



---

# **Universidad de Valladolid**

Facultad de ciencias

Departamento de Física de la materia Condensada,  
Cristalografía y mineralogía

TESIS DOCTORAL:

## **Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia**

Presentada por Vanesa Hortelano Santos para optar  
al grado de doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Juan Jiménez López  
Oscar Martínez Sacristán







Universidad de Valladolid

## **Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia**

Tesis doctoral presentada por Vanesa Hortelano Santos dentro del Programa de Doctorado en ciencias Físicas  
Dirigida por el Prof. Juan Jiménez López y el Prof. Oscar Martínez Sacristán

Doctorando

Director

Director

Vanesa Hortelano  
Santos

Juan Jiménez  
López

Oscar Martínez  
Sacristán

Valladolid, Septiembre 2015



## *Agradecimientos*

*En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores, Juan y Oscar. A Juan por haberme enseñado el mundo de la investigación, siendo un referente a seguir en todo momento, al igual que Oscar, con el que he tenido el gusto de trabajar todo este tiempo codo con codo. Gracias a él empecé a formar parte de este grupo y fue él quien guio mis primeros pasos en el laboratorio.*

*Me gustaría mencionar a todas las personas que me dieron la oportunidad de caracterizar sus muestras, sin las cuales no hubiera podido realizar esta tesis, además de a todos los colaboradores: Vicente Muñoz-Sanjosé, Carmen Martínez-Tomás, Nathalie Montenegro, José Luis Plaza, Frank Güell, Luis Artús, David Bliss, Jean-Pierre Landesman, Mauro Bettiati, Martin Hempel, Jens W. Tomm...*

*También quisiera agradecer a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo por la financiación de mi contrato para el desarrollo de esta tesis.*

*Tampoco me puedo olvidar de mis compañeros de laboratorio y de todos esos momentos vividos juntos, que hicieron que esta tesis fuera algo más que física: Alonso, Jorge, Beni, Oscar, Manolo, Alfredo, Alberto, Carmelo, Miguel Ángel, Pilar, Julián y Héctor, siempre estuvieron cerca cuando los necesité y sé que me llevo buenos amigos de aquí.*

*Beni a ti tengo muchas cosas que agradecerte. Siempre disponible para todo y dispuesto ayudarme, pero sobre todo quiero agradecerte que hayas estado a mi lado durante este periodo, siempre con las palabras exactas para cada momento, gracias a ti esto ha sido posible.*

*Por último, y no menos importante, he de agradecer a toda mi familia y amigos. En especial a mis padres, Teresa y Salvador, ya que sin vuestro apoyo nunca habría llegado aquí.*



# Índice general

---

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>iii</b>
<b>Capítulo 1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Semiconductores compuestos y dispositivos optoelectrónicos	3
1.1 Necesidad de técnicas de caracterización a escala local	8
1.2 Estructura de la tesis	10
1.3 Bibliografía	13
<b>Capítulo 2 La Catodoluminiscencia como técnica de caracterización óptica</b>	<b>15</b>
2.1 Caracterización mediante luminiscencia	17
2.2 Excitación por haz de electrones	23
2.2.1 Tipos de señal	23
2.2.2 Volumen de generación	24
2.2.3 Simulaciones Monte Carlo	25
2.3 Señal de Catodoluminiscencia	29
2.3.1 Generación de pares e-h	29
2.3.2 Eficiencia cuántica interna	31
2.3.3 Intensidad de la señal de Catodoluminiscencia	33
2.3.4 Resolución espacial en Catodoluminiscencia	34
2.3.5 Capa inactiva superficial	36
2.4 Montaje experimental del sistema SEM-CL	38
2.4.1 Sistema de recolección de luz	38
2.4.2 Modo imagen y modo espectral	40
2.4.3 Detectores	42
2.5 Bibliografía	46
<b>Capítulo 3 Excitación profunda: semiconductores de banda ancha</b>	<b>49</b>
3.1 Interés de los semiconductores de banda ancha	51
3.1.1 Familia de los III-N: GaN	53
3.1.2 Familia de los II-VI: ZnO	55
3.2 Cristales de GaN y ZnO	57
3.2.1 Crecimiento de cristales de GaN	58
3.2.2 Crecimiento de cristales de ZnO	63
3.3 Luminiscencia del GaN y ZnO	64
3.3.1 Diagramas de bandas de energías: GaN y ZnO	65
3.3.2 Regiones espectrales	68
3.4 Bibliografía	72
3.5 Resultados	76
<b>Capítulo 4 Alta resolución espacial: nanoestructuras</b>	<b>93</b>
4.1 Interés de las nanoestructuras	95

