desplazamiento. La distancia entre el punto focal del rayo-x a la muestra es la misma que de ésta al detector. Al mover angularmente el portamuestra y el detector en una relación 1:2, el haz difractado estará enfocado en un círculo de radio constante. El detector se mueve en este círculo. Para el goniómetro $\theta:2\theta$ el tubo de rayos-x es estacionario, es decir, la muestra es movida un ángulo θ y el detector simultáneamente movido 2θ . El punto focal de un tubo de rayo-x estándar es alrededor de 10 mm largo y 1 mm ancho, con una potencia de 2000 W, lo que resulta en una potencia de carga de 200 W/mm^2 . El rango de potencia depende de la conductividad térmica del material objetivo. Para un tubo de rayo-X de Cu es 463 W/mm^2 . Esta potencia es lograda por un largo y fino tubo de enfoque y un objetivo de 12mm largo y 0.4mm ancho. Las líneas de radiación X del tubo son la $\text{CuK}\alpha_1$ y la $\text{CuK}\alpha_2$, y sus longitudes de onda son 0.154056 y 0.154439 nm, respectivamente [fig. 2.19]

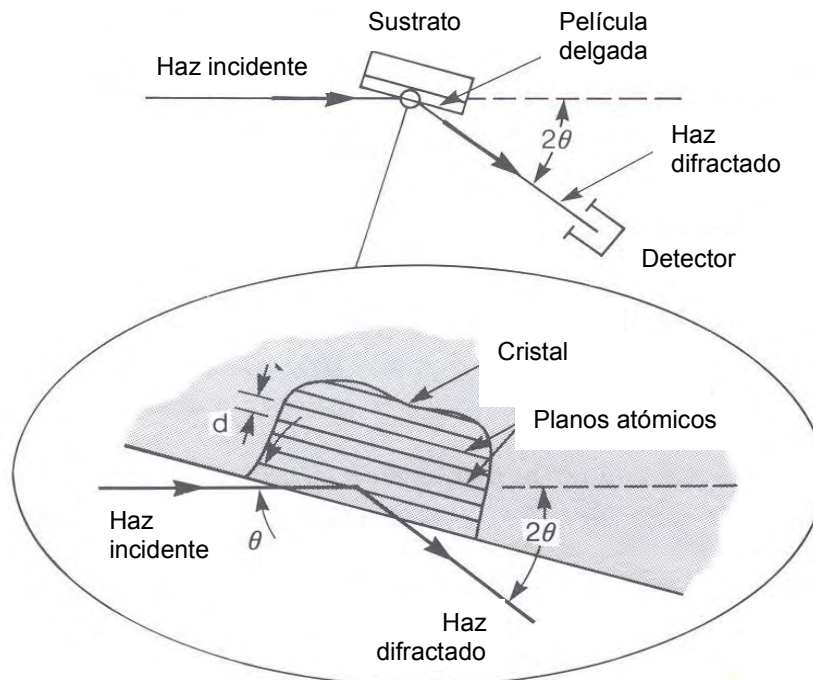


FIGURA 2.19. Esquema de un equipo de difracción de rayos-x

Un espectro típico de difracción consiste en una gráfica de intensidades de los haces difractados, contra el ángulo del detector 2θ . Los espectros de difracción de materiales tanto orgánicos como inorgánicos están almacenados en una base de datos llamada ICDD (por sus siglas en inglés International Center Diffraction Data), o más conocido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Para los análisis de difracción de rayos X en este trabajo de tesis se usó un difractómetro de rayos X Phillips X'pert x-ray con una fuente de excitación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$).

Referencias.

- [1] B. G. Yacobi, and D. B. Holt "Extended Defects in semiconductors", Cambridge University Press (2007).
- [2] D. B. Holt, *Microcharacterization of Semiconductors*, Academic Press Limited, 245 (1989).
- [3] Henry, C.H. et al., 1976, *J. Luminescence*, 12/13, p. 47
- [4] Lester, S. D., Ponce, F. A., Craford, M. G. and Steigerwald, D. A. (1995). *Applied Physics Letters*, 66, 1249_51.

Bibliografía Adicional.

- B. G. Yacobi, and D. B. Holt, "Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids", Academic Press, p55 (1994).
- L. Reimer H. Kohl "Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation" Fifth Edition, Springer.
- *Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM, and AEM*; Ray F. Egerton, Springer.
- *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*. Shuji Nakamura and Shigefusa F. Chichibu; CRC Press

3. Nanohilos de β -Ga₂O₃

3.1 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización cristalina, morfológica, de composición y luminiscente de las muestras de óxido de galio sintetizadas en sustratos de Si(100) y Au/Si(100). Así como también discutimos el efecto de las condiciones de crecimiento y de los tratamientos térmicos en las propiedades luminiscentes de los defectos en los nanohilos. Como mecanismo de crecimiento/formación de los nanohilos de β -Ga₂O₃ hemos sugerido un proceso de oxidación de galio metálico sobre los sustratos expuestos a diferentes temperaturas. Así, los nanohilos crecidos en Si(100) mostraron dobleces u ondulaciones producidos por la difusión térmica de Galio metálico (Ga⁰) sobre el sustrato. Los nanohilos obtenidos sobre los sustratos de Au/Si(100) fueron rectos con algunos dobleces en sus extremos. La catodoluminiscencia de los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos en sustratos de Si(100) mostró una fuerte emisión UV, alrededor de 3.31 eV, con una componente azul débil centrada en 2.8 eV. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos en Au/Si(100) mostraron una menor intensidad CL, con una emisión bien definida en 2.8 eV. Un tratamiento térmico a 750 °C en estas muestras, en flujo de Ar, reveló la generación de la emisión UV centrada en 3.28 eV, así mismo el decremento en CL de la emisión azul. Este comportamiento se atribuyó a un recocido de vacancias de oxígeno.

3.1.1 Caracterización de estructura, composición y morfología.

Los patrones de difracción de rayos X (DR-X) de las muestras crecidas en los sustratos de Si(100) y Au/Si(100) se presentan en la Figura 3.1. Estos patrones revelaron que la estructura cristalina de las muestras correspondió a la fase monoclinica del óxido de galio (β -Ga₂O₃). Las muestras 1 y 2, crecidas sobre Si(100), mostraron una alta intensidad en los picos de difracción correspondientes a esta estructura, mientras que la muestra 3, crecidas sobre Au/Si(100) mostró solo la presencia de los picos asociados a los planos (-202), (111), (-113) y (-217). La alta

intensidad de estos picos en los patrones de difracción de todas las muestras indicó que los nanohilos sintetizados en ambos sustratos poseen características cristalinas similares. La muestra 4 al contener una capa muy delgada del material solo registró el pico correspondiente al sustrato de Si(100).

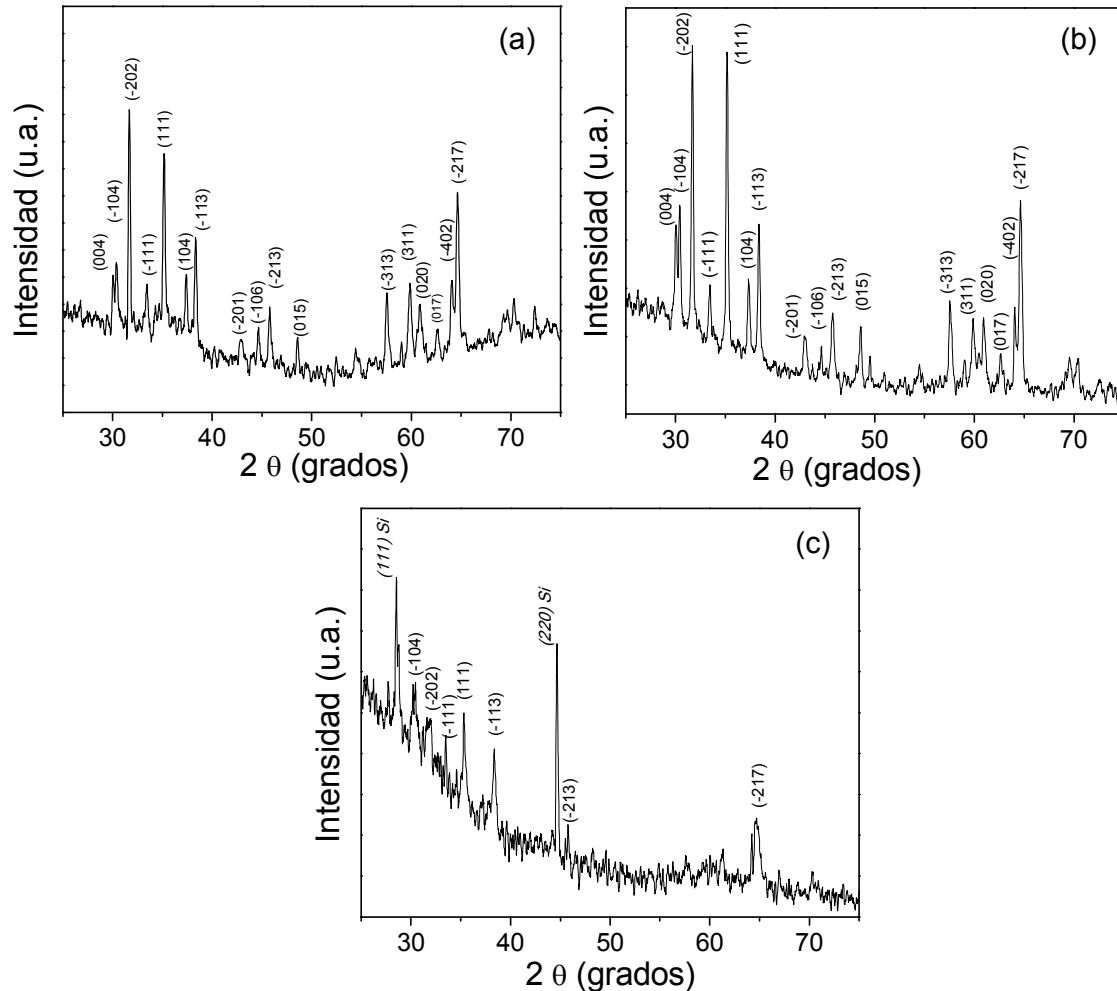


FIGURA 3.1. Espectros de XRD de las muestras (a-c) 1-3 con picos correspondientes a la estructura monoclinica del β -Ga₂O₃.

Las imágenes de SEM de la muestra 1 revelaron la presencia de estructuras compuestas por esferas, con diámetros entre 1-15 μ m, y nanohilos con diámetros entre 100 nm y 1 μ m [Fig. 3.2(a)]. Las esferas grandes mostraron un inesperado colapso al enfriarse a 90 K [recuadro en Figura 3.2(a)], recuperando su forma al calentarse a temperatura ambiente y generando estrías en su superficie [etiquetas A y B en Fig. 3.2(a)]. Este comportamiento sugiere que tales esferas contienen un gas en su interior, aparentemente atrapado durante la síntesis.

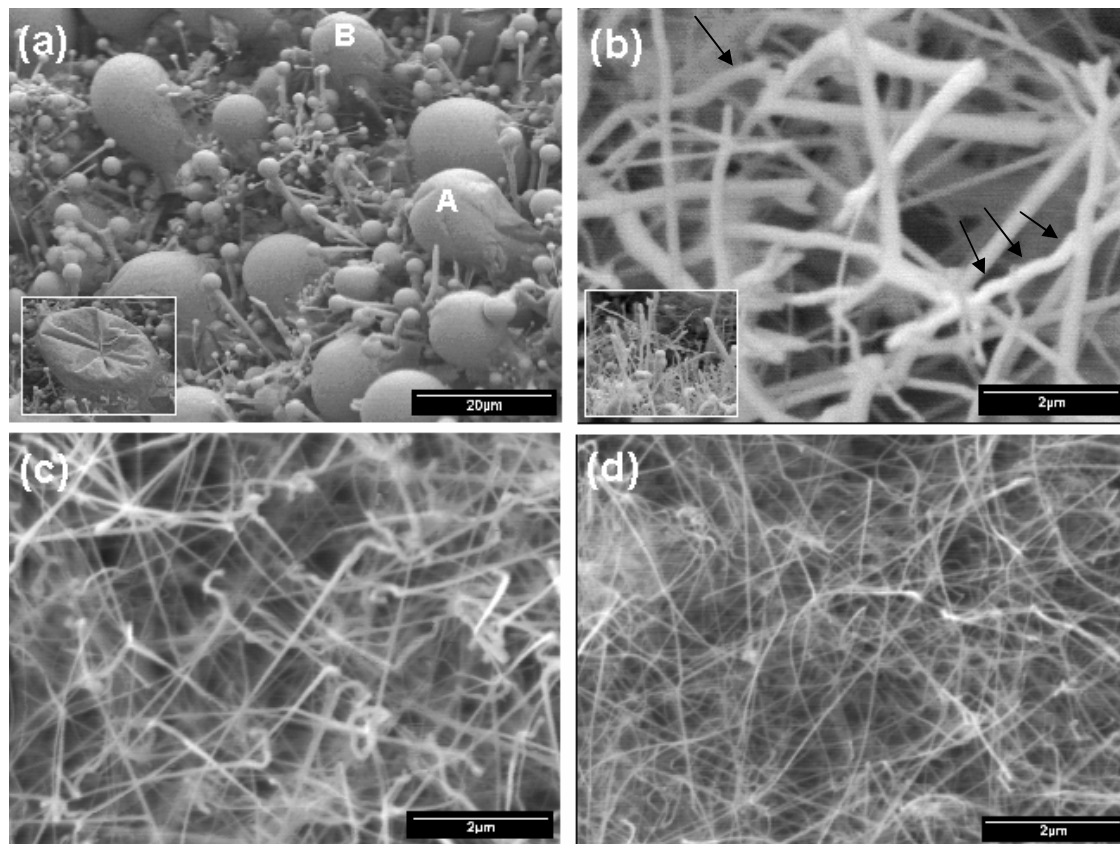


FIGURA 3.2. Imágenes de SEM típicas de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. (a) Muestra 1 formada por nanohilos y esferas. El recuadro muestra una esfera “desinflada” y las etiquetas A y B señalan las estrías generadas al “inflarse”. (b) Muestra 2 formada por nanohilos con diversos dobleces (señalados con flechas) y terminaciones en esfera (recuadro). (c y d) Muestras 3 y 4, respectivamente, con nanohilos delgados y homogéneos.

Las mediciones de EDS de la muestra 1 revelaron que las esferas son compuestas principalmente por galio, mientras que los nanohilos adheridos a estas contienen de galio y oxígeno (Figura 3.3). La formación de esferas de Ga en la síntesis de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no es un fenómeno nuevo, recientemente Sacilotti *et al* reportaron la presencia de esferas similares en muestras crecidas usando la técnica de MOCVD [1]. Estos autores reportan que el Ga metálico formado en sus nanohilos se debe a la descomposición del precursor metal-orgánico utilizado, y proponen que este metal podría actuar de forma similar al oro cuando se utiliza como catalizador durante la síntesis de nanohilos. Así mismo, la síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ por evaporación térmica de Ga° , con una subsecuente oxidación, se ha reportado previamente por varios autores [2-4]. En nuestro caso, el galio metálico producido por la descomposición de GaN aparentemente condensó en el sustrato de Si(100), y se oxidó por el aire residual del sistema, formando los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ durante

la difusión térmica del Ga. La forma ondulada de los nanohilos de β -Ga₂O₃ mostrada en la figura 3.3(a) [flechas], correspondiente a una región poco densa de material depositado, refleja el fenómeno de difusión térmica sobre el Si(100).

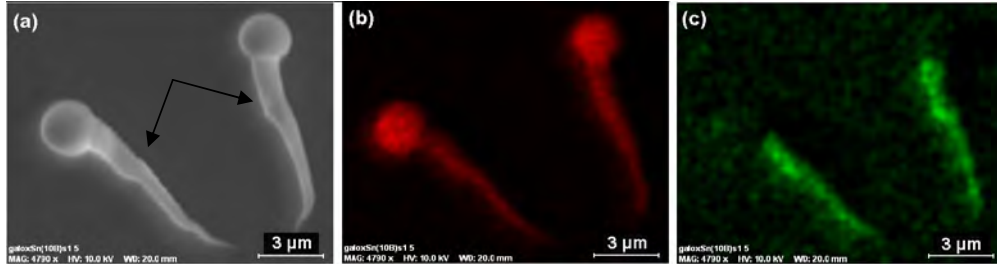


FIGURA 3.3. (a) Imágenes de SEM (las flechas señalan los dobleces) y mapeo elemental EDS adquirido para (b) galio (serie K) y (c) Oxígeno (serie K) sobre la misma área.

La muestra 2 presentó nanohilos de β -Ga₂O₃ más largos que los de la muestra 1 [Fig. 3.2(b)], con diámetros entre los 200 y 500 nm, y caracterizados por presentar diversos dobleces a lo largo de su dirección de crecimiento. Estos nanohilos también mostraron la formación de pequeñas esferas al final en sus extremos [recuadro en Fig. 3.2(b)], lo cual sugiere que su mecanismo de crecimiento fue similar al de la muestra 1. Para estudiar el origen de los dobleces en los nanohilos se tomaron imágenes de alta resolución con el TEM (HRTEM) en diferentes regiones a lo largo de uno de ellos [zonas 1-3 en Fig. 3.4(a)]. La región 1 corresponde al doblez del nanohilo. La región 2 a una zona alejada del doblez y previa al cambio en la dirección de crecimiento del nanohilo. La zona 3 a una región próxima al doblez y posterior al cambio en su dirección de crecimiento.

La figura 3.4(b) muestra la formación de una falla de apilamiento (flechas) que delimita el cambio en la dirección de crecimiento del nanohilo estudiado. Este cambio de dirección está representado por flechas negras en la Figura 3.4. La figura 3.4(c) muestra que la dirección de crecimiento del nanohilos antes del doblez corresponde a la dirección [100]. La figura 3.4(d) muestra que después del doblez del nanohilo su dirección de crecimiento posee componentes vectoriales a lo largo de las direcciones [100] y [00-1], permaneciendo inalterado el alineamiento atómico. Este último fenómeno ocurre típicamente en planos de deslizamiento, formados al aplicar una fuerza lateral a un cristal, y generando una superficie escalonada como la que muestra la Figura 3.4(d). Hemos propuesto que la difusión térmica del galio

metálico durante su oxidación produce estos planos de deslizamiento en el nanohilo.

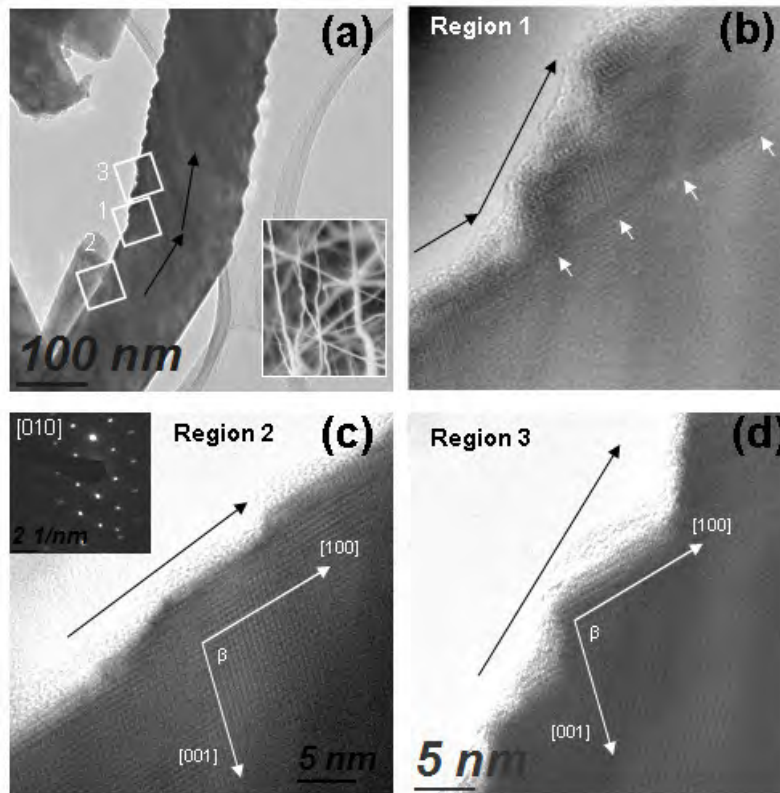


FIGURA 3.4. (a) Imagen de TEM de un nanohilo de la muestra 2 mostrando 3 diferentes zonas próximas a un doblez. El recuadro muestra los diversos dobleces en estos nanohilos. Imágenes de HRTEM correspondiente a la (b) zona 1 con un falla de apilamiento (flechas), (c) zona 2 con un crecimiento del nanohilo a lo largo de la dirección [100], y (d) zona 3 con un cambio en la dirección de crecimiento y la misma alineación atómica de la región 2. Las flechas negras muestran la dirección de crecimiento del nanohilo.

Las muestras 3 y 4 crecidas sobre sustratos de Au/Si(100) mostraron la formación de nanohilos de β -Ga₂O₃ homogéneos y delgados [Figs. 3.2(c) y (d)]. Aparentemente el uso de Au como catalizador generó un decremento en su diámetro y evitó la formación de dobleces y micro esferas de galio, como en el caso de la muestra 2. El diámetro promedio de los nanohilos de la muestra 3 registró un valor de 120 nm, mientras que los de la muestra 4 registró un valor de 80 nm. Esta diferencia en su grosor también puede ser atribuida a la diferencia en la temperatura de crecimiento de cada muestra como ocurre con otros semiconductores. La muestra 3 fue crecida a 350 °C, mientras que la muestra 4 creció a 300 °C.

3.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La figura 3.6 (a) muestra una imagen de AFM de un nanohilo delgado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de la muestra 2 representado en 3D, y revela una longitud mayor a la longitud de barrido de 5 μm . Debido a los efectos de convolución de la punta del *cantilever* el espesor del nanohilo se determinó sólo mediante perfiles de altura, registrando un valor de 25 nm como muestran las Figuras 3.6 (b) y (c).

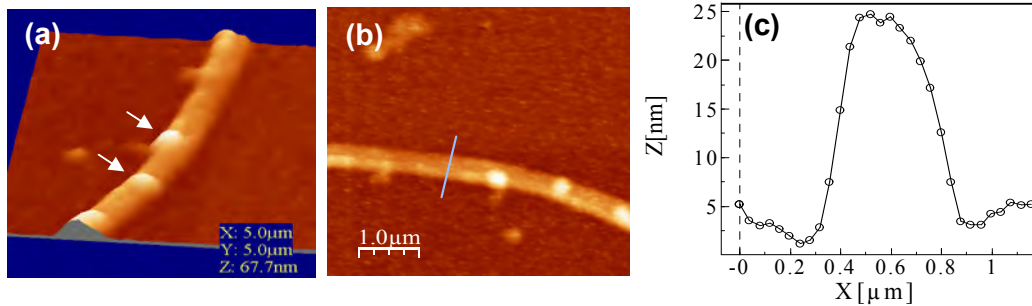


FIGURA 3.6. Imágenes de AFM representadas en (a) 3D y en (b) 2D de un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de la muestra 2 puesto sobre un sustratos de Au/Si(100). (c) Perfil de altura de este nanohilos.

Estas imágenes revelaron la presencia de pequeños cristalitas adheridos a la superficie del nanohilo [flechas en Fig. 3.6(a)], los cuales son formados durante su síntesis debido al crecimiento lateral del nanohilo. La Figura 3.7(a) muestra claramente que a lo largo de un nanohilo se forman regiones de mayor espesor (flechas), las cuales posiblemente terminan por unirse entre sí a lo largo del mismo, incrementando así su diámetro [flechas punteadas en Fig. 3.7(a)]. La Figura 3.7(b) presenta otro nanohilo de la muestra 2 con un segmento mas grueso localizado cerca de su extremo, claramente revelado por su correspondiente imagen de la derivada de la altura z respecto a las direcciones de barrido x - y [flecha en Fig. 3.7(c)].

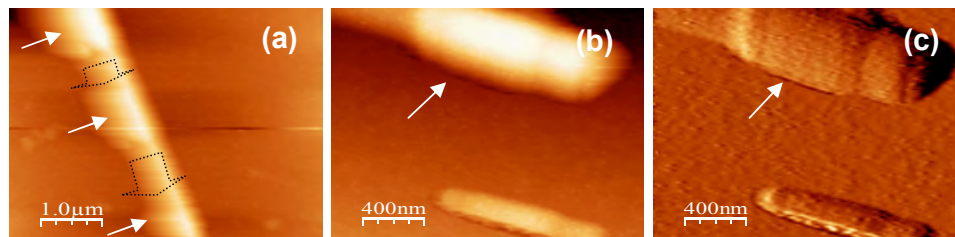


FIGURA 3.7 (a-b) Imágenes de AFM de dos nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Si}(100)$ de la muestra 2. (c) Imagen de derivada de la imagen (b).

En estos nanohilos fueron tomadas curvas de fuerza normal contra penetración (curvas $F\text{-}z$) usando el mismo cantiléver de $\text{Pt}/\text{Si}_3\text{N}_4$. La figura 3.8(a) muestra un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en el cual se tomó la curva $F\text{-}z$ presentada en la Figura 3.8(b). La curva roja muestra la variación de la fuerza normal debido a la compresión del piezoelectrico en la dirección z . Esta curva registró valores negativos en la fuerza normal debido a la adherencia del cantiléver en el nanohilo para un rango de valores de z entre 5 y 15 nm. La curva verde representa el incremento de la fuerza normal debido a la elongación del piezoelectrico en la dirección z , con fluctuaciones de repulsión y atracción del cantiléver para valores inferiores a los 20 nm. Este efecto muestra una clara fuerza de adherencia del nanohilo hacia el cantiléver, cuyo origen no fue investigado.

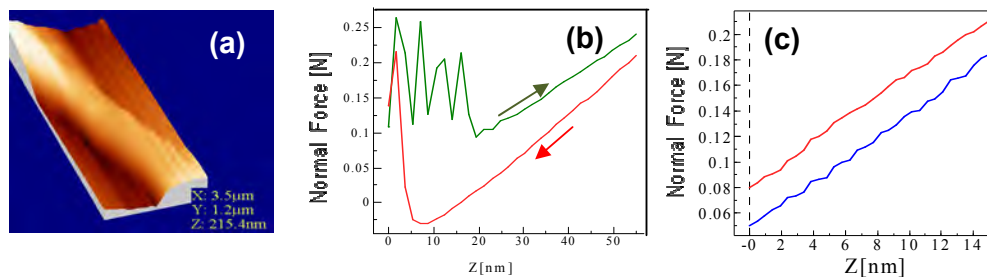


FIGURA 3.8 Nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Si}(100)$ de la muestra 2 donde (a) es la imagen 3D del nanohilo, (b) son las curvas de $F\text{-}z$ sobre la superficie del nanohilo y (c) curva $F\text{-}z$ tomada para establecer la proximidad entre la punta y el nanohilo en modo contacto del AFM.

La figura 3.8(c) representa una curva $F\text{-}z$ adquirida una vez que el cantiléver se aproximó a la muestra para hacer un barrido y adquirir la imagen de la Figura 3.8(a). Esta curva muestra una dependencia lineal entre z y la fuerza normal, debido básicamente a la deformación elástica del *cantiléver* durante la elongación del piezoelectrico en la dirección z .

La figura 3.9 muestra otro nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con su correspondiente curva de penetración $F\text{-}z$, adquirida para deformaciones mayores del cantiléver en comparación de la fig. 3.8(c), registrando el mismo valor para su constante de elasticidad. Esta ausencia de cambio en la dependencia lineal del cantiléver para valores grandes de z indica que el nanohilo no sufrió deformaciones mecánicas por una fuerza normal aplicada de hasta 0.7 nN. Por otro lado, las curvas de las figuras 3.8(c) y 3.9(b) muestran oscilaciones muy tenues que aunque podrían tener un origen en la fuerza de repulsión del nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre el cantiléver creemos

que su origen se debe posiblemente a efectos mecánicos durante la polarización del piezoeléctrico z. Finalmente la figura 3.9(c) muestra una curva de I-V adquirida para otro nanohilo [figura 3.9(a)] de la muestra 2, revelando una muy alta resistencia eléctrica, que no pudo ser determinada mediante los instrumentos usados en esta técnica. Para la adquisición de las curvas de I-V se fijó una distancia de penetración del cantiléver de 50 nm, para asegurar el contacto entre punta y muestra.

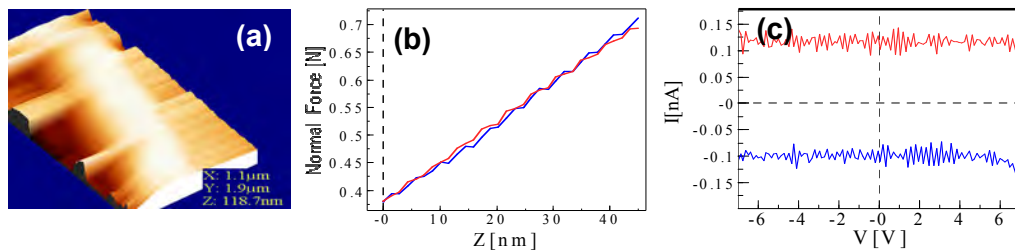


FIGURA 3.9 (a) Imagen 3D del nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Si}(100)$ de la muestra 2, (b) respectiva curva de F-z para asegurar el contacto al tomar (c) la curva I-V sobre el nanohilo.

Los nanohilos de la muestra 3 también fueron estudiados por AFM. La figura 3.10(a) y (b) muestran un nanohilo con un diámetro de aproximadamente 100 nm, como indica el perfil de altura de la Figura 3.10(c), que presenta una ramificación de un nanohilo. La formación de ramificaciones en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se ha observado en estructuras planas sintetizadas por evaporación térmica sin el uso de catalizadores, y son producidas en zonas con fronteras-gemelas (*twin boundaries*)[5]. La protuberancia observada en la ramificación de la Figura 3.10 (a) (flecha) sugiere sin embargo un origen diferente, que podría asignarse a una nucleación en el nanohilo-tallo debido a una segregación del catalizador, como se ha reportado en otros óxidos semiconductores [Fig. 3.10 (d)][6,7].

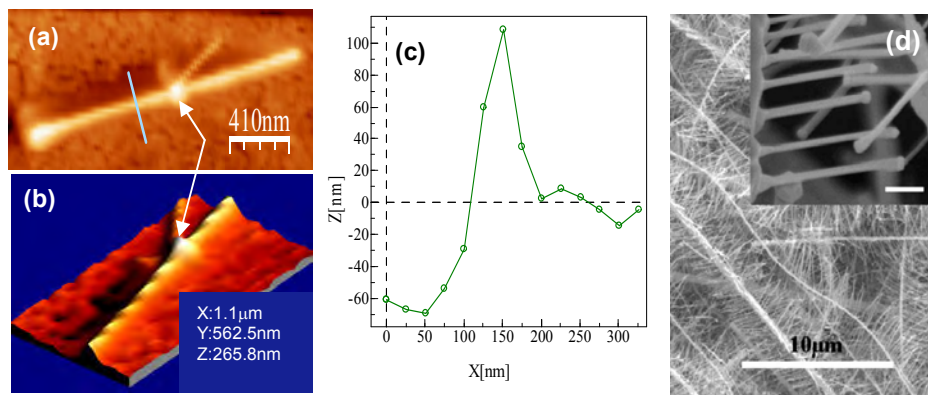


FIGURA 3.10 (a - b) Imágenes de AFM un nanohilo de la muestra 3 sobre el sustrato de $\text{Au}/\text{Si}(100)$ con su correspondiente (c) perfil de altura. (d) Ramificación de nanohilos de SnO_2 [7].

La Figura 3.11(a) muestra una imagen típica de AFM de los nanohilos de la muestra 4, los cuales mostraron diámetros inferiores a los 120 nm como indica el perfil de altura de la Figura 3.11 (b). Algunos nanohilos de esta muestra presentaron un crecimiento ramificado a lo largo de ellos, como indican las llaves en las Figuras 3.11 (c) y (d). Este tipo de ramificaciones posiblemente fueron generadas debido a la formación de fronteras-gemelas (*twin-boundaries*) a lo largo del nanohilo, que como se ha indicado se han observado en el crecimiento no catalíticos de nanoplacas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [5], y además en nanohilos crecidos a lo largo de la dirección [001] [8]. Más aún, recientemente Hsie *et al.* han reportado que el Au usado como catalizador en la síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ induce la formación de fronteras-gemelas debido a la segregación de nanopartículas a lo largo de ellas [9], como muestra la Figura 3.12.

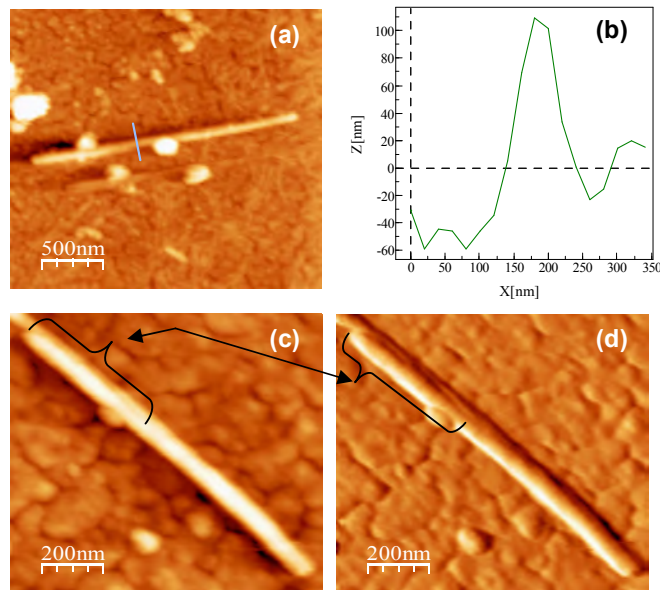


FIGURA 3.11 (a) Imagen de AFM un nanohilo de la muestra 4 sobre el sustrato de Au/Si(100) con (b) su perfil de altura. (c) Imagen de AFM de un nanohilo con ramificación longitudinal con su (d) correspondiente imagen de derivada de altura z respecto al plano de barrido x - y .

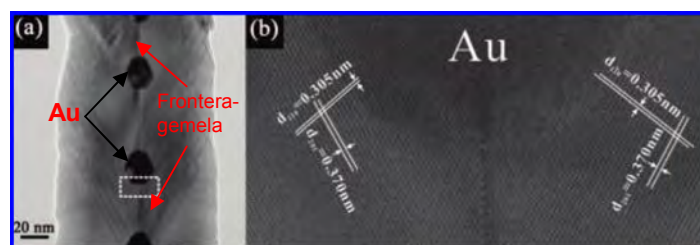


FIGURA 3.12 (a) Imagen de TEM de un nanohilo de Au/In/Ga₂O₃. (b) Imagen de alta resolución de TEM del área encerrada en (a) [9].

3.1.3 Catodoluminiscencia (CL).

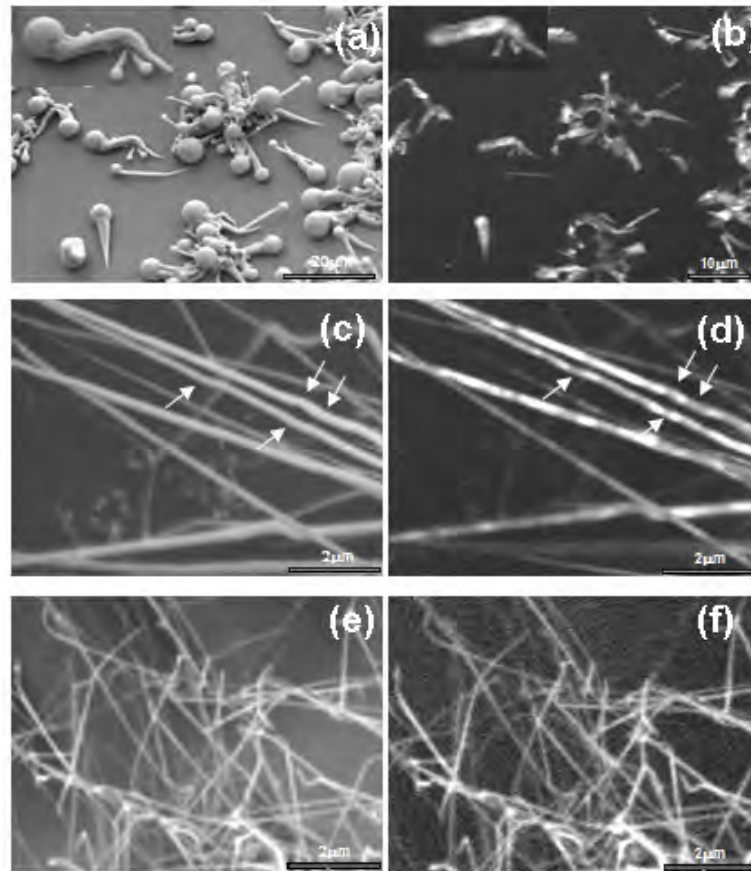


FIGURA 3.13. Imágenes de SEM y sus correspondientes imágenes de CL de los nanohilos de β -Ga₂O₃ de (a y b) la muestra 1, (c y d) muestra 2, y (e y f) muestra 3. Las flechas muestran dobleces en los nanohilos en la muestra 2.