---

4.2	Confinamiento cuántico	97
4.3	Propiedades de las estructuras 1D	100
4.4	Estructuras 1D de GaN y ZnO	106
4.4.1	Nanohilos de ZnO	106
4.4.2	Nanocolumnas de GaN	107
4.5	Nanoestructuras analizadas	109
4.5.1	Nanohilos de ZnO crecidos por CVD, usando Au como catalizador, en un proceso VLS	110
4.5.2	Nanocolumnas de ZnO crecidas por MOCVD sin uso de catalizador	115
4.5.3	Nanohilos de ZnO crecidos por oxidación de laminas de Zn depositadas sobre diferentes sustratos	118
4.5.4	Nanoestructuras core/shell de GaN dopadas con Mg crecidas por MOCVD	122
4.6	Bibliografía	129
4.7	Resultados	133
<b>Capítulo 5 Caracterización espectral: estructuras fotónicas</b>		<b>189</b>
<hr/>		
5.1	Interés de las estructuras fotónicas	191
5.2	Estructuras fotónicas de InP y GaAs	195
5.2.1	Guías de onda de InP	196
5.2.2	Cristales OP-GaAs: óptica no lineal	197
5.3	Estructuras fotónicas analizadas	201
5.3.1	Diseño de guías de onda de InP mediante grabado ICP	201
5.3.2	Diseño de cristales OP-GaAs	207
5.4	Estructura cristalina y luminiscencia del GaAs e InP	214
5.5	Bibliografía	221
5.6	Resultados	225
<b>Capítulo 6 Profundidad de sonda: heteroestructuras</b>		<b>257</b>
<hr/>		
6.1	Interés de los láseres de diodo	259
6.2	Estructura de un diodo láser	260
6.2.1	Confinamiento de los portadores y guiado de la luz	260
6.2.2	Diseño de la cavidad e inyección de carga	264
6.3	Degradación de los diodos láser	267
6.3.1	Modos de degradación	267
6.3.2	Factores de aceleración de la degradación	271
6.3.3	Estrategias de mejora de la fiabilidad	275
6.4	Diodos láser analizados	276
6.4.1	Láseres tipo <i>ridge</i> de InGaAs/AlGaAs	276
6.4.2	Diodos laser multiemisor de AlGaAs/GaAs	278
6.5	Bibliografía	282
6.6	Resultados	285
<b>Conclusiones</b>		<b>311</b>
<hr/>		

APB: Límite antifase  
APD: Dominio antifase  
BSE: Electrones retrodispersados  
CCD: Dispositivo de carga acoplada  
CL: Catodoluminiscencia  
CMOS: Semiconductor complementario de óxido metálico  
COD: Degradación óptica catastrófica  
COMD: Degradación óptica catastrófica del espejo  
DAP: Par donador-aceptor  
DLD: Defectos de línea oscura  
DLE: Emisión de nivel profundo  
DOS: Densidad de estados  
DSD: Defectos puntuales oscuros  
EBIC: Corrientes inducidas por haz de electrones  
ECR: Resonancia del ciclotrón  
EDX: Espectroscopía de energía dispersiva  
EELS: Espectroscopía electrónica por pérdida de energía  
EL: Electroluminiscencia  
ELOG: Sobre-crecimiento lateral epitaxial  
FEG: Filamento de emisión de campo  
FESEM: Microscopio electrónico de efecto de campo  
FET: Transistor de efecto de campo  
GRIN-SCH: Heteroestructura de confinamiento separado con índice gradual  
HET: Transistor de electrones calientes  
HTD: Deposición a alta temperatura  
HVPE: Epitaxia en fase de vapor con hidruros  
ICP: Plasma acoplado inductivamente  
IR: Infrarrojo  
LD: Diodo láser  
LPE: Epitaxia en fase líquida  
MBE: Epitaxia por haces moleculares  
MOCVD: deposición química metalorgánica de vapor  
MODFE: Transistor de efecto de campo con modulación del dopado  
MOVPE: Epitaxia metalorgánica en fase de vapor  
MQW: Múltiples pozos cuánticos  
NBE: Emisión del borde de banda  
NR: Nanocolumna  
NRRC: Centro de recombinación no radiativo  
NW: Nanohilo  
OP: Patrón de orientación  
PECVD: Deposición química de vapor mejorada con plasma  
PL: Fotoluminiscencia  
PMT: Fotomultiplicador  
QCL: Láser de cascada cuántica  
QCSE: Efecto Stark de confinamiento cuántico  
QD: Punto cuántico  
QPM: Cuasi ajuste de fase  
QW: Pozo cuántico

QWR: Hilo cuántico  
RF: Radiofrecuencia  
RIE: Grabado con iones reactivos  
RTT: Transistor túnel resonante  
SAG: Crecimiento de área selectiva  
SCH: Heteroestructura de confinamiento separado  
SEM: Microscopio electrónico de barrido  
SNOM: Microscopía óptica de campo cercano  
SE: Electrones secundarios  
SRV: Velocidad de recombinación superficial  
TEM: Microscopía electrónica de transmisión  
VCSEL: Diodo laser de emisión superficial con cavidad vertical  
VLS: Crecimiento vapor-liquido-sólido  
VLSI: Integración a escala muy grande



A dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the title.

# *Capítulo 1*

*Introducción*

A series of thin, light blue lines curve upwards from the bottom left corner of the page, creating a decorative, organic shape.



## 1.1 Semiconductores compuestos y dispositivos optoelectrónicos

El estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos ha representado uno de los retos científicos y tecnológicos de mayor impacto en los últimos años. Los dispositivos optoelectrónicos son aquellos que trabajan conjuntamente con señales electrónicas y ópticas, siendo capaces de transformar unas señales en otras. Una parte fundamental de su funcionamiento se basa en los mecanismos de interacción entre los sólidos y la luz. Se pueden considerar tres tipos de dispositivos optoelectrónicos: fuentes de luz (emiten luz cuando se activan por una corriente eléctrica, tales como diodos LED, diodos láser, etc.), detectores (generan una señal eléctrica al ser iluminados, como las fotoresistencias, fotodiodos, células solares, CCDs, etc.) y guías de luz (conducen la radiación luminosa de un emisor a un receptor, tales como guías de ondas, cristales fotónicos etc.).