La Figura 3.13 muestra las imágenes de electrones secundarios y de CL adquiridas para las mismas regiones en cada muestra de β -Ga₂O₃. La muestra 1 registró una intensa emisión luminiscente originada en los nanohilos presentes, como muestra la Figura 3.13 (b). Las esferas de galio en contraste, no mostraron emisión, apareciendo oscuras como es de esperarse para el Ga⁰. Mediciones a altas amplificaciones mostraron una luminiscencia inhomogénea a lo largo de los nanohilos, con regiones oscuras y brillantes como se muestra en el recuadro de la Figura 3.13(b). Las imágenes de CL de los nanohilos de β -Ga₂O₃ de la muestra 2 también mostraron una emisión inhomogénea a lo largo de estos, revelando regiones oscuras en los dobleces, como indican las flechas de las Figuras 3.13(c) y (d). Estas zonas no-radiativas las hemos atribuímos a la presencia de defectos extensos, tales como las fallas de apilamiento, presentes en los dobleces de los

nanohilos como se ha discutido anteriormente. Las imágenes de CL de la muestra 3 revelaron una emisión débil y homogénea a lo largo de los nanohilos como muestra la Figura 3.13(f). Las imágenes de CL para la muestra 4 fueron similares a la muestra 3 pero con una emisión aun más débil, difícil de distinguir en la imagen.

Las figuras 3.14 (a) y (b) muestran los espectros normalizados de CL adquirido a 90 y 300K de las muestras 1 y 2, respectivamente; con una emisión UV centrada alrededor de 3.31 eV. El origen de esta emisión UV en el β -Ga₂O₃ se ha atribuido a la recombinación de excitones auto-atrapados [10,11,12], con una intensidad que aparentemente depende de las impurezas dopantes e intrínsecas[11]. Las Figuras 3.14(a) y (b) muestran que el espectro correspondiente a la muestra 2 adquirido a 300K es ligeramente más ancho que el espectro de la muestra 1, adquirido a la misma temperatura. La semi-anchura medida a media-alto de estos picos (FWHM) registró los valores de 0.59 y 0.62 eV para las muestras 1 y 2, respectivamente. Esta ligera diferencia la hemos atribuido a la presencia de una componente azul en la emisión de la muestra 2, centrada en 2.8 eV como lo revela la curva de deconvolución Gaussiana de la Figura 3.14(e).

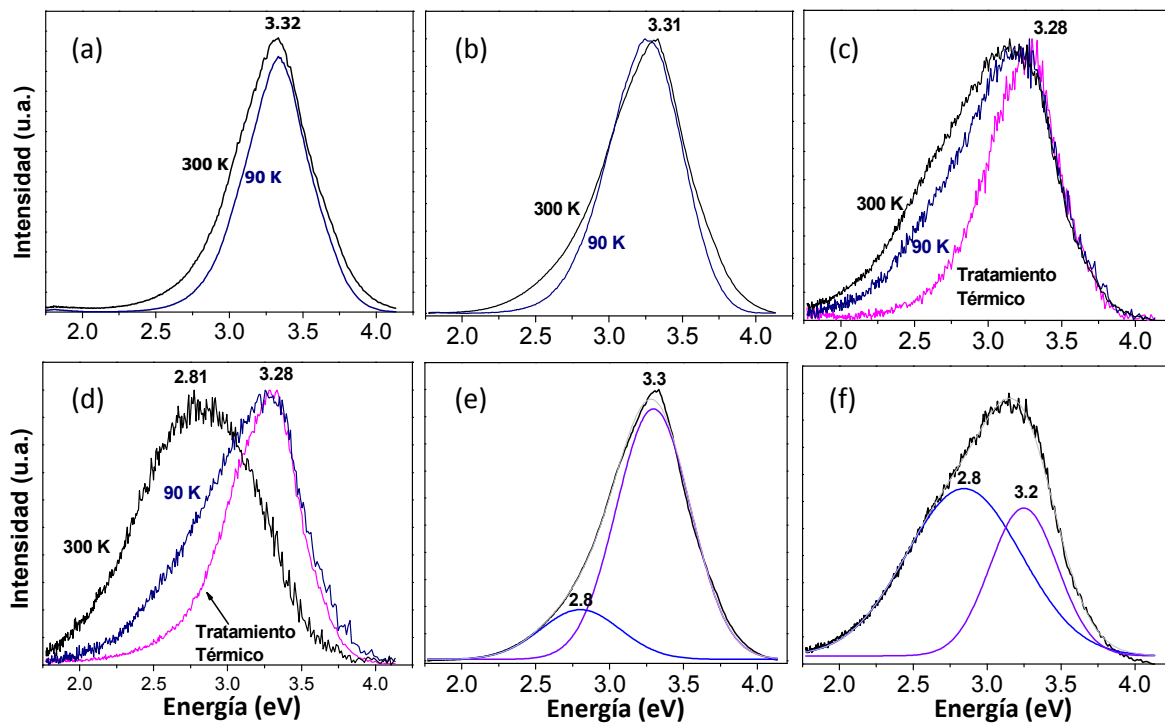


Figura 3.14 (a-d) Espectros de CL normalizados adquiridos a 90 y 300 K correspondientes a las muestras 1-4, respectivamente. (e-f) Espectros de CL adquiridos a 300 K deconvolucionados correspondientes a las muestras 2 y 3, respectivamente.

Los espectros de las muestras 3 y 4 crecidas sobre los sustratos de Au/Si(100) revelaron una intensidad CL inferior a la registrada para las muestras 1 y 2 a 300 K, con una clara emisión azul [2.8 eV, Figuras 3.14(c) y (d)]. El espectro deconvolucionado de la muestra 3 adquirido a 300 K, reveló que dicha emisión azul domina sobre la emisión UV [Fig. 3.14(f)], tal como ocurre en la muestra 4 a la misma temperatura. La emisión azul del β -Ga₂O₃ ha sido reportada previamente [13,14,15], y se ha atribuido a una transición donador-aceptor entre vacancias de oxígeno neutras (V_{O}^{\times}), que actúan como centros donadores, y pares de vacancias oxígeno-galio (V_{O}, V_{Ga}) que actúan como centros aceptores [10,11].

Los espectros de CL de las muestras 3 y 4 adquiridos a 90 K registraron un corrimiento hacia el azul de 150 meV y 470 meV, respectivamente [Figs. 3.14(c) y (d)]. Este efecto ha sido explicado en términos del decremento (incremento) de la intensidad relativa de la banda azul (UV) al reducir la temperatura. Un comportamiento similar ha sido reportado por Harwig *et al.* en cristales puros y dopados de β -Ga₂O₃, revelando que a temperaturas mayores a los 120 K la emisión azul es a menudo acompañada de una emisión UV [12]. Estos autores sugieren que la emisión UV es intrínseca, y ni las impurezas o la historia de las muestras influyen en su intensidad o en su energía. Además, asignan su origen a la recombinación entre un electrón (hueco) y un hueco (electrón) auto-atrapado, como se ha indicado anteriormente.

Un efecto destacable en las muestras 3 y 4 fue el fuerte decaimiento en intensidad de la banda azul después del tratamiento térmico a 750 °C [Figs. 3.14(c) y (d)]. Como muestran los espectros de CL, solo la banda UV centrada a 3.28 eV se mantuvo presente, registrando un valor en su semi-anchura, FWHM, de 0.55 eV en ambas muestras. Este decaimiento de la emisión azul es un fuerte indicador de que el tratamiento térmico eliminó la mayoría de los defectos puntuales responsables de esta emisión. Nogales *et al.* han reportado recientemente un comportamiento similar en nanohilos de β -Ga₂O₃, tratados térmicamente a 1500 °C durante 24 horas, el cual fue acompañado con un incremento en la intensidad de la banda UV [15]. Como se ha indicado previamente, las vacancias de oxígeno participan en la formación de los centros donadores y aceptores responsables de la emisión azul del β -Ga₂O₃. Shimamura *et al.* han propuesto que el decremento en la intensidad

relativa de la emisión azul del β -Ga₂O₃ se debe a una disminución en el número de vacancias de oxígeno [11]. Por consiguiente nosotros hemos propuesto que el tratamiento térmico de las muestras 3 y 4 eliminó principalmente las vacancias de oxígeno, y debido a que el tratamiento térmico se realizó en alto vacío ($\sim 10^{-4}$ Torr) pudieron eliminarse mediante un proceso de difusión.

Referencias.

- [1] M. Sacilotti, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, Th. Chiaramonte, L.P. Cardoso, M.F. Pillis, M.J. Brasil, F. Iikawa, M. Nadaema, Y. Lacroute, J.C. Vial and F. Donatini. *Surface and Coating Tech.* **201** 9104 (2007).
- [2] K. Hong Choi, K. Koo Cho, G. Bong Cho, H. Jun Ahn and K. Won Kim. *J. Crystal Growth* **311**, 1195 (2009).
- [3] C. Li-Wei, Y. Jien-Wei, L. Ching-Fei, H. Meng-Wen, S. Han C. *Thin Solid Films* **518**, 1434 (2009).
- [4] H.Z. Zhang, Y.C. Kong, Y.Z. Wang, X. Du, Z.G. Bai, J.J. Wang, D.P. Yu, Y. Ding, Q.L. Hang, and S.Q. Feng. *Solid State Comm.* **109**, 677 (1999).
- [5] Emilio Nogales, Bianchi Mendez, Javier Piqueras, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1037–1042
- [6] Y Ortega, P Fernandez and J Piqueras *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 085035
- [7] Xuejiao Jiang, Liangliang Zhang, Taihong Wang, and Qing Wan *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 104316 (2009)
- [8] Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Y. F. Zhang, X. Q. Gao *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 12, 2002
- [9] Chin-Hua Hsieh, Li-Jen Chou, Gong-Ru Lin, Yoshio Bando, and Dimitri Golberg. *Nanoletters* 8 (2008) 3081
- [10] L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* 59, 1241 (1998).
- [11] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujije, and K. Aoki, *Appl. Phys. Letts.* **92**, 201914 (2008).
- [12] T. Harwig, F. Kellendonk, and S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 675 (1978).
- [13] Y. Quan, D. Fang, X. Zhang, S. Liu, and K. Huang. *Mater. Chem. and Phys.* **121**, 142 (2010).
- [14] E. Nogales, B. Sánchez, B. Méndez, and J. Piqueras. *Superlattices and Microstructures* **45**, 156 (2009).
- [15] E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras. *Appl. Phys. Letts.* **86**, 113112 (2005)

4. Nanohilos de β -Ga₂O₃ en sustratos de GaN

4.1 Introducción.

Los nanohilos de β -Ga₂O₃ reportados en este capítulo se sintetizaron en una atmósfera de NH₃ sobre sustratos de GaN. Estos últimos se obtuvieron compactado GaN en polvo (99.99% Alfa Aesar) para formar pastillas de 1 cm de diámetro y 2 mm de espesor usando un troquel de acero y aplicando cargas de 1.5 Ton. Estas pastillas fueron sinterizadas a 700 °C en alto vacío (10⁻⁴ Torr) para reducir en lo posible su oxidación. El crecimiento de los nanohilos en atmósfera de amoníaco se realizó en el mismo sistema usado para el crecimiento de los nanohilos de β -Ga₂O₃, solo que introduciendo gas NH₃ para producir una nitruración del Ga. Como se ha indicado previamente, la formación de nanohilos de óxido de galio en las muestras 1 - 4 se produjo debido a la incorporación de oxígeno proveniente del aire residual en el sistema de crecimiento. Las reportadas en este capítulo, no obstante, presentaron aún la formación de nanohilos de β -Ga₂O₃, debido al bajo flujo de gas NH₃ (10-14 sccm).

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización morfológica, cristalina y catodoluminiscente de estas muestras, etiquetadas con los números 5 y 6, obtenidas a temperaturas de 600 y 500 °C, respectivamente. Por desgracia la muestra 5 no pudo ser estudiada por TEM debido a que durante su preparación accidentalmente cayó en agua, desprendiéndose del sustrato la superficie recubierta con los nanohilos. Por la misma razón la adquisición de imágenes de CL tampoco pudo realizarse. Al final de este capítulo se hace una discusión sobre el origen de las emisiones luminiscentes asociadas a defectos puntuales tanto en los nanohilos como en el sustrato usado en ambas muestras.

4.2 Resultados y discusión.

4.2.1 Morfología y direcciones de crecimiento.

Imágenes típicas de electrones secundarios adquiridas de la muestras 5 se presentan en las Figuras 4.1(a) y (b), y muestran el crecimiento monoclinico de nanohilos con espesores entre 100 y 800 nm, aproximadamente. Como indican las flechas en la Figura 4.1(b), algunos nanohilos mostraron una sección transversal rómbica, la cual solo puede ser formada por los planos $\{010\}$ de la estructura monoclinica del β -Ga₂O₃ [recuadro en Fig. 4.1(b)]. Algunas regiones de esta muestra, sin embargo, mostraron una baja densidad de nanohilos, como muestra la Figura 4.1 (c). Sólo en estas regiones fue posible identificar la presencia de nanohilos con dobleces, muy similares a los descritos en el capítulo anterior [flechas en Fig. 4.1(c)].

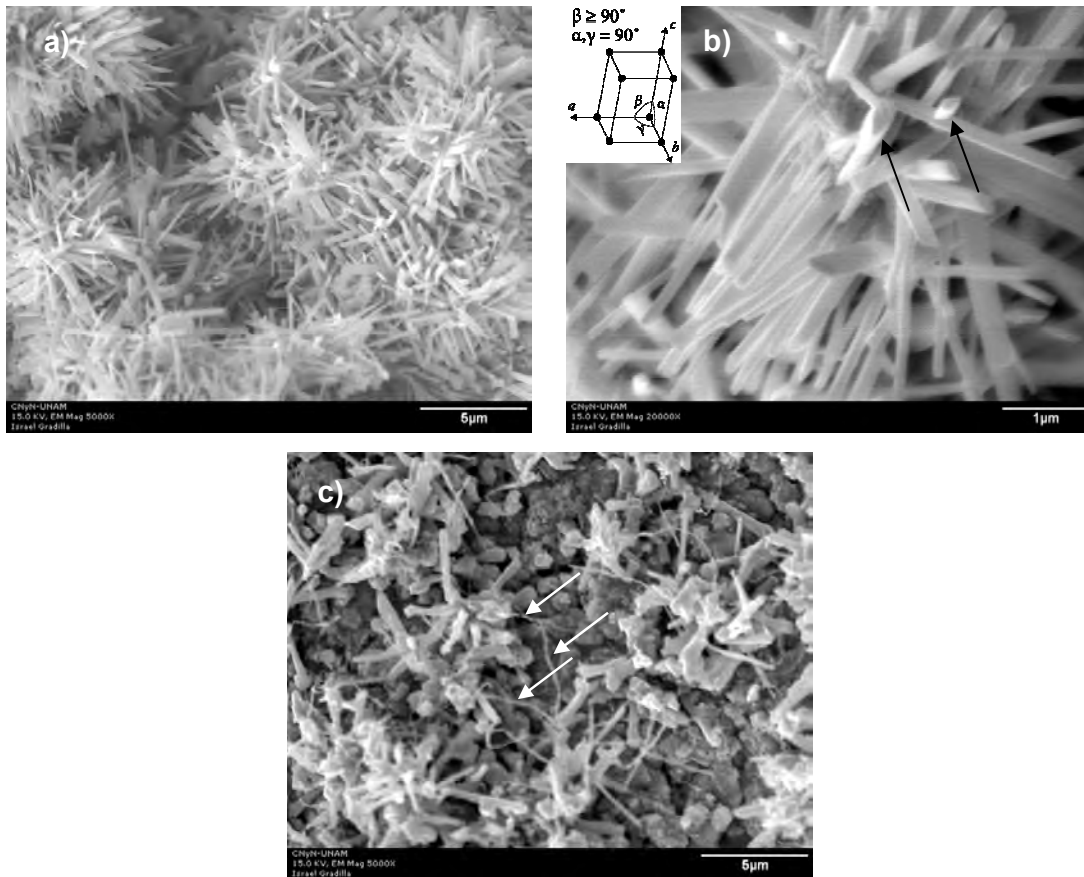


FIGURA 4.1. Imágenes de SEM de la muestra 5 con nanohilos de β -Ga₂O₃/GaN.

La muestra 6, sintetizada a 500 °C, mostró la formación de una alta densidad de nanohilos con un diámetro del orden de 100 nm [Figura 4.2(a)]. Como muestra la Figura 4.2(b), estos nanohilos presentan una clara rugosidad y terminaciones en forma de bastón.

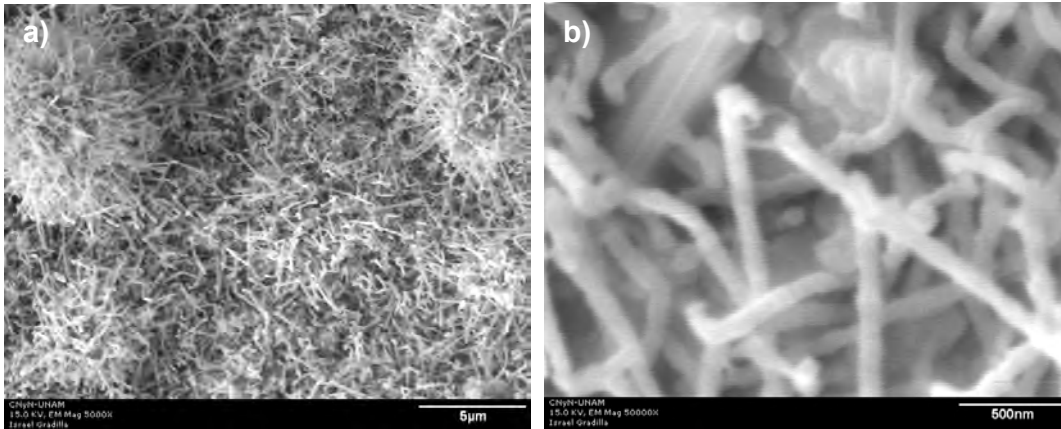


FIGURA 4.2. Imágenes de SEM de la Muestra 6 con nanohilos de β -Ga₂O₃/GaN.