La optoelectrónica tiene, así pues, una relevancia fundamental en diversas aplicaciones, especialmente en el campo de las telecomunicaciones, sensores fotoeléctricos, pantallas de datos, almacenamiento óptico, fuentes de luz (LEDs, láseres de diodo), etc. Este campo, en continuo crecimiento y evolución, requiere del diseño y fabricación de nuevas estructuras con propiedades bien definidas. El mercado de las telecomunicaciones, por ejemplo, ha impulsado importantes avances en los dispositivos láser de semiconductores compuestos. En este campo, el desarrollo de los láseres de diodo, con eficiencias de conversión de energía eléctrica en energía luminosa cercanas al 60% (la máxima alcanzada por cualquier sistema de conversión de luz) está estrechamente relacionado con las técnicas de crecimiento epitaxial que permiten crecer capas suficientemente delgadas y homogéneas. El gran desarrollo de los últimos años en el campo de los dispositivos optoelectrónicos ha sido posible gracias a los avances en i) los procesos de crecimiento de cristales volúmicos, capas epitaxiales, nanoestructuras, etc., ii) el avance en el uso de técnicas de litografía y grabado y iii) el estudio exhaustivo de las propiedades de los materiales semiconductores en las diferentes etapas de los procesos de fabricación, desde el sustrato hasta llegar al dispositivo final.

Los dispositivos optoelectrónicos se fabrican usando básicamente semiconductores compuestos de gap directo. La evolución de estos dispositivos ha sido posible debido al desarrollo y crecimiento óptimo de nuevos semiconductores, gracias al perfeccionamiento de sofisticados sistemas de crecimiento. Con estos sistemas y mediante un control de la composición estequiométrica, se pueden obtener materiales con

un valor de la energía de banda prohibida de acuerdo con el dispositivo que se quiere desarrollar, a base de heteroestructuras complejas formadas por un elevado número de capas epitaxiales. Todo este desarrollo de nuevas estructuras conlleva una intensa labor de caracterización para la determinación de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, así como para la optimización de los parámetros de crecimiento de dichas estructuras y de los procesados posteriores.

La figura 1.1 muestra una comparación de las energías del gap y las constantes de red para algunas de las familias más representativas de semiconductores, incluyendo el Si y el Ge, la familia de compuestos binarios III-V, y diversos semiconductores binarios de gap ancho.

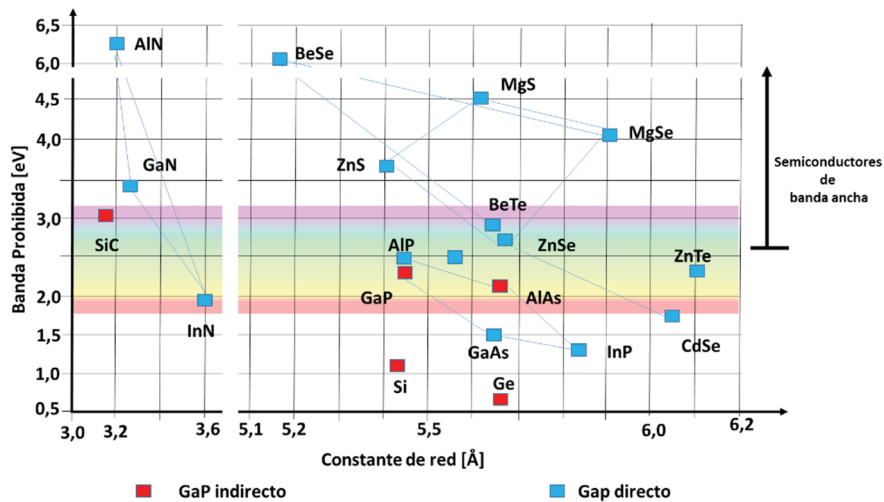


Figura 1.1 Relación entre energías de banda prohibida (gap) y constantes de red para diversos semiconductores.

Históricamente, el primer uso de los semiconductores se refiere al campo de la electrónica, siendo el Si y el Ge los materiales semiconductores más estudiados y con mayor número de aplicaciones en este campo, principalmente el Si. Este material ha dominado la tecnología electrónica durante muchos años. Entre las principales ventajas del Si destaca que la fuente del material, Sílice, es muy abundante en la Tierra, por lo que no es muy caro, y es fácil convertirlo a Si de alta pureza. Se pueden producir grandes lingotes de Si mediante la técnica Czochralski, con un bajo nivel de defectos. También es posible hacer dopados tipo n o p con relativa facilidad, aunque quizás la principal característica es la posibilidad de crecer óxido nativo (SiO<sub>2</sub>), usado como aislante en los dispositivos electrónicos.

Posteriormente, y gracias a los avances logrados en el estudio de los semiconductores, ha ido emergiendo el campo de la optoelectrónica. En este campo, el Si y el Ge tienen un uso muy restringido, debido a que son materiales de gap indirecto, usándose básicamente sólo como dispositivos fotoeléctricos. Los primeros semiconductores utilizados en el campo de la optoelectrónica fueron los semiconductores compuestos GaAs e InP, de la familia III-V, con emisión en el IR cercano (1.42 eV y 1.34 eV a RT, respectivamente), ya que presentan gap directo. El GaAs posee algunas propiedades electrónicas superiores al Si, como una mayor velocidad de saturación de los electrones y mayor movilidad electrónica, lo que lo hace también un material muy adecuado para la industria microelectrónica en campos como la telefonía móvil, comunicaciones por satélite, sistemas de radar de altas frecuencias, etc. Por su parte, el InP tienen una velocidad electrónica mayor que el Si y el GaAs, siendo muy utilizado en la electrónica de alta potencia y alta frecuencia. En el campo de la optoelectrónica, al tener gap directo, el GaAs y el InP emiten luz de manera mucho más eficiente que el Si y el Ge, habiéndose empezado a utilizar el GaAs para la fabricación de diodos láser con emisión en el IR a partir de 1962<sup>1</sup> o para la fabricación de células solares a partir de 1970<sup>2</sup>. Su uso extendido en la microelectrónica hace que sean materiales muy estudiados y con una tecnología muy desarrollada, siendo posible crecer cristales volúmicos con densidades de dislocaciones muy bajas. De hecho, ambos son usados como sustratos para el crecimiento epitaxial de otros semiconductores III-V tales como InGaAs, AlGaAs, InGaP, etc., permitiendo un muy buen ajuste de los parámetros de red para determinadas composiciones, lo que permite obtener capas epitaxiales, prácticamente libres de defectos, de estos compuestos ternarios de la familia III-V de gap directo, extendiendo de esta forma el rango de emisión/absorción.

La necesidad de extender el rango de emisión hacia el visible y el ultravioleta ha llevado en los últimos años a la búsqueda de nuevos materiales semiconductores de mayor gap. En este línea, el SiC ha sido ampliamente estudiado, habiéndose fabricado LEDs con emisión en el amarillo (3C-SiC) a partir de 1970, o emitiendo en el azul a partir de la década de 1980<sup>3</sup>. Aunque es posible fabricar cristales de SiC de elevadas dimensiones, es un material de gap indirecto, siendo muy poco eficiente como emisor de luz. Existen, por el contrario, tres familias de semiconductores compuestos de gap ancho y directo, la familia de los calcogenuros del grupo II (como el ZnSe), los III-Nitruros (como el GaN) y la familia de los óxidos del grupo II (como el ZnO). Si bien se han conseguido fabricar

diodos láser con calcogenuros del grupo II, en concreto ZnSe, la degradación de estos compuestos debido a los débiles enlaces iónicos que poseen no han permitido grandes avances<sup>4</sup>.

La familia de los III-Nitruros, en especial el GaN, ha recibido una enorme atención para la fabricación de láseres y LEDs en el azul y UV a partir de la década de 1990, habiéndose obtenido el primer LED de alto brillo en 1993 utilizando InGaN como emisor<sup>5</sup>. Los semiconductores de esta familia, AlN, GaN e InN, poseen todos ellos gap directo, abarcando desde 0.7 eV (InN), pasando por 3.4 eV (GaN), hasta 6.2 eV (AlN), constituyendo una familia completa de semiconductores ternarios que permite expandir el espectro de operación por toda la región visible, extendiéndose hacia el UV profundo. Su gap directo los hace semiconductores muy adecuados para la optoelectrónica, especialmente para la generación eficiente de luz, siendo hoy completamente comerciales los LEDs de alto brillo en el visible, habiendo transformado el mercado de las pantallas de color basadas en LEDs. También son utilizados para muchas otras aplicaciones como señales de tráfico, pantallas planas, etc. De hecho, hoy por hoy la familia de los III-N está reconocida como la tecnología más importante para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos operando en las regiones verde, azul y UV del espectro. Sin embargo, la principal desventaja sigue siendo la obtención de cristales volúmicos de estos semiconductores, por lo que es necesario seguir creciendo las capas epitaxiales sobre sustratos foráneos, dando lugar a una alta densidad de defectos extensos, lo que supone una importante desventaja.

Por su parte, la familia de los óxidos del grupo II, con el ZnO a la cabeza (con gap 3.3 eV a RT), empezó a ganar interés también en la década de 1990, cuando empezaron a aparecer nuevas técnicas de crecimiento de cristales volúmicos y capas epitaxiales de ZnO. La primera emisión en el UV usando ZnO se obtuvo en 1997 a partir de películas delgadas microcristalinas de ZnO<sup>6</sup>. Actualmente, los LEDs basados en ZnO están saltando desde el laboratorio a la fabricación en cadena. Una docena de compañías están desarrollando LEDs ultravioleta y blancos basados en ZnO, lo que demuestra su potencial. Aunque la eficacia de estos LED no es aún alta, las mejoras son rápidas con la posibilidad de competir con sus rivales de GaN. La principal pega del ZnO es la dificultad de obtener un dopado tipo p estable y reproducible, siendo muy intensa la investigación en este campo.