Los estudios de microscopía de transmisión de la muestra 6 mostraron claramente una superficie escalonada en los nanohilos (Figura 4.3 (a) y (b)), similar a la observada para la muestra 2 [Figura 3.4 (d)]. Como se ha discutido en capítulo anterior esta superficie escalonada se forma debido al crecimiento del nanohilo a lo largo de una dirección con componentes [100] y [00±1]. De manera análoga a lo mostrado en la Figura 3.4 (d), el ángulo formado entre los escalones de la superficie del nanohilo representa el valor del ángulo β ($\geq 90^\circ$) de la celda unidad del β -Ga₂O₃, que para la imagen de la Figura 4.3 (b) está comprendido entre 112° y 119°.

Nanohilos de óxido de galio crecidos a lo largo de la dirección [010] han sido obtenidos por Kim *et. al.* en condiciones muy similares a las usadas para la síntesis de la muestra 5. Los nanohilos de estos autores fueron obtenidos mediante evaporación térmica de GaN, a 900 °C, sin usar catalizador y sobre sustratos de SiO₂ [1]. Estos autores usaron N₂ como gas de arrastre, y la oxidación del GaN la atribuyeron a la presencia de aire residual en su sistema de crecimiento. Estos resultados podrían indicar que la presencia de nitrógeno en la síntesis de los nanohilos, ya sea N₂ o bien NH₃, favorece al crecimiento del β -Ga₂O₃ a lo largo de la dirección [010]. Sin embargo, recientemente Auer *et. al.* han encontrado que el crecimiento a lo largo de esta dirección sólo ocurre a temperaturas próximas a los 850 °C [2], y que a temperaturas próximas a los

680 °C se obtienen nanohilos con dobleces y dirección de crecimiento [001]. Este efecto de la temperatura en el cambio de la dirección de crecimiento de los nanohilos corresponde con nuestros resultados, ya que la muestra 5 sintetizada a 600 °C mostró un crecimiento a lo largo de la dirección [010], mientras que en la muestra 6 sintetizada a 500 °C crecieron nanohilos a lo largo de la dirección [100], en la figura 4.3 (c) se presenta un esquema de la formación de estos nanohilos. La diferencia de casi 200 °C entre las temperaturas de síntesis reportadas por Auer *et al.* y las nuestras, la hemos atribuido a una mayor precisión en esta medición dentro de nuestro sistema.

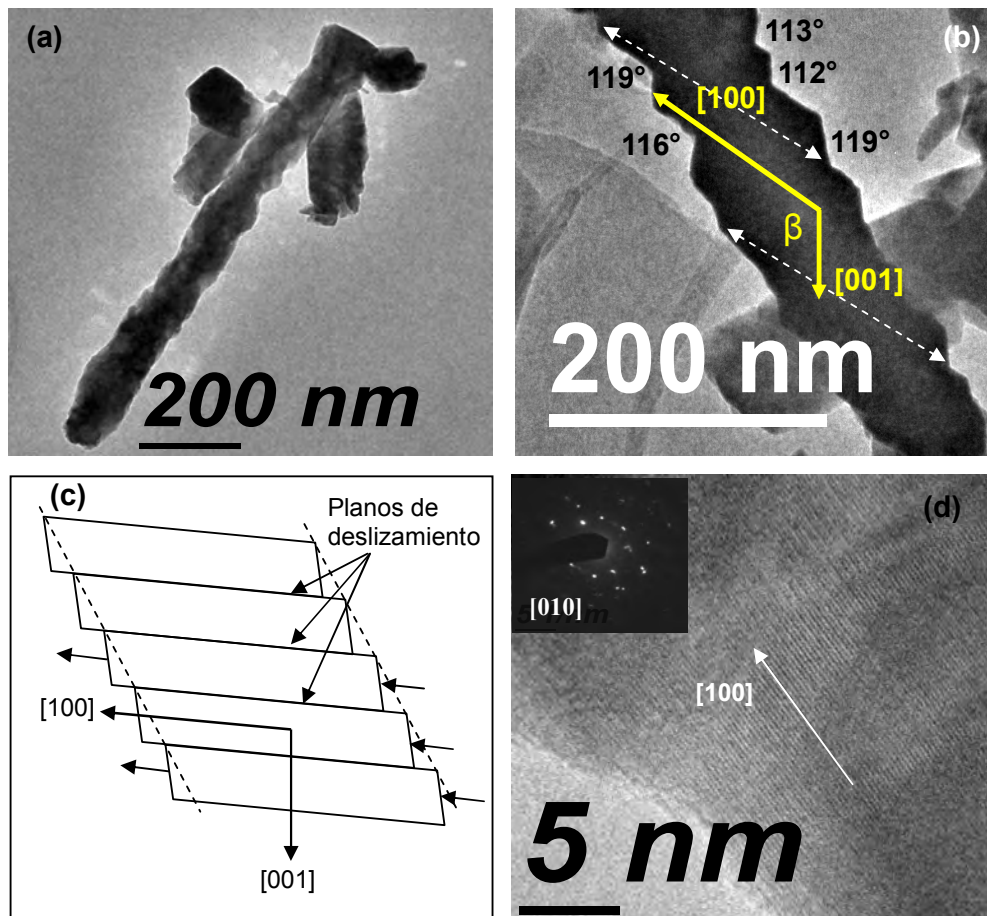


FIGURA 4.3 (a) y (b) imágenes de TEM de nanohilos de la muestra 6; (c) modelo de la formación de terrazas por planos de deslizamiento; (d) imagen de HRTEM del nanohilo mostrado en (a), con su respectivo espectro de difracción.

4.2.2 Composición elemental.

Ya que a estas muestras se les hizo un estudio de EDS no fue necesario hacer difracción de rayos X para corroborar la composición y estructura cristalográfica de los nanohilos de éstas muestras. Los espectros de EDS de las muestras 5 y 6 se muestran en la Figura 4.4, revelando un contenido de galio y oxígeno de 43 y 57% at, respectivamente, lo cual es muy próximo a la relación estequiométrica del Ga₂O₃. Este cálculo se hizo después de restar el porcentaje de galio correspondiente al sustrato de GaN (17.41 % at.), y calcular la proporción del galio restante con el oxígeno [tablas en Figs. 4.4 (a) y (b)].

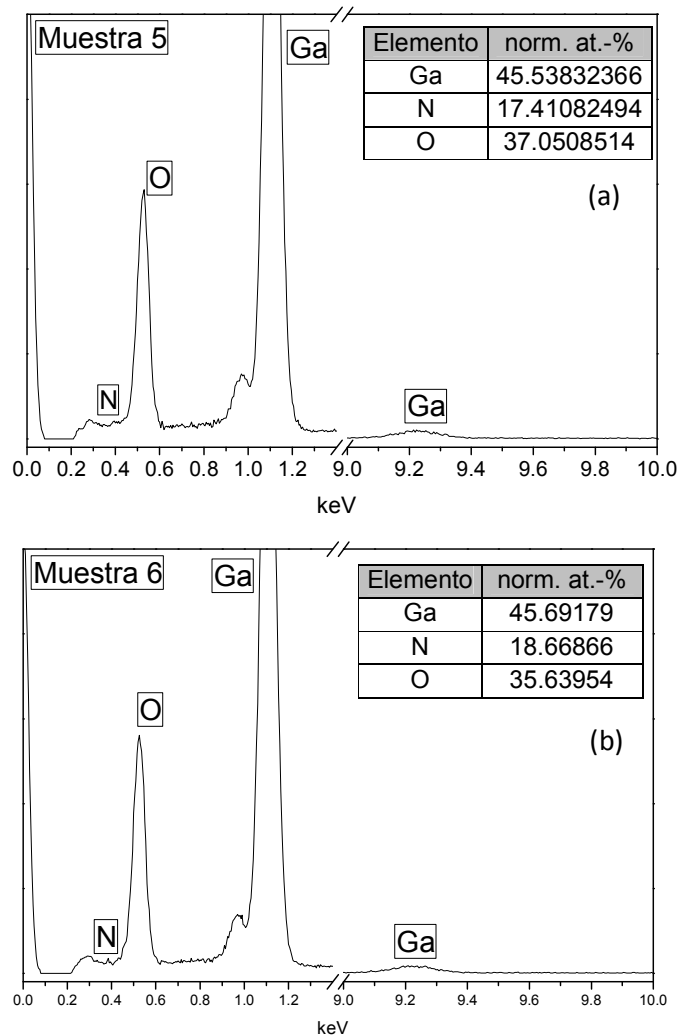


Figura 4.4. Espectros de EDS con sus respectivas cuantificaciones de las muestras (a) 5 y (b) 6.

4.2.3 Catodoluminiscencia.

Las imágenes de CL de la muestra 6 se presentan en la figura 4.5 y revelan la distribución luminiscente en tres regiones de esta muestra. Una región compuesta por cristalitas de β -Ga₂O₃ [Fig. 4.5 (a)], otra región compuesta por nanohilos cortos [Figs. 4.5 (a) y 4.5 (b)], y una región con nanohilos largos [Fig. 4.5 (c)]. Los cristalitas de la primera región aparentemente se formaron durante la primera etapa de la síntesis, y dieron lugar al crecimiento de los nanohilos como indican las flechas en la Fig. 4.5(a). Estos cristalitas registraron una intensa emisión CL, no homogénea como muestra la Fig. 4.5 (d), y mayor que la registrada para los nanohilos (flechas). Para la región compuesta por nanohilos cortos se observó que la luminiscencia a lo largo de estos fue homogénea, pero de menor intensidad a la de los cristalitas [Fig. 4.5 (e)], lo cual fue más evidente en la región con nanohilos largos [Fig. 4.5 (f)]. Esta débil emisión CL de los nanohilos la hemos atribuido a la presencia del gran número de planos de deslizamiento formados a lo largo de estos, como muestra la Figura 4.3 (b) y (c).

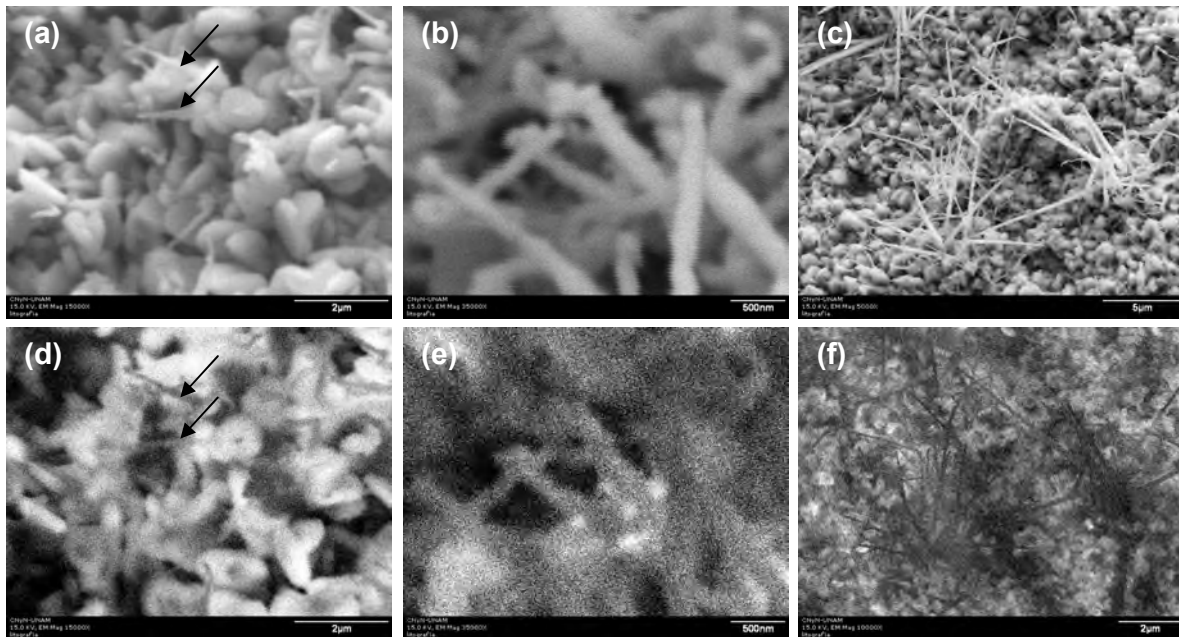


FIGURA 4.5 Imágenes de distintas zonas (a-c) SEM con sus respectivas (d-f) CL de la muestra 6.

La figura 4.6(a) muestra los espectros de CL correspondiente a la muestra 5, adquiridos a 100 y 300 K. A temperatura ambiente esta muestra registró una intensa emisión que abarcó prácticamente todo el espectro visible, de 1.5 eV (826.6 nm) a 3.75 eV (330 nm). Esta propiedad de fuente de emisión blanca claramente podría

aprovecharse para fabricar lámparas de estado sólido. El espectro de CL adquirido a 100 K registró un corrimiento del máximo de la emisión hacia el azul, de 260 meV [Fig. 4.6 (a)], el cual se ha explicado en términos de un cambio en las intensidades relativas entre las componentes de esta emisión. Las figuras 4.6 (b) y (c) muestran una deconvolución que proponemos para los espectros adquiridos a 300 y 100 K, respectivamente, con componentes centradas en 2.4, 2.8 y 3.2 eV. En esta deconvolución hemos centrado las componentes azul (2.8 eV) y UV (3.2 eV) del β -Ga₂O₃, proponiendo que se encuentran presentes en esta muestra de forma similar a lo observado en las muestras de β -Ga₂O₃ estudiadas en el capítulo 3.

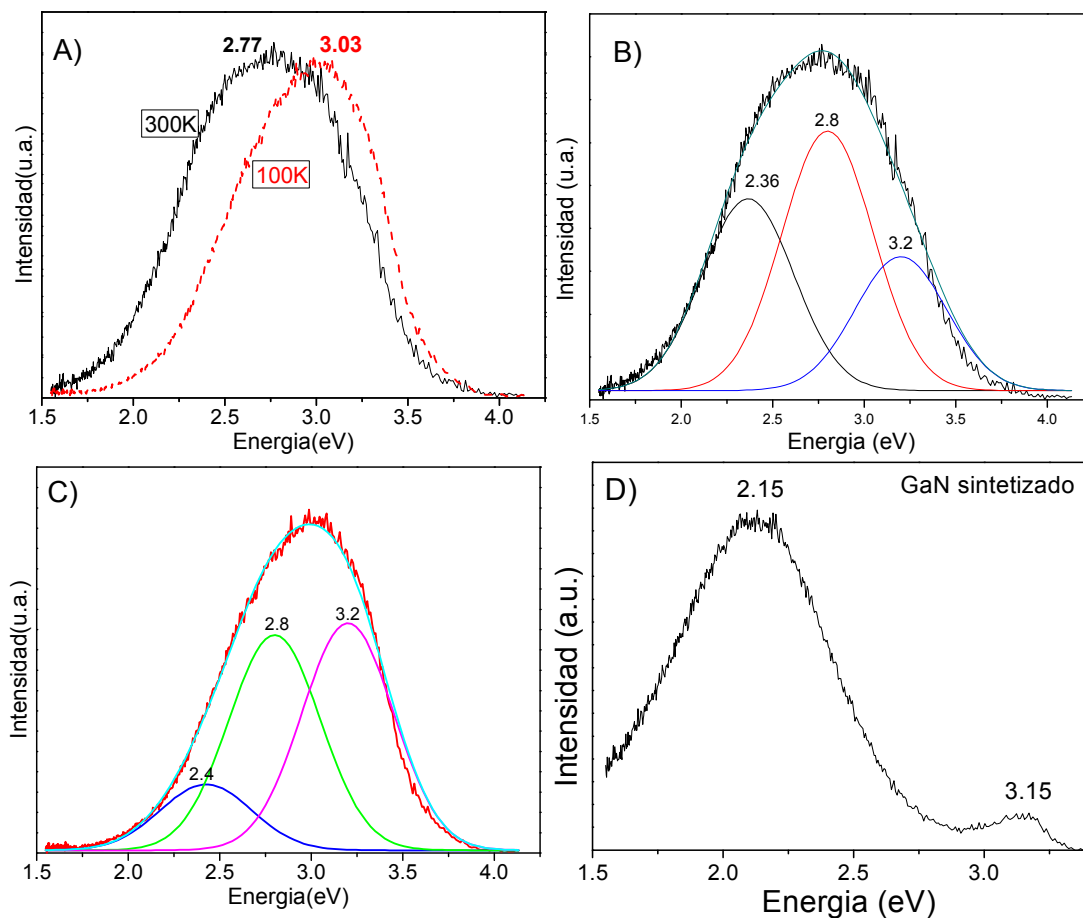


FIGURA 4.6 A) Espectros a 300 y 100 K de la muestra 5, B) Componentes de la banda tomada a 300K, y C) componentes de la banda tomaba a 100 K, mostrando los componentes 2.8 y 3.2 reportados en la literatura. D) espectro correspondiente a las pastillas de GaN-sinterizado.

Como se ha indicado previamente, la banda UV (3.2 eV) del β -Ga₂O₃ se ha atribuido a un origen intrínseco, generada por recombinaciones de excitones auto-atrapados [3-6], mientras que la banda azul (2.8 eV) se ha atribuido a una transición

donor-aceptor, con V_O como donadores y pares (V_O , V_{Ga}) como aceptores [7,8]. La componente de 2.4 eV fue centrada automáticamente por el programa usado para este ajuste (Origin Pro 8), y podría asignarse a la bien conocida emisión verde-amarilla del GaN, proveniente del sustrato de la muestra [9]. El origen de esta emisión ha sido asignada a defectos intrínsecos [10, 11] y a impurezas [12,13]. La Figura 4.6 (d) muestra el espectro CL adquirido a 300 K del sustrato de GaN una vez que fue sinterizado, revelando la presencia de esta emisión amarilla del GaN (2.15 eV), así como de la emisión del borde de banda en 3.15 eV. La fuerte intensidad de esta emisión se registra en los espectros de las figura 4.6 (b) y (c). Estos espectros muestran así mismo, que al reducir la temperatura a 100 K la intensidad relativa de la componente azul (2.8 eV) decrece, lo cual corresponde con lo observado en las muestras 3 y 4 [Fig. 3.14 (d)].