Los dispositivos optoelectrónicos, teniendo como base los semiconductores compuestos, son por lo general complejas heteroestructuras constituidas por capas epitaxiales crecidas a partir de un sustrato adecuado. La fig. 1.2 muestra, por ejemplo, las diferentes etapas necesarias para la obtención de un diodo láser. Partiendo de un sustrato, se crecen las capas epitaxiales necesarias, a lo que siguen procesados como ataques químicos, recubrimientos con dieléctricos, fotolitografía, preparación de las facetas, hasta llegar a un chip final, que debe ser montado sobre un disipador de calor, con los contactos metálicos adecuados, etc. De esta forma, la obtención del dispositivo final requiere de una selección adecuada de los diferentes materiales semiconductores, dieléctricos, metalizaciones, etc., de adecuados procesos de crecimiento, y de pertinentes tratamientos y procesados posteriores.

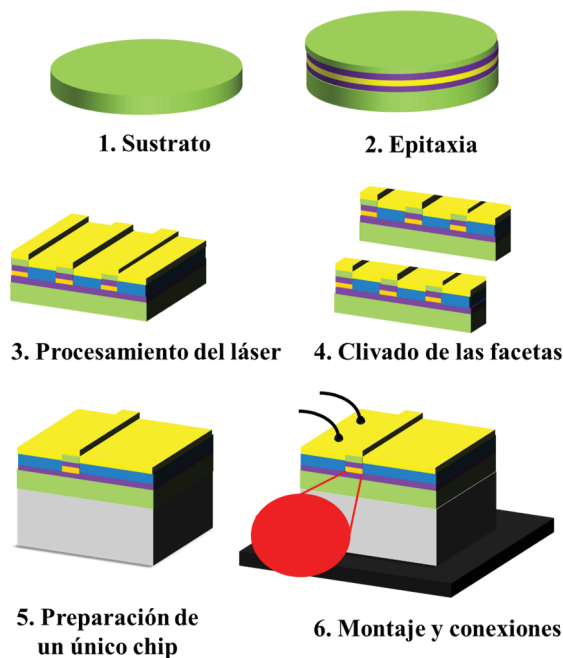


Figura 1.2 Etapas conducentes a la fabricación de un diodo láser.

Todas las etapas de este complejo proceso pueden producir defectos o ser perjudiciales para el material o el dispositivo final. Por ejemplo, el crecimiento de los cristales volúmenes, necesarios para los sustratos de partida, puede suponer la formación de defectos como dislocaciones, impurezas, etc., siendo necesario además un buen control de la orientación de los cristales crecidos, de la homogeneidad de los mismos, etc. Los procesos tecnológicos, como grabados por ataques químicos, húmedos o secos,

fotolitografía, uso de máscaras, etc., pueden introducir también defectos, producir tensión en las estructuras, etc., por lo que deben ser controlados con detalle.

Por lo tanto, la obtención de modernos dispositivos optoelectrónicos, eficientes y con elevadas prestaciones, requiere resolver adecuadamente una serie de preguntas básicas: ¿cuáles son los semiconductores más adecuados para diseñar dispositivos optoelectrónicos concretos?, ¿cómo afectan las diferentes etapas del procesado tecnológico?, ¿por qué fallan los dispositivos?, ¿se podría mejorar su diseño de manera más eficiente?, etc. Responder a estos interrogantes requiere entender bien el comportamiento de los materiales semiconductores usados en estas tecnologías, así como un análisis detallado de cómo repercuten sobre la calidad de estos dispositivos las diferentes técnicas de procesado, desde el sustrato hasta el dispositivo final.

El objetivo fundamental de esta tesis es tratar de aportar metodologías de análisis para el estudio de los materiales semiconductores que constituyen la base de estos dispositivos, así como entender los efectos de los diferentes procesados que llevan al dispositivo final, tales como recocidos, implantaciones iónicas, ataques químicos y secos, difusión de impurezas, procesos de litografía (reducción del tamaño de las estructuras), etc. Comprender los fenómenos ópticos en cada una de estas etapas es esencial para el diseño de los dispositivos optoelectrónicos, así como para su mejora y fiabilidad.

## **1.2 Necesidad de técnicas de caracterización a escala local**

Las mejoras en el rendimiento y fiabilidad de los dispositivos optoelectrónicos pasan pues por mejoras continuas en la calidad de los materiales semiconductores y por el diseño y fabricación de nuevas estructuras con propiedades bien definidas, siendo necesario analizar y comprender en profundidad la presencia de defectos, que se pueden producir durante las diferentes etapas tecnológicas hasta el dispositivo final. Así, se precisan técnicas espectroscópicas de diagnóstico para el análisis de las propiedades de los materiales, que deben contribuir a identificar los defectos cristalinos que pueden ser perjudiciales, estimar los factores de aceleración de la degradación de los dispositivos optoelectrónicos en funcionamiento, reconocer los defectos producidos como consecuencia de la degradación de los materiales o dispositivos, etc. En este campo de investigación, la luminiscencia, consistente en la emisión de luz debido a la recombinación de los portadores en exceso generados cuando se aporta energía a un



sólido, resulta especialmente interesante para la caracterización mencionada. Esta técnica de caracterización óptica permite entender los mecanismos de recombinación presentes en el material, determinar los niveles de energía dentro de la banda prohibida del material, así como obtener información acerca de la calidad del material, en concreto de la presencia de centros de recombinación no radiativos, con la posibilidad de generar mapas de la eficiencia de generación de luz en los materiales y dispositivos optoelectrónicos.