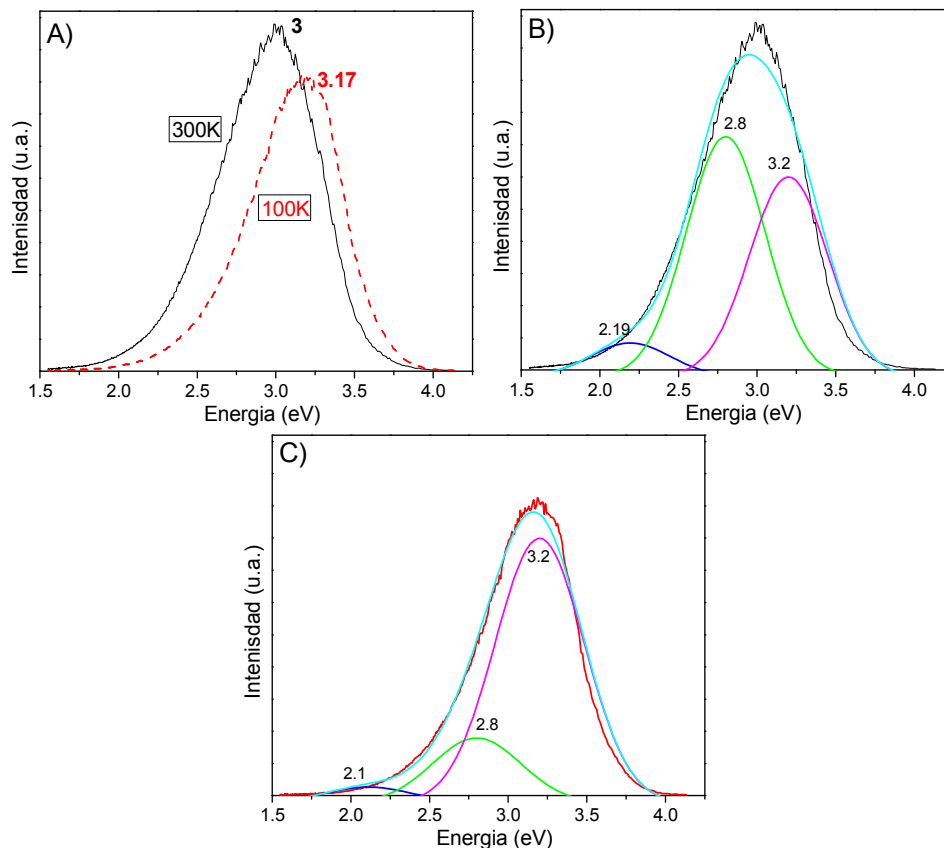


FIGURA 4.7 A) Espectros a 300 y 100 K de la muestra 6, B) Componentes de la banda tomada a 300K, y C) componentes de la banda tomaba a 100 K, mostrando los componentes 2.8 y 3.2 reportados en la literatura.

Finalmente, las figuras 4.7 (a) - (c) muestran los espectros de CL adquiridos a 300 y 100 K de la muestra 6, con sus correspondientes deconvoluciones. De forma similar a lo hecho para la muestra 5, a estos espectros se ajustaron las componentes Gaussianas centradas en 3.2, 2.8 y 2.19 eV, correspondientes a las emisiones del β -Ga₂O₃ y del

sustrato de GaN. El decremento de la intensidad relativa de la emisión azul (2.8 eV) al reducir la temperatura de 300 a 100 K fue aún más evidente en esta muestra, como revelan las Figs. 4.5 (b) y (c).

Referencias.

- [1] K. Nam-Ho, K. Hyoun-Woo *Appl. Surf. Sci.* **242** (2005) 29.
- [2] E. Auer, A. Lugstein, S. Löffler, Y. J. Hyun, W. Brezna, E. Bertagnolli y P. Pongratz. *Nanotech.* **20** (2009) 434017
- [3] T. Harwig, F. Kellendonk, and S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 675 (1978).
- [4] L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1241 (1998).
- [5] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Letts.* **92**, 201914 (2008).
- [6] T. Harwig, F. Kellendonk, and S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 675 (1978).
- [7] M. Sacilotti, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, Th. Chiaramonte, L.P. Cardoso, M.F. Pillis, M.J. Brasil, F. Iikawa, M. Nadaema, Y. Lacroute, J.C. Vial and F. Donatini. *Surface and Coating Tech.* **201** 9104 (2007).
- [8] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Letts.* **92**, 201914 (2008).
- [9] Michael A. Reshchikova and Hadis Morkoç *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005)
- [10] L. W. Tu, Y. C. Lee, S. J. Chen, I. Lo, D. Stocker, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2802 (1998)
- [11] H. Siegle, P. Thurian, L. Eckey, A. Hoffman, C. Thomsen, B. K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1265 (1996)
- [12] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503 (1996)
- [13] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Mater. Sci. Forum* **258–263**, 19 (1997)

5. Nanohilos de GaN.

5.1 Resultados y discusión.

Los nanohilos de GaN descritos en este capítulo fueron sintetizados sobre sustratos de Au/Si(100), usando un flujo alto de gas NH_3 que permitió nitrurar eficientemente el Ga generado por la descomposición térmica del GaN. Se sintetizaron dos muestras, que se etiquetaron con los números 7 y 8, a 600 y 500 °C, respectivamente, con un flujo de NH_3 entre 15 y 30 sccm.

5.1.1 Estructura cristalina y composición.

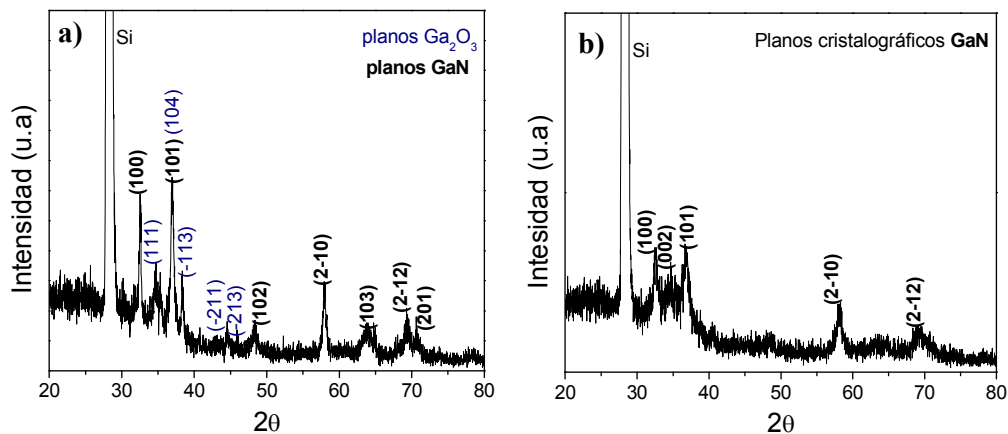


FIGURA 5.1 Difractogramas de rayos-x de a) muestra 7 y b) muestra 8.

Los patrones de difracción de rayos X de estas muestras se presentan en la Figura 5.1. El patrón de la muestra 7 registró una alta intensidad en los picos de difracción de los planos (100), (101) y (2-10) correspondientes a la estructura tipo *wurtzita* del GaN [Fig. 5.1(a)]. Se registraron también algunos picos de difracción de baja intensidad correspondientes a los planos (111) y (-113) de la estructura monocristalina del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. En este patrón se observa que aunque el pico del plano (101) del GaN podría ser asignado al plano (104) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, la baja intensidad que mostraron los otros picos del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nos sugirió asignarlo principalmente al

GaN. La Figura 5.1 (b) muestra el patrón de difracción de la muestra 8, compuesto únicamente por los planos cristalinos de la fase hexagonal del GaN.

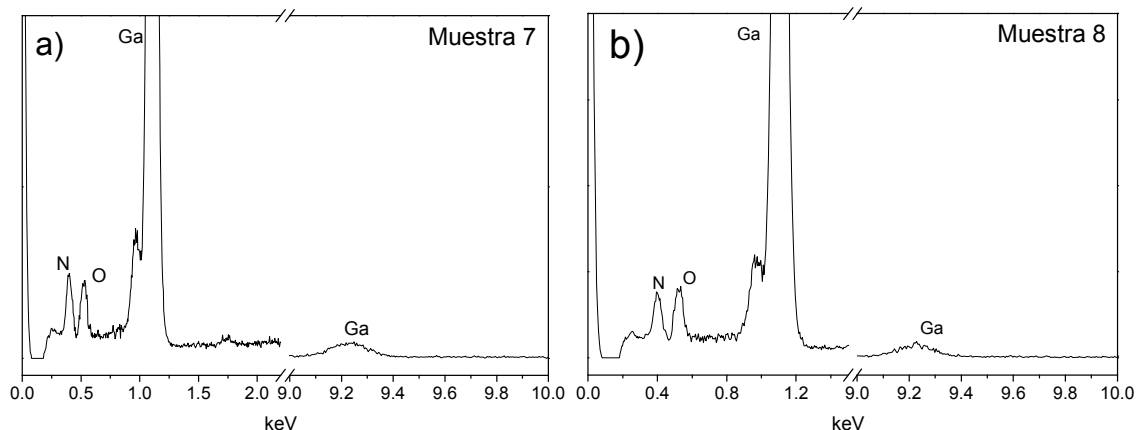


FIGURA 5.2 Espectros de EDS de las muestras (a) 7 y (b) 8.

Los espectros de EDS adquiridos para estas dos muestras, registraron señales de rayos x correspondientes a galio, nitrógeno y oxígeno, como muestra la Figura 5.2. La composición atómica de estas muestras se presenta en la Tabla V.I, revelando una composición claramente mayoritaria de GaN. La presencia de oxígeno se atribuyó a la formación de óxido de galio, en una baja concentración como mostraron también los resultados de DR-X.

	Ga (% at)	N (% at)	O (% at)
Muestra 7	49.83309	41.14981	9.017101
Muestra 8	53.50602	37.29271	9.201269

TABLA V.I EDS cuantificación de los elementos contenidos en las muestras 7 y 8.

5.1.2 Morfología.

Las imágenes de SEM de la muestra 7 mostraron la presencia de nanohilos con diámetros entre 50 y 500 nm (Figura 5.3). Como muestra la Figura 5.3 (b), los nanohilos gruesos están decorados con diversos cristalitas de aproximadamente 50 nm de diámetro.

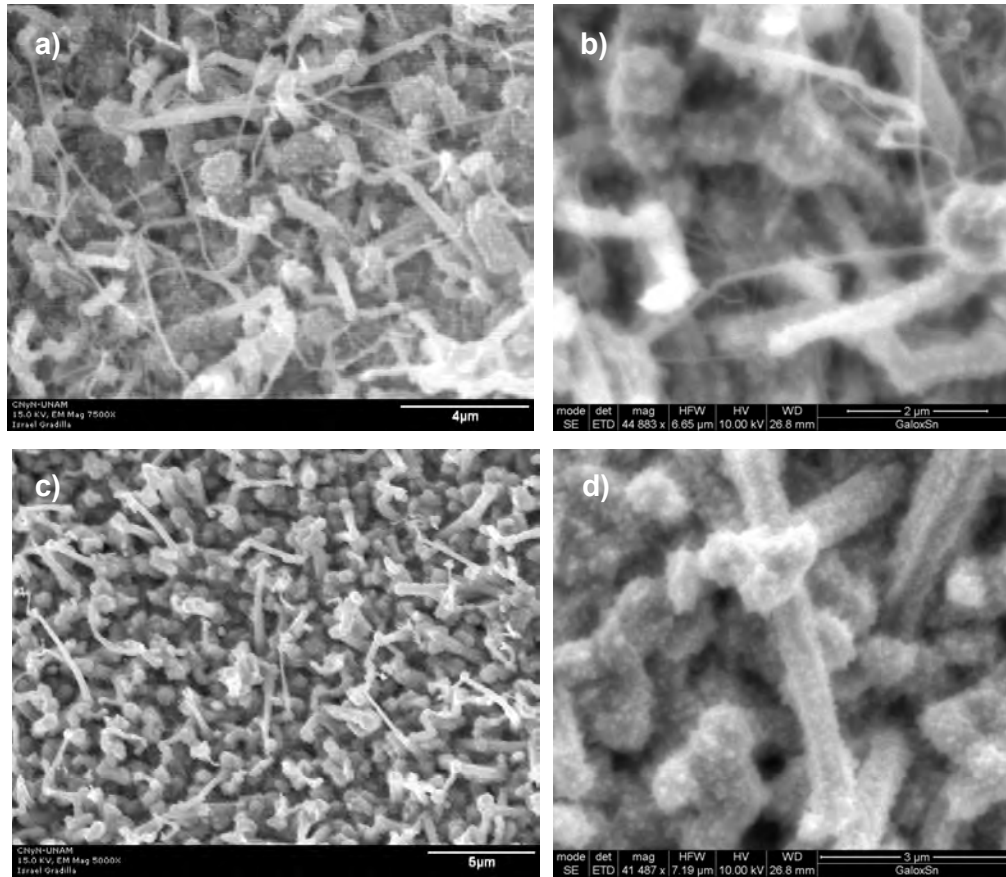


FIGURA 5.3 Imágenes de SEM de (a-b) Muestra 7. (c-d) Muestra 8.

Las figuras 5.3 (c) y (d) muestran los nanohilos obtenidos en la muestra 8, con diámetros entre 300 nm y 1 μm , también con algunos cristalitas adheridos. La formación de nanopartículas adheridas a los nanorodillos de GaN ha sido observada previamente por otros autores [1, 2], y se ha atribuido a una reacción de estado sólido de nitruración de óxido de galio por la presencia de NH_3 , para formar GaN [Figura 5.4]. Por otro lado, se ha reportado además que diversos nanorodillos y nanoalambres de GaN crecidos por las técnicas de evaporación térmica y depósito de vapores químicos, presentan una capa envolvente de óxido de galio amorfo [3, 4], como se muestra en la Figura 5.5. La presencia de galio amorfo en nuestras muestras podría explicar la tenue (nula) intensidad de los picos de difracción del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en la figura 5.1, en contraste con los resultados de EDS que revelaron su presencia una concentración de aproximadamente 9% atómico.

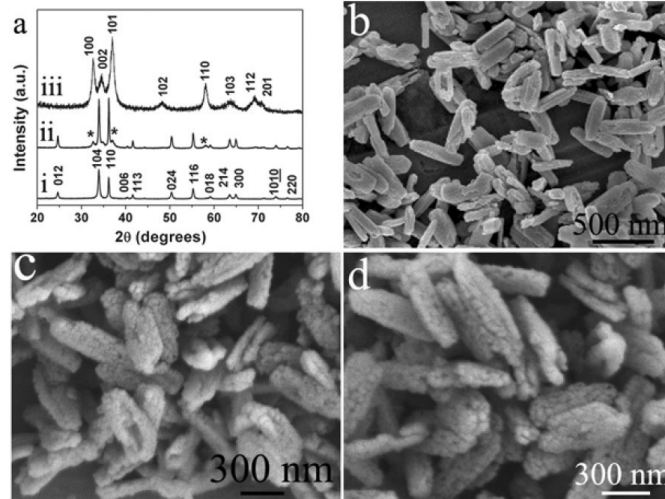


FIGURA 5.4. Imágenes de nanovarillas de GaN con nanopartículas adheridas, observadas por el grupo de Keyan Bao *et.al.* [1]

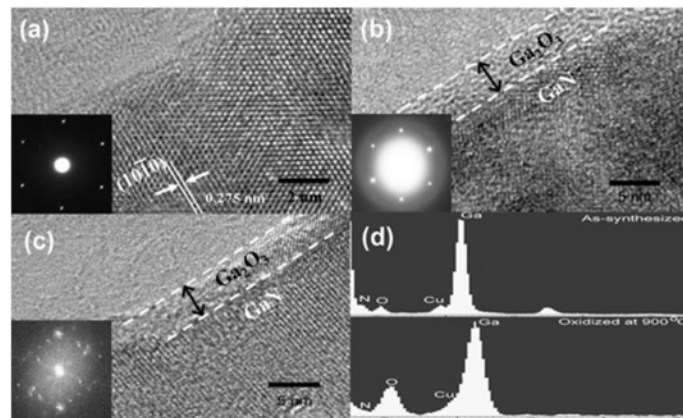


FIGURA 5.5. Imágenes de HRTEM y patrones de SAED de nanohilos de GaN con una capa amorfa de β -Ga₂O₃ reportados por Ji-Hyuk Choi *et. al.* [4]

5.1.3 Microscopía electrónica de Transmisión.

Los estudios de TEM de la muestra 7 revelaron la formación de 3 tipos de nanohilos de GaN como se muestran en la figura 5.6. Nanotubos delgados y rectos, nanorodillos porosos y nanohilos policristalinos. Los patrones de difracción de los nanotubos delgados correspondieron a la fase hexagonal del GaN, y permitieron determinar un crecimiento a lo largo del eje c [001]. Como ya se ha reportado en otros trabajos, en los crecimientos de GaN se obtienen tanto nanotubos como

nanohilos [5, 6]. En las imágenes 5.6 (a) y (b) se aprecian nanotubos con paredes bien definidas, de aproximadamente 15 nm de espesor, así como cavidades (flechas) que aun falta estudiar su origen. A diferencia de lo reportado en la literatura, en estos nanotubos no se observó la característica gota de Au formada en sus extremos, como señala la flecha inferior en la Fig. 5.6(a) [7, 8].