Teniendo presentes las cada vez más reducidas dimensiones de los dispositivos, la caracterización óptica de los mismos requiere técnicas a escala muy local, con resoluciones espaciales sub-micrométricas o nanométricas. En concreto, el desarrollo de la industria electrónica hacia dispositivos más pequeños, más rápidos, más eficientes y más baratos (impulsada desde hace 40 años por la Ley de Moore) ha desembocado de manera natural en el campo de la nanotecnología. Hoy en día ya se encuentran en el mercado algunos dispositivos cuya tecnología incluye de forma rutinaria este tipo de nanoestructuras, como los LEDs o los diodos láser conteniendo uno o varios pozos cuánticos, siendo enormes las posibilidades que abren los dispositivos basados en nanohilos, puntos cuánticos, etc., lo que está dando lugar a un enorme campo de estudio.

En este sentido, la técnica de la catodoluminiscencia (CL), herramienta de trabajo de esta tesis, es una técnica espectroscópica con una elevada resolución espacial (de decenas a cientos de nm), no invasiva bajo condiciones controladas, y sensible a diferentes fenómenos físicos, capaz por ello de aportar información de enorme interés relativa tanto al crecimiento de cristales, capas epitaxiales y nanoestructuras, como de cara al desarrollo y manipulación de los dispositivos.

En concreto, los resultados presentados en esta tesis permiten ayudar a entender las limitaciones y defectos que se producen durante las diferentes etapas de crecimiento en materiales semiconductores como GaAs, InP, GaN y ZnO, tanto en material volumétrico (cristales de GaN y ZnO), como en forma de nanoestructuras (nanohilos de ZnO y nanocolumnas de GaN), analizando también los efectos de algunos procesos tecnológicos como ataques secos para la fabricación de guías de onda de InP o el análisis de estructuras de GaAs con un patrón de orientación para aplicaciones de óptica no lineal; analizando también dispositivos finales, en concreto estudiando los defectos que pueden aparecer durante el funcionamiento de diodos láser de alta potencia. El objetivo en todos los casos es tratar de identificar el origen y el tipo de defectos que se producen, por qué aparecen y cómo se distribuyen, de cara a mejorar la calidad de los materiales y

dispositivos, logrando así la mejora del rendimiento de los dispositivos finales y tratando de alargar su vida útil.

### 1.3 Estructura de la tesis

Esta tesis se divide en seis capítulos, incluido este primer capítulo de introducción general, en los que se pretende reflejar las ventajas que aporta la técnica de la CL, acoplada a un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), en el estudio de materiales semiconductores y dispositivos optoelectrónicos, mostrando un panorama general del desarrollo de estos dispositivos, desde la importancia de la selección de un sustrato de elevada calidad cristalina, pasando por el procesado con diferentes técnicas de grabado y crecimiento, que pueden afectar al rendimiento final del dispositivo, y acabando con el estudio de éste una vez finalizada su vida útil. Toda esta información, como se pondrá de manifiesto, resulta fundamental para mejorar el diseño de los dispositivos, con la finalidad principal de mejorar su rendimiento y fiabilidad, en muchas ocasiones con una clara orientación hacia el mercado, tratando de resultar beneficiosa para la sociedad.

El segundo capítulo describe de forma detallada la técnica de la CL como herramienta de caracterización óptica, describiendo con detalle el volumen de generación del haz de electrones y la resolución espacial alcanzada, así como la eficiencia cuántica interna del proceso. En concreto se presenta una descripción detallada del sistema de CL acoplado a un microscopio electrónico de barrido utilizado en esta tesis, describiendo en detalle los modos de trabajo de los que dispone.

En el tercer capítulo se utiliza la ventaja de la CL de poder excitar semiconductores con un gap ancho, dedicándose este capítulo al análisis de cristales volúmenes de GaN y ZnO. La necesidad de obtener sustratos de elevada calidad cristalina sigue siendo un desafío en el caso de estos dos semiconductores compuestos; en el caso del GaN debido a las dificultades inherentes al crecimiento, mientras que en el caso del ZnO debido a las dificultades en el control de los defectos intrínsecos, que pueden formar complejos con impurezas y formar niveles de compensación que dificultan el dopado tipo p del material. Se analizan en concreto cristales de GaN crecidos por un proceso amonotérmico, así como cristales de ZnO crecidos por el método hidrotérmico procedentes de diferentes proveedores, comparando en este caso sus características.

Adicionalmente, se analizan también procesos de deformación plástica por indentación Vickers y de irradiación con electrones de alta energía de cristales de ZnO, como métodos efectivos en la creación de defectos intrínsecos, con la finalidad de entender mejor estos defectos en ZnO.

En el capítulo cuatro se hace uso de la alta resolución espacial de la CL para el análisis de nanoestructuras, analizando en concreto nanohilos de ZnO y nanocolumnas de GaN. En el caso de los nanohilos de ZnO, se estudian en concreto tres tipos de nanoestructuras obtenidas mediante diferentes métodos de crecimiento, describiendo en detalle las características de cada conjunto de muestras, teniendo como objetivo final de éste análisis la identificación y el análisis de la distribución de defectos a lo largo de las diferentes nanoestructuras. Se ha hecho, en particular, una aportación a la identificación de los centros de recombinación no radiativos. En el caso de las nanocolumnas de GaN, se han analizado nanocolumnas dopadas con Mg, con la finalidad de obtener uniones p-n, analizando a escala local la incorporación del Mg en las diferentes facetas (semipolares y no-polares) de las nanoestructuras, con el objetivo de identificar las mejores condiciones para dopar el material tipo p.

El quinto capítulo hace uso de la capacidad de la CL de obtener imágenes espectrales, consistentes en el análisis espectroscópico local de áreas extensas, dedicando el capítulo al análisis de dos tipos de estructuras fotónicas, utilizadas en el guiado de la luz (guías de onda de InP), o para la conversión de la frecuencia de la luz incidente mediante quasi ajuste de fase (*quasi phase matching*-QPM) usando cristales con patrón de orientación de GaAs. En particular se pondrá énfasis en las etapas tecnológicas conducentes al dispositivo final, analizando el efecto de ataques químicos secos mediante la técnica inductively coupled plasma (ICP) de guías de onda de InP, más en concreto los posibles cambios inducidos en el material semiconductor, tales como la generación de defectos o la aparición de tensiones residuales que se pueden producir como consecuencia de la alta energía de los iones y de otras partículas energéticas presentes en el plasma ICP, que pueden dañar las estructuras atacadas; así mismo, se proporciona valiosa información sobre los procesos de crecimiento de los cristales de GaAs con patrón de orientación, donde se necesita un control de la presencia de defectos con características electro-ópticas, así como sobre la presencia de defectos puntuales y extendidos, ya que todos ellos pueden tener consecuencias perjudiciales para la eficiencia de conversión de estas estructuras.

Finalmente, el capítulo seis hace uso de la capacidad de la CL para penetrar en profundidad, dedicándose el capítulo al análisis de diodos láser formados por heteroestructuras con un elevado número de capas epitaxiales, siendo en este caso fundamental obtener información espectral diferenciada de las diversas capas. Se detallan en este capítulo los mecanismos de degradación de estos dispositivos durante su funcionamiento, describiendo en detalle los procesos de degradación gradual, rápida y catastrófica, y se analizan con detalle los defectos generados durante la degradación de diferentes láseres de alta potencia basados en pozos cuánticos de AlGaAs/GaAs e InGaAs/AlGaAs.

Los resultados en cada capítulo se presentan en forma de artículos publicados en revistas internacionales o actas de congresos, agrupados por temáticas al final de cada capítulo. La revisión de los artículos y actas de congresos por revisores externos garantiza el rigor científico de los resultados obtenidos.

## 1.4 Bibliografía

<sup>1</sup> R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, and R.O. Carlson, Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962).

<sup>2</sup> I.I.P. and V.G.T. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, M.B. Kagan, Sov. Phys. Semicond. **4**, 2047 (1971).

<sup>3</sup> G.B. Stringfellow, *High Brightness Light Emitting Diodes* (1997).

<sup>4</sup> G.C. Hua, N. Otsuka, D.C. Grillo, Y. Fan, J. Han, M.D. Ringle, R.L. Gunshor, M. Hovinen, and a. V. Nurmikko, Appl. Phys. Lett. **65**, 1331 (1994).

<sup>5</sup> S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **62**, 2390 (1993).

<sup>6</sup> P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, a. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun. **103**, 459 (1997).





# *Capítulo 2*

*La Catodoluminiscencia  
como técnica de  
caracterización óptica*





## 2.1 Caracterización mediante luminiscencia

Las propiedades ópticas de los semiconductores se pueden estudiar mediante técnicas espectroscópicas; en particular, las técnicas basadas en el fenómeno de la luminiscencia<sup>1</sup>, emisión de luz por el material previa excitación, son especialmente útiles, ya que aportan información valiosa sobre diversas propiedades, tanto intrínsecas como extrínsecas, de los semiconductores. Los rápidos avances en la fabricación de semiconductores y de las tecnologías asociadas han incrementado la necesidad de adaptar estas técnicas, mejorando tanto su sensibilidad como su resolución espacial. En particular, resulta especialmente interesante poder obtener información con una elevada resolución espacial, ya que los dispositivos semiconductores evolucionan hacia dimensiones cada vez más reducidas, por lo que el control de parámetros a escala sub-micrométrica resulta esencial. La caracterización óptica mediante luminiscencia es ideal para el estudio de las propiedades del semiconductor por varios motivos: i) son técnicas por lo general no destructivas; ii) son útiles para análisis in-situ, por ejemplo en las etapas del crecimiento u otros procesos tecnológicos; iii) permiten en muchos casos una alta resolución espacial, pudiendo realizar estudios a escala local (micro o sub-micrométrica); iv) la disponibilidad de detectores multicanal permite la adquisición de datos espectrales en tiempos razonablemente cortos; v) se puede extraer una amplia gama de informaciones, por ejemplo tensiones, temperatura, composición de las aleaciones, presencia de defectos e impurezas, etc.