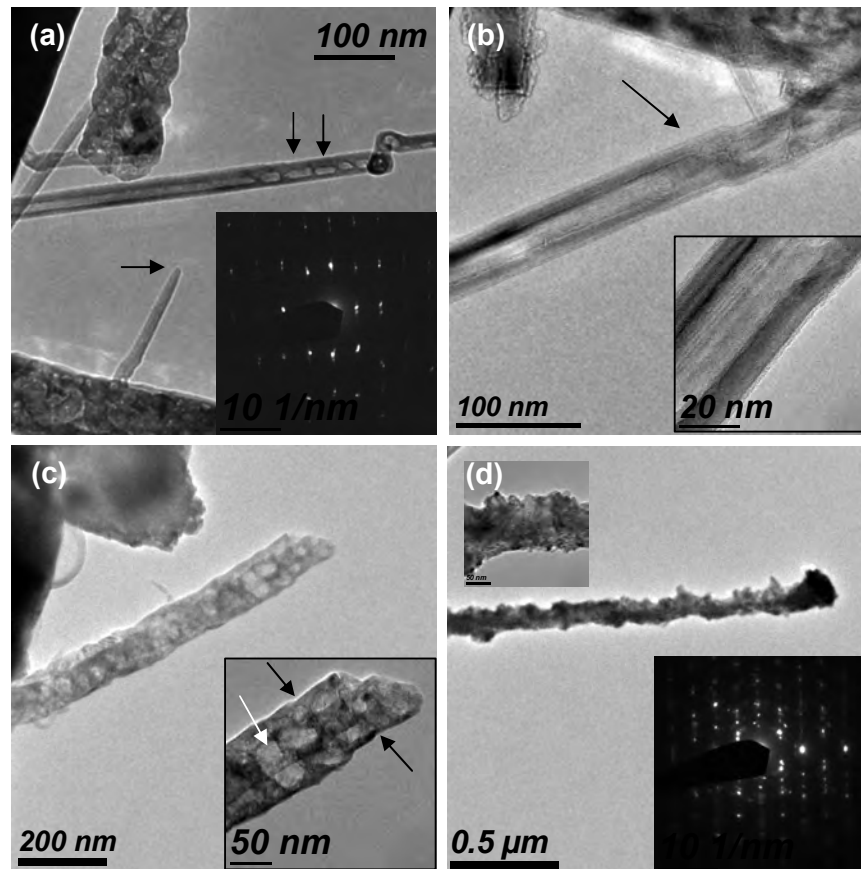


FIGURA 5.6 Imágenes de TEM de la muestra 7 (a) nanotubo delgado y bien definido de GaN en el recuadro se muestra el patrón de difracción del mismo, las flechas negras indican los huecos generados durante el crecimiento, mientras que la roja la punta sin Au. (b) otro nanotubo que presenta cambio en su morfología (flecha); (c) nanotubo grueso que presenta huecos y diversas capas indicadas con flechas en el recuadro. (d) nanovarilla compuesta por muchos cristalitos.

Los nanohilos porosos [Figura 5.6 (c)] mostraron paredes irregulares que sugieren incluso estar formadas por varias capas como muestra el recuadro de esta figura. Esto último evitó poder adquirir patrones de difracción claros. Una dificultad similar se presentó en los nanohilos policristalinos, como muestra la Figura 5.6 (d).

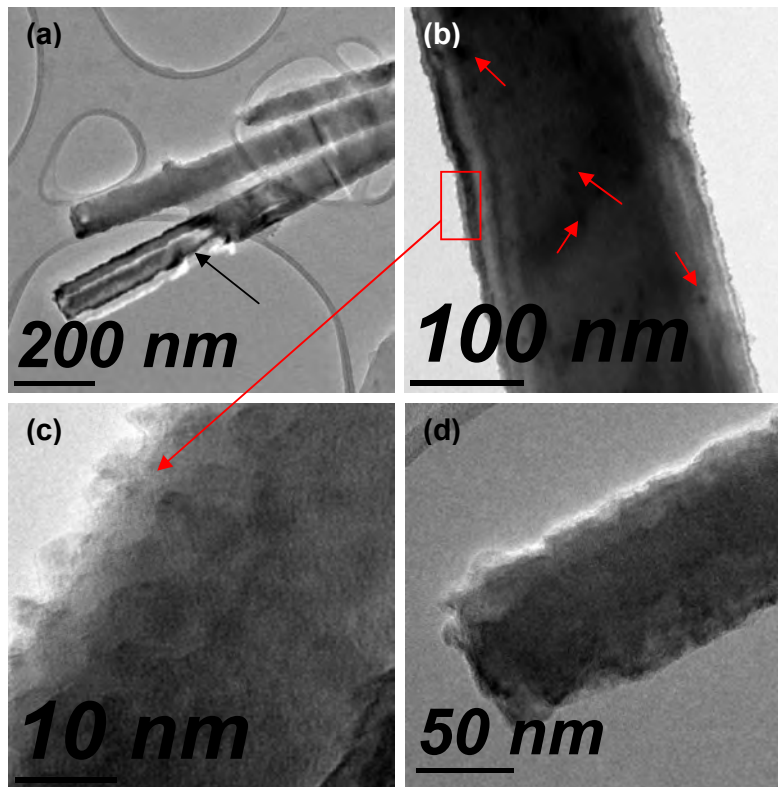


FIGURA 5.7 Imágenes de TEM de diversos nanovarillas de la muestra 8. (a) nanovarillas o nanotubos bien definidos como lo indica la flecha en la sección rota del nanotubo. (b) incrustaciones de nanopartículas (flechas); (c) acercamiento a los nanocristales que se forman o añaden a la superficie de las nanovarillas; (d) punta de una nanovarilla.

En la figura 5.7 se pueden apreciar distintos nanohilos de la muestra 8, los cuales presentaron pequeños cristales adheridos a su superficie como se observa en la fig. 5.7 (c), y que se han indicado previamente. La figura 5.7 (a) muestra un nanohilo roto en el que se puede distinguir su forma de nanotubo, con una pared también de aproximadamente 50 nm de ancho. En la figura 5.7 (b) se pueden distinguir varias nanopartículas señaladas con flechas. Debido al grosor de estos nanotubos no se pudieron apreciar imágenes de alta resolución como medida de corroboración de la dirección de crecimiento, sin embargo como se muestra en la figura 5.8 (a) y (b) los patrones de difracción de los nanotubos de la fig. 5.7(a) indican que la estructura cristalográfica corresponde a GaN hexagonal y la dirección de crecimiento es a lo largo del eje c en la dirección (001). En la figura 5.8(c) se muestra el patrón de difracción del nanohilo recubierto con cristalitas de la fig 5.7(c), mostrando diferentes orientaciones cristalográficas, lo cual no corresponde con la

hipótesis de formación de óxido de galio amorfo en nuestros nanohilos, propuesta previamente.

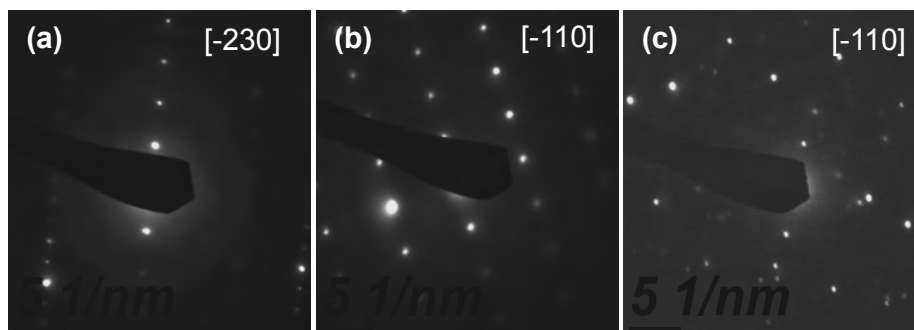


FIGURA 5.8 Espectros de difracción de la muestra 8 (a) y (b) de los nanotubos y (c) de los nanocristales adheridos

5.1.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Los nanotubos de la muestra 8 pudieron ser estudiados mediante AFM [Fig. 5.9 (a) y (b)], registrando espesores del orden de 800 nm [Fig. 5.9 (c)] que correlacionaron bien con el rango determinado mediante SEM. Como se ha indicado en el Capítulo 5, los nanorodillos de GaN de la muestra 8 presentan una morfología compuesta por granos adheridos a su superficie, los cuales pudieron resolverse más claramente por esta técnica. Si bien, en las imágenes de SEM el tamaño de estos granos se aprecia inferior a lo observado en las imágenes de AFM (del orden de 300 nm), esto se debe a la deconvolución lateral de la punta del cantilever, lo cual se ha comentado en el capítulo 2.

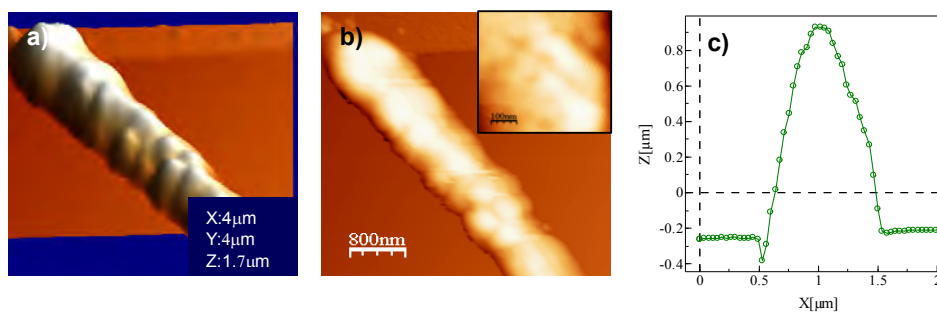


FIGURA 5.9. (a, b) Imágenes de AFM de nanohilos de la muestra 8 adquiridas en modo contacto que muestran su estructura granular. (c) Curva promedio del perfil de estos nanohilos.

5.1.5 Catodoluminiscencia.

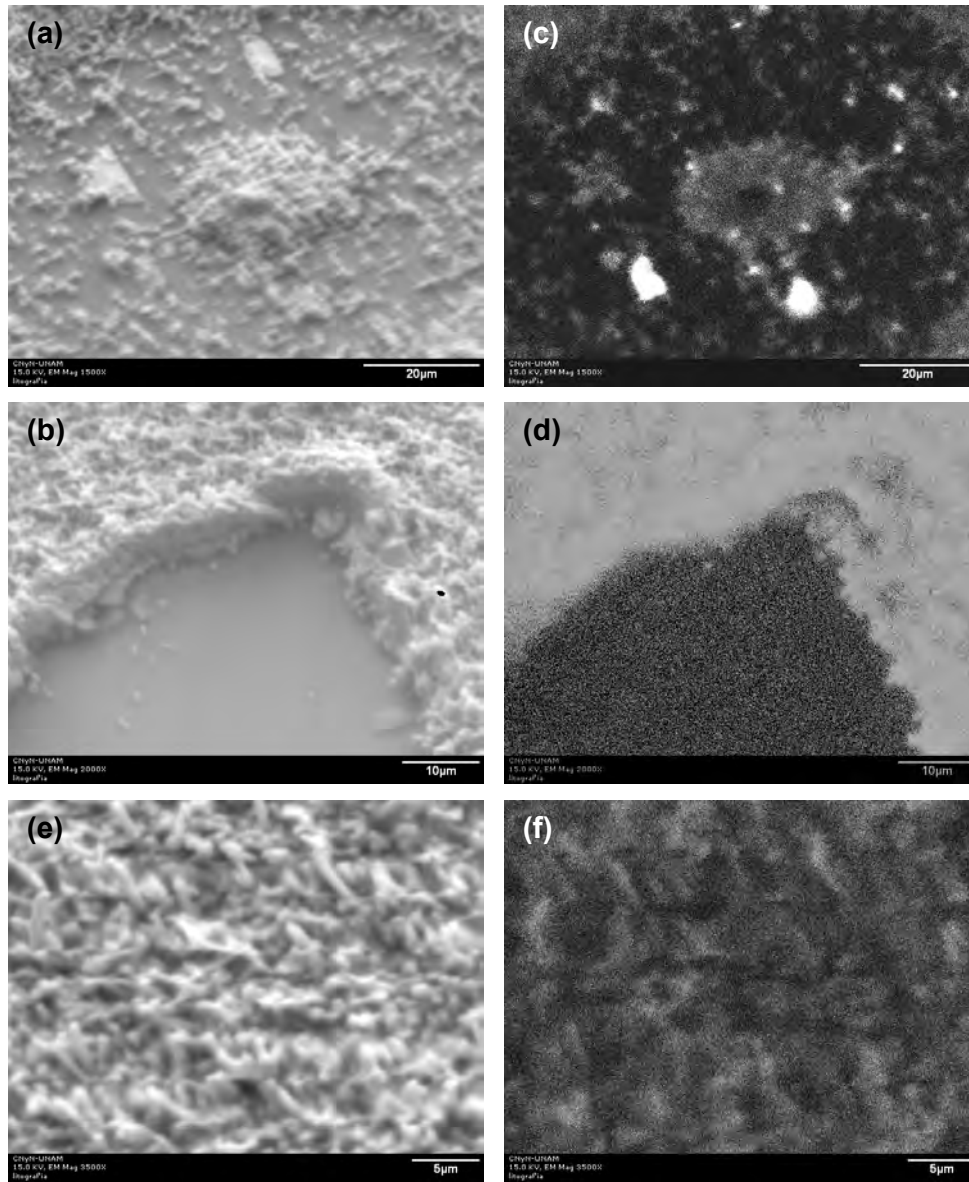


Figura 5.10 Imágenes de SEM (a) y (b) de la muestra 7 con sus respectivas imágenes de CL (c) y (d). Imagen de SEM (e) de la muestra 8 y (f) su respectiva imagen de CL.

La Figura 5.10 muestra las imágenes de electrones secundarios y de CL adquiridas de las muestras de GaN. La muestra 7 registró una emisión luminiscente originada en el depósito del material, es decir tanto los cristales que forman una capa de más de 5 micras de espesor como de los nanohilos presentes. Esto se muestra en la Figura 5.10 (a) - (d). Así mismo, los nanohilos de la muestra 8 presentaron una emisión débil, como revela la figura 5.10 (f). En general estas dos

muestras registraron un decaimiento en la intensidad de sus emisiones luminiscentes, debido al uso del oro como catalizador, tal y como se observó para las muestras 3 y 4 en el capítulo 4.

Finalmente, los espectros de CL correspondientes a estas muestras, adquiridos tanto a 300 K como a 100 K, se muestran en la Figura 5.11. A temperatura ambiente la muestra 7 registró una emisión ancha centrada en 2.48 eV, la cual corresponde con la bien conocida emisión verde-amarilla del GaN [2, 9]. A baja temperatura se registró una emisión ancha centrada en 3.11 eV, que la hemos asignado primordialmente a la emisión de borde de banda del GaN (3.2 eV), así como a la emisión UV del β -Ga₂O₃ (3.1 eV). Aunque los resultados de DR-X y EDS revelan un bajo contenido de este último compuesto (9% at.), consideramos que sus propiedades luminiscentes sí podrían contribuir a la luminiscencia de esta muestra. La Figura 5.11 (b) muestra el espectro CL de la muestra 8 adquirido a 300 K, revelando la presencia de la emisión banda verde-amarilla del GaN [9]. Contradictoriamente esta muestra no registró una emisión sensible a nuestro sistema de CL a baja temperatura.

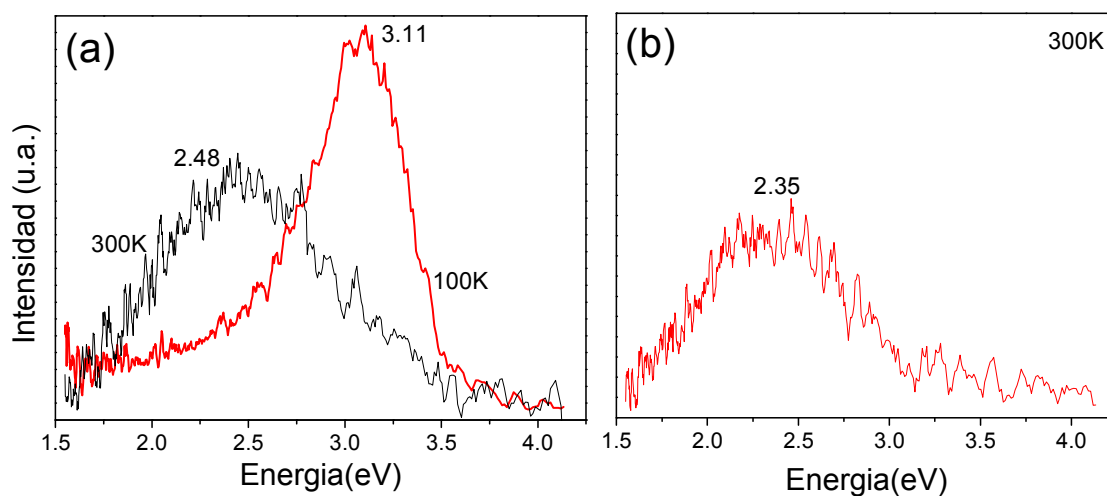


Figura 5.11. Espectros de CL de las muestras (a) 7 a temperatura baja y ambiente; (b) muestra 8 a temperatura ambiente.

Referencias.

- [1] Keyan Bao, Xiaodi Liu, Wutao Mao, Lingling Zhu, Jie Cao, *Journal of Nanomaterials* , 2010 (2010) 271051
- [2] Takashi Sekiguchi, Junqing Hu and Yoshio Bando *Journal of Electron Microscopy* © Japanese Society of Microscopy *Microscopy* 53(2): 203–208 (2004)
- [3] Ruigang Zhang, Heqing Yang, Hua Zhao, Danxiao Zhang, Ruini Liu, LiLi, Hongxing Dong, *Physica E* 42(2010)1513–1519
- [4] Ji-Hyuk Choi, Moon-Ho Ham, Woong Lee, Jae-Min Myoung, *Solid State Communications* 142 (2007) 437–440
- [5] F. L. Deepak, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2001, 1, 303;
- [6] M. Q. He, I. Minus, P. Z. Zhou, S. N. Mohammed, J. B. Halpern, R. Jacobs, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, R. D. Vispute, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 3731.
- [7] B. Y. Liu, A. M. Wu and F. W. Qin *Cryst. Res. Technol.* 46, No. 5, 511 – 516 (2011)
- [8] Douglas Tham, Chang-Yong Nam and John E. Fischer *Advanced Functional Materials*, Volume 16, Issue 9, June 2006, 1197-1202
- [9] Michael A. Reshchikova and Hadis Morkoç *J. Appl. Phys.* 97, 061301 (2005) "Tabla 1. List of main luminescence lines and bands in GaN"

6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

En este trabajo de Tesis se ha probado la viabilidad de usar la técnica de PVD en la síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y GaN para controlar su morfología al variar la temperatura, los sustratos y el gas de arrastre. Así, se tiene que a temperaturas entre 250 y 350 °C, y usando sustratos de Si(100), los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crecen a largo de la dirección [100] con múltiples dobleces. A temperaturas entre 300 y 350 °C y sobre sustratos de Au/Si(100) se obtuvieron nanohilos delgados de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (~ 50 nm) con algunos dobleces solo en sus extremos. Hemos concluido además que al reducir la temperatura de crecimiento el diámetro de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ decreció. A 600 °C, y usando sustratos de GaN sinterizados y NH_3 como gas de arrastre, se obtuvieron nanohilos crecidos a lo largo de la dirección [010]; mientras que a 500 °C sobre los mismos sustratos y con el mismo gas de arrastre se obtuvieron nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con crecimiento a lo largo de la dirección [100]. Esto demuestra que el control de la temperatura de síntesis induce una u otra dirección de crecimiento. La síntesis de nanohilos de GaN, con forma de nanotubos, se obtuvo a 500 y 600 °C sobre Au/Si(100) y un flujo alto de NH_3 (~ 20 sccm).

Para la síntesis de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre sustratos de Si(100) hemos propuesto un mecanismo de crecimiento compuesto por una etapa de descomposición térmica del GaN y una etapa de condensación y oxidación de galio metálico sobre el sustrato. En esta última etapa, la oxidación de Ga^0 se debe a la presencia de oxígeno atmosférico residual, que permitió formar nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con múltiples dobleces. Tales dobleces fueron generados por fallas en el apilamiento atómico en planos de deslizamiento cristalino, que propiciaron un crecimiento alternado a lo largo de la dirección [100] y de una dirección con componentes [100] y [001]. Los estudios de AFM mostraron en estos nanohilos un crecimiento lateral no homogéneo a largo de ellos, sugiriendo una independencia entre las direcciones de crecimiento longitudinal y

transversal del β -Ga₂O₃. Así mismo, fue posible variar la dirección de crecimiento en los nanohilos de β -Ga₂O₃ de [100] a [010], al aumentar la temperatura de depósito de 500 a 600 °C y usar una atmósfera de NH₃.

Los nanohilos y nanotubos de GaN crecidos sobre sustratos de Au/Si(100) se formaron sobre una capa de cristalitas de GaN, que participaron como centros de nucleación de los nanotubos. Estos crecieron a lo largo de la dirección [001]. La muestra 7 presentó nanotubos de GaN de aproximadamente 150 nm de diámetro, formados por multicapas, y nanotubos delgados, de aproximadamente 40 nm de diámetro, rectos con una superficie lisa y regular. La muestra 8 mostró en nanotubos de aproximadamente 150 nm de diámetro, de paredes gruesas y con cristalitas adheridos en su superficie.

En cuanto a las propiedades luminiscentes de los nanohilos, los de β -Ga₂O₃ crecidos sobre sustratos de Si (100) mostraron una fuerte emisión UV centrada en 3.31 eV, con una componente de baja intensidad, azul, centrada en 2.8 eV. El origen de la emisión UV se atribuyó a la formación de excitones auto-atrapados, mientras que la azul a una transición tipo donador-aceptor, entre V_O y pares (V_O,V_{Ga}). Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos en Au/Si(100) mostraron mucho menor luminiscencia, aparentemente debido al uso de Au como catalizador. Estos nanohilos registraron principalmente la emisión azul (2.8 eV) atribuida a defectos. Un tratamiento térmico de estas muestras, a 750 °C con flujo de Ar, generó la emisión UV del β -Ga₂O₃ y el decremento de la emisión azul. Este efecto se atribuyó al recocido de vacantes de oxígeno, que participan en la formación de la banda azul.

Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos con la dirección [010], sobre sustratos de GaN-sinterizado, mostraron una emisión ancha centrada en 2.77 eV que cubrió todo el rango visible. Se ha identificado la participación de la emisión amarilla del GaN en este espectro de emisión. Esta emisión se desplazó a 3.03 eV al reducir la temperatura de 300 a 100 K, debido a un aumento en la intensidad relativa de la banda UV del β -Ga₂O₃. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ crecidos con dirección [100] sobre los mismos





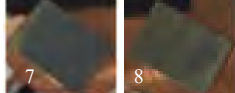
sustratos mostraron análogamente un corrimiento hacia el azul, de 3.0 a 3.17 eV, al decrecer la temperatura de 300 a 100 K. Análogamente este corrimiento fue asignado a un incremento en la intensidad relativa de la banda UV. Este efecto indica que en el confinamiento excitónico, responsable de esta emisión, la red cristalina participa directamente.

Los nanohilos de GaN obtenidos en las muestras 7 y 8 registraron a 300 K una emisión débil verde-amarilla característica del GaN, asociada a defectos puntuales. A 100 K la muestra 7 registró una emisión centrada en 3.11 eV, que se atribuyó a la emisión de borde de banda del GaN y posiblemente a la emisión UV del β -Ga₂O₃. Este semiconductor registró una concentración de aproximadamente 9 % at. en estas muestras. Así mismo, el uso de Au como catalizador inhibió la emisión luminiscente de estas muestras.

Como trabajo a futuro hemos propuesto optimizar el sistema de crecimiento de PVD para incrementar el vacío hasta 10^{-5} Torr, reduciendo así la formación de óxido de Galio y obtener nanohilos de GaN de alta pureza, sin el uso de catalizadores. Así mismo, hemos propuesto realizar un estudio más preciso para medir las propiedades de conducción electrónicas de los nanohilos usando la técnica de c-AFM, así como la adquisición de imágenes EBIC (corriente inducida por el haz de electrones) y curvas I-V en el rango temperaturas 90 - 300 K, usando un micromanipulador en el SEM. Finalmente proponemos realizar un estudio de microscopía y espectroscopía túnel, en el rango de temperatura 90 - 300 K, para determinar la densidad de estados de los nanohilos.

Anexos

TABLA 1. Condiciones de Crecimientos

Sustrato	Tiempo (Hrs)	D (cm)	Flujo (sccm)	Gas	P (mT)	T (C)	Observaciones
Si	8	---	3	N₂	925	360.7	 Muestra 2
GaN	2	0	0	---	27	Tabla 2	Pastilla de GaN sinterizada y pruebas de vacío
2 GaN ¹	4	---	0	---	13.1	494.3	Pastilla como fuente de GaN
3 Si	4	---	7	Ar	942	323	 Muestra 1
---	---	---	0	---	10.5	---	Calibración de la Temperatura con I = 8A aplicado al horno.
GaN	2	centro	0	---	10.1	Tabla 2	Sinterización de pastilla de GaN para sustratos y calibración de temperatura con I = 7A
2 Au/Si	6	15	0	---	10.4	550	 Se recolocaron a 350 C por zona de depósito las Muestras 3 y 4 , se usaron ambas bombas para vacío
Nws Ga ₂ O ₃ /Au/ Si	5	3	0	---	10.6	769.3	Sinterización del crecimiento anterior, bomba turbo
3 GaN, 1 Au/ vidrio	3	6	10	NH₃	206	Tabla 2	 Muestras 5 y 6 , los sustratos de GaN colocados en canoa al lado derecho del horno
4 Au/Si			15-30	NH₃	110		 3 sustratos en canoa zona amarilla. Muestras 7 y 8 . En porta 1 sust. zona blanca

¹ Sustratos de GaN compactado y sinterizado.

D es la distancia del centro del horno a la posición del sustrato.

P es la presión medida en mTorr.

T es la temperatura de crecimiento medida con el termopar del portamuestras, o bien usando la Tabla 2.

TABLA 2. Calibración de la Temperatura del sistema a 10.1 mTorr

I = 8A		I=7A	
D (cm)	T(°C)	D (cm)	T(°C)
16.5	137.4	16.5	95
14.5	166.9	14.5	137.3
12.5	212.4	12.5	189.5
11.5	248.1	11.5	---
10.5	288.6	10.5	---
9.5	350	9.5	266.5
8.5	433.2	8.5	335.1
7.5	532.6	7.5	406.9
6.5	659.5	6.5	504.9
5.5	763.2	5.5	589.7
4.5	862.2	4.5	689.8
3.5	949.5	3.5	781.6
2.5	995.3	2.5	845.1
1.5	Fuera de rango	1.5	880

D es la distancia del centro del horno a la posición del sustrato

TABLA 3. Propiedades del GaN y β -Ga₂O₃

Propiedad/ Material	GaN Hexagonal (Alfa)	Ga ₂ O ₃ (Beta)
Estructura	Wurzite	Monoclínica
Grupo Espacial	C _{6v} ⁴ (= P6 ₃ mc)	C2/m
Estabilidad	Estable	Estable
Parámetros de red a 300K	a ₀ = 0.3189 nm c ₀ = 0.5185 nm	a=12.23Å b= 3.04Å c=5.80Å β=103.7°
Densidad a 300K	6.095 g.cm ⁻³	5.88 g/cm ³
Polarización Espontanea calculada	- 0.029 C m ⁻² Bernardini et al 1997 Bernardini & Fiorentini 1999	
Energía de fonón	A1(TO): 66.1 meV E1(TO): 69.6 meV E2: 70.7 meV A1(LO): 91.2 meV E1(LO): 92.1 meV	
Temperatura de Debye	600K (estimada) Slack, 1973	872 K predicha
Melting Point	> 2500 °C T. Harafuji and J. Kawamura (2004)	1740°C
Índice de Refracción	2.67 a 3.38eV Tansley et al 1997b	
Naturaleza del Borde de Banda E _g	Directo	Indirecto
Energía del Borde de Banda E _g a 300 K	3.44 eV Monemar 1974 3.45 eV Koide et al 1987 3.457 eV Ching-Hua Su et al, 2002	4.9 eV
E _g a ca. 0 K	3.50 eV Dingle et al 1971 Monemar 1974	
Masa efectiva de electrón m _e [*] / m ₀ Masa efectiva de huecos m _h [*] / m ₀	0.22 Moore et al, 2002 1.0 (heavy hole)	m _e =0.35m ₀
Movilidad electrónica a 300 K para n = 1x10 ¹⁷ cm ⁻³ : para n = 1x10 ¹⁸ cm ⁻³ : para n = 1x10 ¹⁹ cm ⁻³ :	440cm ² /(V.s) ca. 500 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ ca. 240 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ ca. 150 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ Rode & Gaskill, 1995 Tansley et al 1997a	
Conductividad Térmica a 300K	2.3W/(cm.K)	
Ruptura por campo eléctrico	3.3 × 10 ⁶ V/cm	
Constante Dieléctrica a 300K	8.9 (estática) 5.35 (alta frecuencia) Bougrov et al. (2001)	4.71 (alta frecuencia)
Dureza	15.5 GPa	

CL study of blue and UV emissions in β -Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN

G. Guzmán-Navarro,¹ M. Herrera-Zaldívar,^{1,a)} J. Valenzuela-Benavides,¹ and D. Maestre²

¹Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California 22800, México

²Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain

(Received 19 March 2011; accepted 30 June 2011; published online 12 August 2011)

We report a cathodoluminescence (CL) study of β -Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN on Si(100) and Au/Si(00) substrates. Condensation and subsequent oxidation of metallic Ga is suggested as the growth mechanism of β -Ga₂O₃ nanowires. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Si(100) show multiple bends or undulations, together with a strong UV emission at 3.31 eV and a weak blue emission centered at 2.8 eV as a band component. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Au/Si(100) substrates recorded a lower CL intensity of a well-defined blue emission of 2.8 eV. A thermal treatment on these samples produced an increase of the UV emission and quenching of the blue band. Thermal annealing of oxygen vacancies is proposed as the responsible mechanism for the observed behavior of these samples. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3620986]

I. INTRODUCTION

The monoclinic gallium oxide (β -Ga₂O₃) is a semiconductor with a wide bandgap of about 4.9 eV with potential applications in optoelectronics such as waveguides and optical emitters for UV radiation,^{1,2} gas sensing,³ and photocatalysis.⁴ As other semiconductor nanostructures, the β -Ga₂O₃ has received special attention for its improved luminescent properties due to quantum confinement effects. These properties would allow the design of light emitters with high quantum efficiency. Many efforts have been devoted to optimize the synthesis of this semiconductor and achieve control of its luminescent properties. Particularly, the growth of β -Ga₂O₃ nanowires has been reported by thermal evaporation,⁵ arc-discharge,⁶ the hydrothermal method, and metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD).^{7,8} However, β -Ga₂O₃ has shown undesired emissions due to the presence of impurities or point defects generated by still unclear mechanisms that must be elucidated. Perhaps the most well-known defect related emission attributed to oxygen vacancies is the blue band centered between 2.6 and 2.9 eV, with a relative peak intensity dependent on the growth method used.⁹

Cathodoluminescence (CL) is a widely used technique for semiconductor characterization because its high sensitivity to detect changes in luminescence produced by impurities and point defects. In this article, we present a CL study of the generation of point defects in β -Ga₂O₃ nanowires grown on Si(100) and Au/Si(100) substrates by thermal decomposition of GaN with different carrier gases and low pressure. We discuss the effect of the growth conditions and thermal annealing on the defect structure in β -Ga₂O₃ nanowires.

II. EXPERIMENTS

β -Ga₂O₃ nanowires were synthesized by thermal decomposition of GaN powder (AlfaAesar, 99.99%) onto oxidized Si(100) or gold coated (30–40 nm thick) Si(100) substrates. Samples were grown in a furnace built in our laboratory, operated at 100 mTorr when N₂ or Ar was used as carrier gases (Infra, 99.998%), or 0.1 mTorr when no carrier gas was used. A mechanical pump maintained the desired pressure of the system. The gas flow was regulated by a needle valve and monitored by a mass flow meter (Omega type FMA-A2302). The GaN powder was placed on an alumina boat at the center of the furnace and held at a temperature of 1500 °C to be evaporated. The carrier gas and the vacuum pumping flow transported the GaN vapor to the substrates. A linear manipulator equipped with a K-type thermocouple allowed the control of the growth temperature by placing the substrates at different positions at the downstream end of the tube furnace. Samples 1 and 2 were grown on Si(100) substrates at 250 and 360 °C, respectively, with different carrier gas. Sample 1 was grown with a 7.8 sccm Ar flow rate for 4 hr, while sample 2 was grown with 30 sccm N₂ flow rate for 8 hr. Samples 3 and 4 were grown on Au/Si(100) substrates at 350 °C and 300 °C, respectively, for 6 hr without carrier gas at 10⁻⁴ Torr, and subsequent annealing at 750 °C in high vacuum (10⁻⁴ Torr) for 1 hr.

For structural characterization, a Phillips X'pert x-ray diffractometer with a CuK_α ($\lambda = 0.154$ nm) line excitation source was used. Morphology and elemental composition were evaluated by SEM using a Jeol JSM-5300 and a Bruker analytical system, respectively. For HRTEM measurements, a Jeol JEM 2010 operated at 200 keV was used to determine the growth direction and crystallinity of nanowires. CL measurements were performed in an SEM at room and low temperature (90 K) in the UV-visible spectral range with electron beam energy of 15 keV. A Hamamatsu R928P

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zaldivar@cny.nam.mx.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

photomultiplier tube and a SPEX 340E monochromator were used for spectral analysis.

III. RESULTS AND DISCUSSION

XRD measurements revealed a crystalline structure of samples corresponding to monoclinic β -Ga₂O₃. Figures 1(a) to (c) show XRD spectra from samples 1-3, respectively, with high intensity from the (-202), (111), (-113), and (-217) peaks in all samples, which reveal similar crystalline characteristics between nanowires.

SEM images from sample 1 show the presence of scepter type structures, composed by spheres with diameters between 1 and 15 μ m attached to wires with diameters between 100 nm and 1 μ m (Fig. 2(a)). The larger spheres showed the unexpected behavior of collapsing in high vacuum when the sample was cooled down to 90 K (inset in Fig. 2(a)), recovering their spherical shape after heating back to room temperature, leaving noticeable surface grooves (labels A and B in Fig. 2(a)). This behavior suggests that spheres are hollow but filled with a gas. EDS measurements revealed that spheres are composed mainly of metallic gallium, while their tail part contains oxygen and gallium as the elemental mapping in Fig. 3 shows. Formation of Ga-rich solid spheres at the end of β -Ga₂O₃ nanowires grown by MOCVD was reported previously by Sacilotti *et al.*⁸ The authors suggest that decomposition of the metal-organic precursor used in their synthesis formed Ga spheres, which in turn acted as catalyst in the growth of β -Ga₂O₃ nanowires. Moreover, the synthesis of β -Ga₂O₃ nanowires by thermal evaporation of metallic gallium, and their subsequent oxidation has been reported by several authors.¹⁰⁻¹² In our case, metallic gallium produced by decomposition of GaN apparently condenses on substrates and oxidizes by residual air, therefore allowing the growth of β -Ga₂O₃ nanowires. The thermal diffusion of condensed gallium droplets during their oxidation could explain the undulations of several β -Ga₂O₃ nanowires found in this sample (Fig. 5(a)).

Sample 2 shows longer nanowires than those found in sample 1 with diameters between 200 and 500 nm and with many bends along their length (Fig. 1(b)). As in sample 1, a small sphere appeared at the end of nanowires [inset in Fig. 1(b)], which suggest a similar growth mechanism for both samples. To gain insight into the crystal growth mechanism, HRTEM images were taken from different regions where a bend occurs (Fig. 4(a)). Region 1 shows a stacking fault that delimits the nanowire growth direction (Fig. 4(b)). Regions 2 and 3 show that before and after the bend, the nanowire growth changed from the axial [100] direction to a direction with components along the [100] and [001] directions without modify their atomic alignment, which is typical of a slip plane growth (Figs. 4(c) and 4(d)). Region 3 also shows a jagged surface produced precisely by the anisotropic growth direction of the nanowire. Growth of β -Ga₂O₃ nanowires with symmetric twinning along the wire axis has been reported,¹² and there is speculation that this defect would explain a fast axial growth rate over the growth rate in the ra-

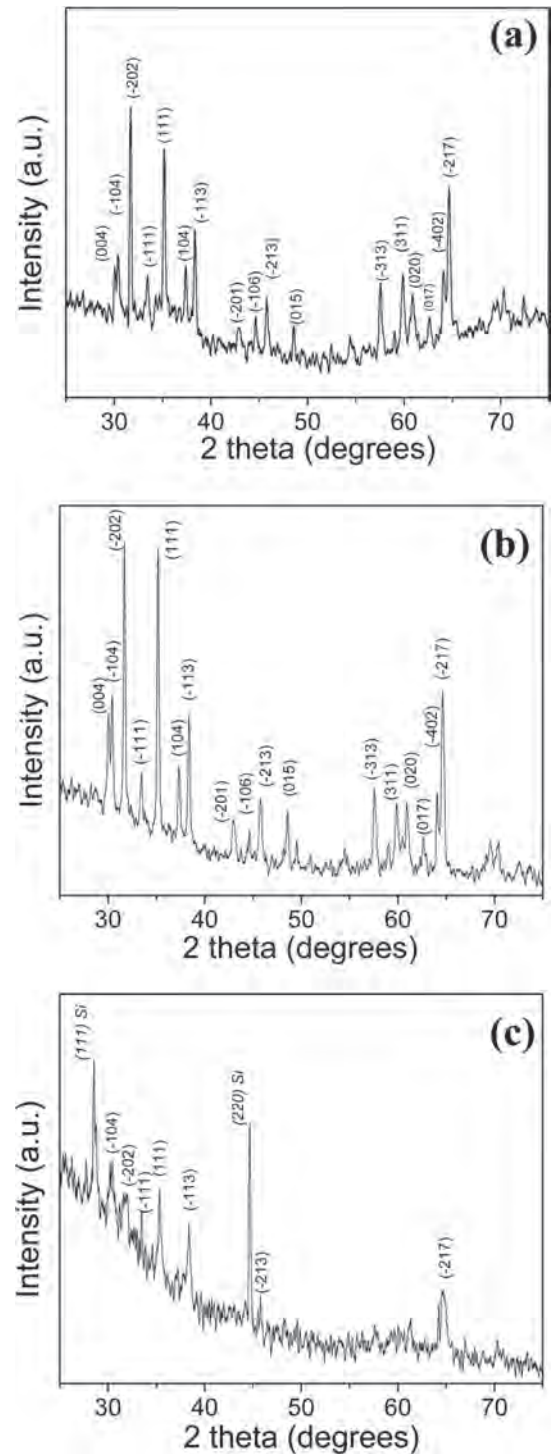


FIG. 1. XRD patterns from samples (a) to (c) 1-3 with peaks corresponding to β -Ga₂O₃.

dial direction. We did not find evidence of the presence of symmetric twinning in our samples, a fact that may explain the characteristic bending of our structures.

Samples 3 and 4, grown on Au/Si(100), show a more homogeneous and thinner β -Ga₂O₃ nanowires when compared to the other two previous samples, with diameters between 120 and 80 nm (Figs. 2(c) and 2(d)), respectively, clearly the result of using Au catalyst.

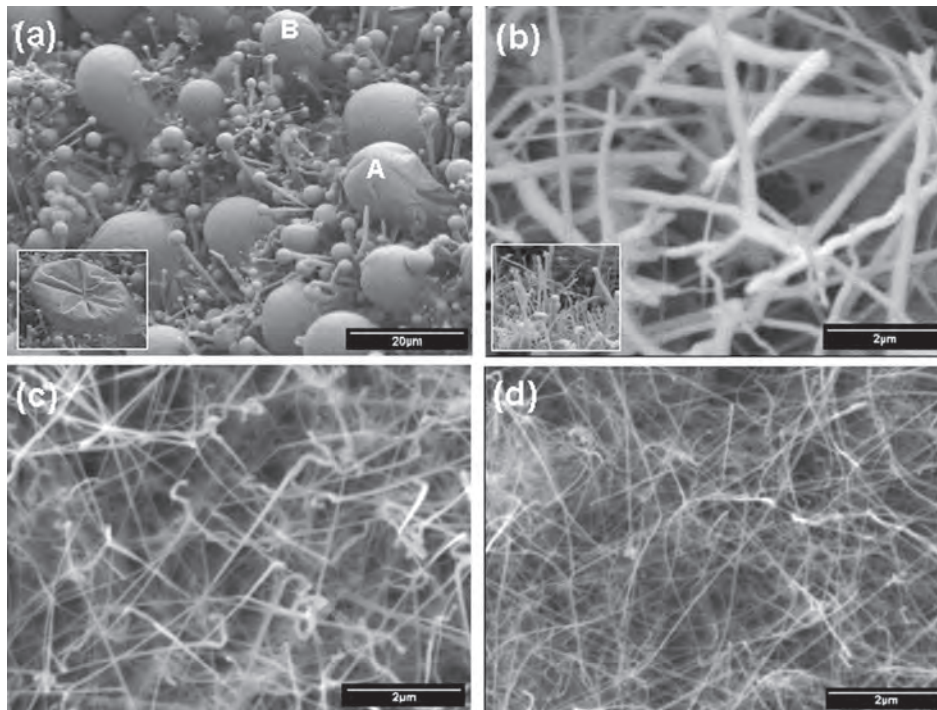


FIG. 2. Typical SEM images of β - Ga_2O_3 nanowires from (a) sample 1 with nanowires and hollow spheres (inset show a deflated sphere and labels A and B signing the grooves produced after inflating), (b) sample 2 with bended nanowires with a sphere in their end (inset), and (c) and (d) samples 3 and 4, respectively, with regular thin nanowires.

CL images from sample 1 show luminescence originated from the tail of the sceptre-like structures, while their gallium head appears as a non-emitting dark sphere (Figs. 5(a) and (b)). Measurements at higher magnification show an inhomogeneous luminescence emission along the wires with bright and dark regions as the inset in Fig. 5(b) shows. CL images of β - Ga_2O_3 nanowires in sample 2 also show inhomogeneous luminescence with darker regions where bends are present (arrows in Figs. 5(c) and 5(d)). This effect can be attributed to the presence of nonradiative centers, such as stacking faults, as previously shown in Fig. 4(b). Finally, CL images from sample 3 (similarly for sample 4) revealed a

more homogeneous luminescence of the thinner nanowires as show Fig. 5(f).

Figures 6(a) and 6(b) show CL normalized spectra acquired at 90 and 300 K from samples 1 and 2, respectively, with a broad UV emission centered at about 3.31 eV. The origin of this emission has been assigned to a recombination of

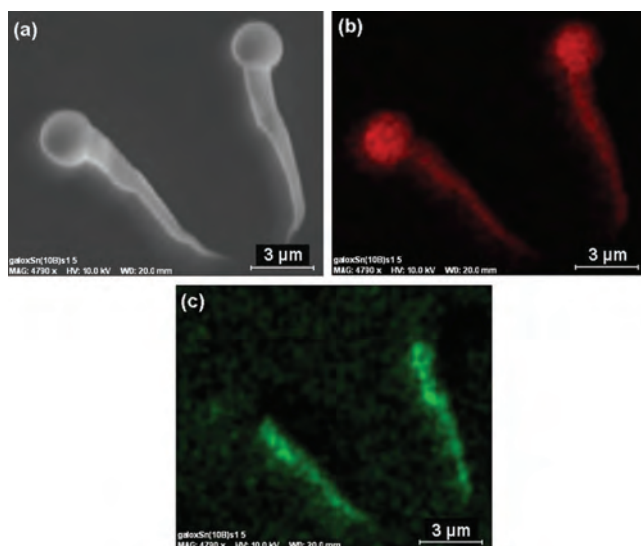


FIG. 3. (Color online) (a) SEM image and EDS elemental mapping for (b) gallium (K series) and (c) oxygen (K series) over the same area.

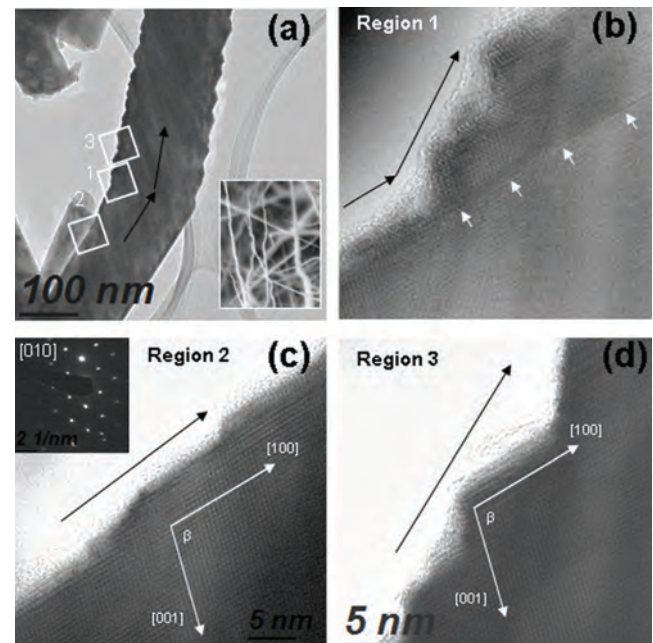


FIG. 4. (a) Typical TEM image of a β - Ga_2O_3 nanowire from sample 2 revealing a bend. Inset show a SEM image with several bends. (b) HRTEM image of the bended nanowire from region 1 with a stacking fault (white arrows), (c) region 2 with growth along the [100] direction, and (d) region 3 with the same atomic alignment of region 2. Black arrows show the growth direction of the nanowire.

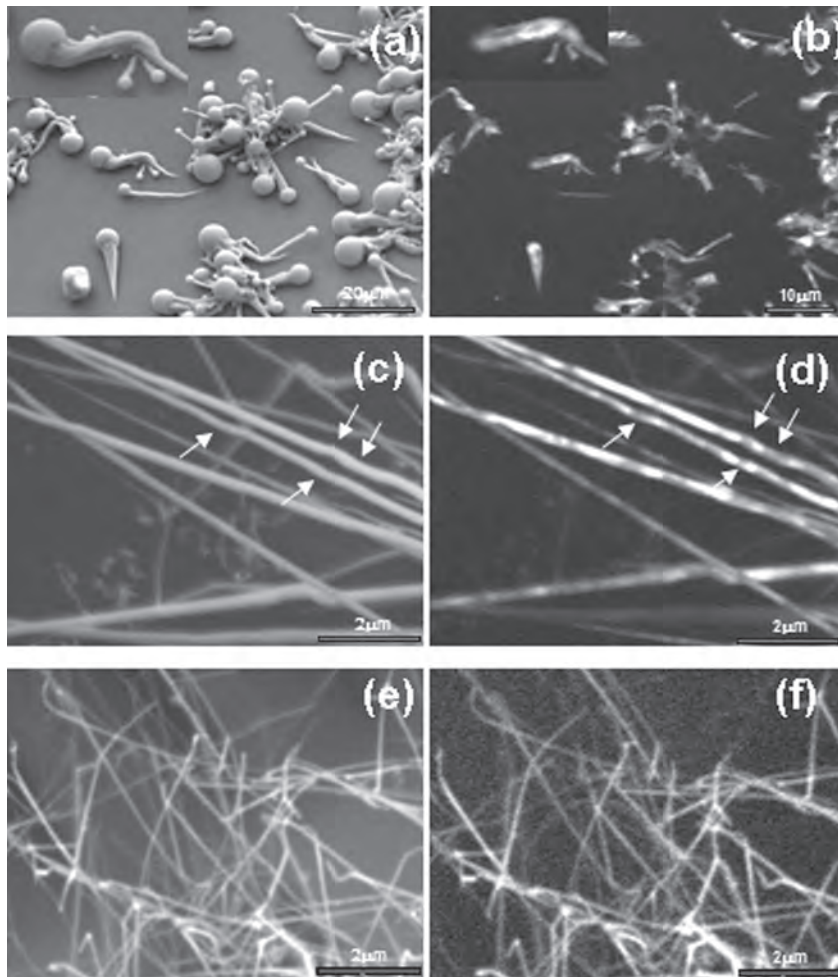


FIG. 5. Typical SEM images and their corresponding CL images of β -Ga₂O₃ nanowires for (a) and (b) sample 1, (c) and (d) sample 2, and (e) and (f) sample 3. The arrows show bends in the nanowires of sample 2.

self-trapped excitons by several authors,^{9,13,14} apparently with an intensity dependence on doping and growth conditions.¹³ As Figs. 6(a) and 6(b) show, the 300 K spectrum of sample 2 is slightly broader toward the low energy end than spectrum of sample 1 acquired at the same temperature, with FWHM values of 0.62 and 0.59 eV, respectively. We have assigned this slight difference to the presence of a blue component in the emission of sample 2, centered at about 2.8 eV as the deconvoluted Gaussian curve in Fig. 6(e) reveals.

CL spectra from samples grown on Au/Si(100) substrates recorded an overall lower CL intensity at 300 K with a clear presence of a blue emission at 2.8 eV (Figs. 6(c) and 6(d)). The deconvoluted CL spectrum of sample 3 acquired at 300 K reveals that the blue emission dominates over the UV emission (Fig. 6(f)), an effect that is more pronounced in sample 4 at the same temperature and before the annealing treatment. The β -Ga₂O₃ blue emission has been reported by several authors^{7,15,16} and has been attributed to a donor-acceptor transition, between neutral oxygen vacancies (V_O^x) as donor, and oxygen-gallium vacancies pair (V_O, V_{Ga}) as acceptor.^{9,13} CL spectra acquired at 90 K from samples 3 and 4 show a blue-shift of 150 meV and 470 meV, respectively (Figs. 6(c) and 6(d)). This effect is explained in terms of a relative intensity decrease (increase) of the blue (UV) band.

Similar behavior has been found by Harwig *et al.* in pure and doped β -Ga₂O₃ crystals, revealing that for temperatures above 120 K, the blue emission is often observed in addition to the UV emission.¹⁴ These authors suggest that UV emission is intrinsic and that impurities or the history of the samples neither influence its intensity nor its energy and conclude by assigning its origin to a recombination between an electron (hole) and a self-trapped hole (electron). A noticeable effect in our last two samples is the strong quenching of the blue emission band after annealing at 750 °C (Figs. 6(c) and 6(d)). As the CL spectra show, only the UV band centered at 3.28 eV is present with a FWHM of about 0.55 eV for both samples. This quenching of the blue emission is a strong indicator that thermal treatment eliminated most of the point defects responsible of this emission. Similar behavior was found by Nogales *et al.* in thermally treated β -Ga₂O₃ nanowires at 1500 °C for 24 hr, noticing an increase in intensity of the UV band.¹⁶ As has been indicated, oxygen vacancies produce donor and complex-acceptor centers responsible for the β -Ga₂O₃ blue emission. Shimamura *et al.* recently proposed that a decrease of the relative intensity of the blue emission is due to the decrease in the number of oxygen vacancies.¹³ We propose that the annealing treatment of samples 3 and 4 greatly eliminated oxygen vacancies, and because this

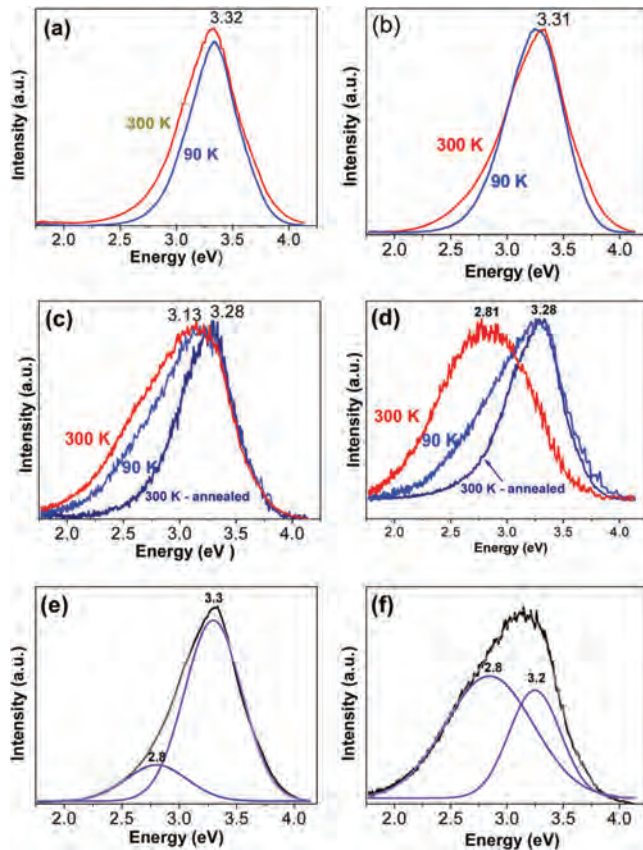


FIG. 6. (Color online) Normalized CL spectra acquired at 90 and 300 K from (a) to (d) samples 1 - 4, respectively. Deconvoluted CL spectrum acquired at 300 K from the (e) sample 1 and (f) the sample 3.

treatment was performed in high vacuum, we suggest that oxygen vacancies annealed in our samples by a thermal diffusion process.

IV. CONCLUSIONS

We report a cathodoluminescence (CL) study in β -Ga₂O₃ nanowires grown on Si(100) and Au/Si(00) substrates by thermal evaporation of GaN. Condensation and subsequent oxidation of metallic Ga is suggested as the growth mechanism of β -Ga₂O₃ nanowires. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Si(100) show bends or undulations, while nanowires grown on Au/Si(100) substrates are thinner and homogeneous. HRTEM measurements show formation

of stacking faults that delineate the characteristic nanowire morphology and growth direction. A strong UV emission at 3.31 eV was recorded from samples grown on Si(100) with a weak blue emission centered at 2.8 eV as a band component. The β -Ga₂O₃ nanowires grown on Au/Si(100) show an overall lower CL intensity with a well-defined blue emission at 2.8 eV. A thermal treatment of the samples increased the UV emission and quenched the blue band. Annealing of oxygen vacancies is proposed as the mechanism responsible for this behavior.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by grants from CONACyT (Grant No. 102519) and PAPIIT-UNAM (Grant No. IN102111), Mexico. Technical help from E. Aparicio, E. Flores, F. Ruiz, A. Tiznado, I. Gradilla, D. Domínguez, and L. Gradilla is greatly appreciated.

- ¹E. Nogales, J. A. García, B. Méndez, and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **101**, 033517 (2007).
- ²E. Nogales, J. A. García, B. Méndez, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 133108 (2007).
- ³M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 188 (1999).
- ⁴Y. D. Hou, X. C. Wang, L. Wu, Z. X. Ding, and X. Z. Fu, *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5799 (2006).
- ⁵B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung, S. Kim, S. Nahm, Y. N. Choi, and S. S. Park, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 479 (2002).
- ⁶P. Gyeong-Su, Ch. Won-Bong, K. Jong-Min, Ch. Young-Chul, L. Young-Hee, and L. Chang-Bin, *J. Crystal Growth* **220**, 494 (2000).
- ⁷Y. Quan, D. Fang, X. Zhang, S. Liu, and K. Huang, *Mater. Chem. Phys.* **121**, 142 (2010).
- ⁸M. Sacilotti, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, Th. Chiamonte, L. P. Cardoso, M. F. Pillis, M. J. Brasil, F. Iikawa, M. Nadaema, Y. Lacroute, J. C. Vial, and F. Donatini, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 9104 (2007).
- ⁹L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1241 (1998).
- ¹⁰K. Hong Choi, K. Koo Cho, G. Bong Cho, H. Jun Ahn, and K. Won Kim, *J. Crystal Growth* **311**, 1195 (2009).
- ¹¹C. Li-Wei, Y. Jien-Wei, L. Ching-Fei, H. Meng-Wen, and C. S. Han, *Thin Solid Films* **518**, 1434 (2009).
- ¹²H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, *Solid State Commun.* **109**, 677 (1999).
- ¹³K. Shimamura, E. G. Víllora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201914 (2008).
- ¹⁴T. Harwig, F. Kellendonk, and S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 675 (1978).
- ¹⁵E. Nogales, B. Sánchez, B. Méndez, and J. Piqueras, *Superlattices Microstruct.* **45**, 156 (2009).
- ¹⁶E. Nogales, B. Méndez, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113112 (2005).