En un experimento de luminiscencia el semiconductor recibe energía procedente de una fuente de excitación externa, que es absorbida por su estructura electrónica generando pares electrón-hueco (e-h), que al recombinarse dan lugar a la emisión de luz. La luz emitida depende de la estructura de bandas del semiconductor, en concreto de la banda prohibida y de los diferentes niveles en la banda prohibida, debidos a impurezas y defectos; por consiguiente, un espectro de luminiscencia contiene información acerca de propiedades intrínsecas, relacionadas con el ancho de banda, y propiedades extrínsecas, relacionadas con la existencia de defectos e impurezas.

La luminiscencia intrínseca a temperatura ambiente, que aparece como una banda de energía de forma casi gaussiana centrada en torno al valor del ancho de banda de energía prohibida o gap del material ( $E_g$ ), se debe a la recombinación de electrones de la

banda de conducción con huecos de la banda de valencia. Cualquier cambio que se produzca en  $E_g$ , ya sea por cambios de temperatura<sup>2</sup>, de la estructura cristalina o por dopado a altas concentraciones<sup>3</sup>, puede ser monitorizado midiendo la posición de la banda de luminiscencia. Por otra parte, tanto en semiconductores de banda directa como indirecta, los espectros de emisión que dependen de la presencia de impurezas son extrínsecos por naturaleza. En estos casos, la recombinación se hace a través de estados intermedios, dando lugar a bandas de emisión luminiscente que se activan por la presencia de átomos de impurezas u otros defectos y las propiedades de la emisión son características de cada centro luminiscente.

En la fig. 2.1 se muestra un esquema de las diferentes transiciones que producen emisión en semiconductores con presencia de impurezas. El proceso (1) es una transición intrabanda: un electrón excitado por encima del mínimo de la banda de conducción pierde energía hasta lograr el equilibrio térmico con la red. Este proceso de termalización puede conducir a emisión de fotones asistida por fonones o más probablemente sólo a emisión de fonones. El proceso (2) es una transición entre bandas, dando lugar a una banda de luminiscencia intrínseca. Debido a que la recombinación ocurre desde estados cercanos a los bordes de las bandas correspondientes, la distribución térmica de los portadores produce en general bandas de emisión anchas. El proceso (3) es el decaimiento de un excitón, observable principalmente a bajas temperaturas, siendo posibles tanto transiciones de excitones libres (denotadas por X) como ligados a impurezas (donoras o aceptoras), denotadas por  $D^0X$  y  $A^0X$  si se trata de excitones ligados a impurezas neutras, donoras o aceptoras, respectivamente, o bien  $D^+X$  y  $A^-X$  si se trata de excitones ligados a impurezas ionizadas, donoras o aceptoras. Los procesos (4), (5) y (6) corresponden a transiciones que se inician y/o terminan en estados localizados de impurezas (esto es, donores y aceptores) en la banda prohibida, produciendo luminiscencia extrínseca. Los procesos de recombinación entre portadores libres y portadores atrapados del tipo opuesto se denotan con  $D^0h$  y  $eA^0$ , procesos (4) y (5), respectivamente, siendo posibles también transiciones que involucren un portador de un nivel donador y otro aceptor, normalmente conocidas como transiciones de pares donador-aceptor (DAP), proceso (6); normalmente todas estas transiciones se observan a baja temperatura. Por último, también son posibles transiciones desde las bandas a niveles profundos y viceversa, o entre dos niveles profundos, proceso (7).

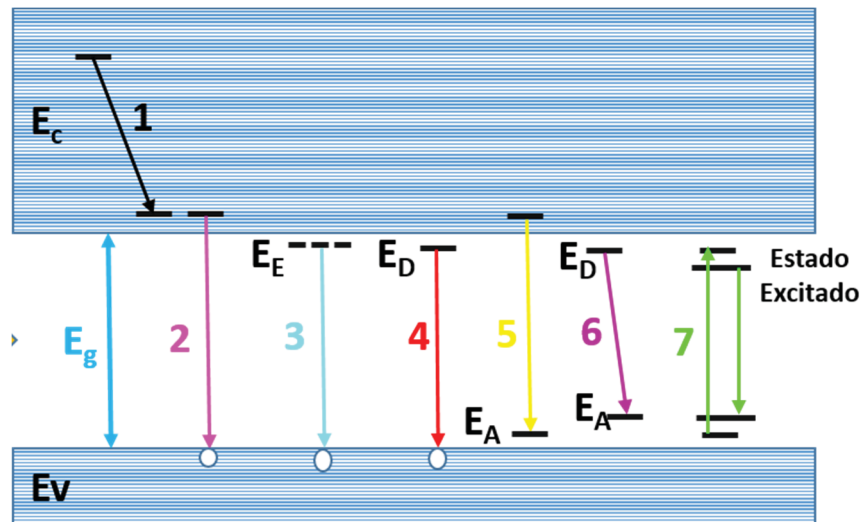


Figura 2.1 Esquema de las transiciones radiativas en un semiconductor de gap  $E_g$  entre la banda de conducción ( $E_C$ ) y la banda de valencia ( $E_V$ ).  $E_E$  denota la energía de una transición excitónica.  $E_D$  y  $E_A$  denotan las energías de transiciones que implican niveles donores y aceptores, respectivamente.

Debe tenerse muy en cuenta que la recombinación de los pares e-h también puede suceder por vía de procesos no-radiativos (*Non-Radiative Recombination Centers, NRRCs*)<sup>4</sup>, entrando en competición con los procesos radiativos mencionados anteriormente, con la consecuente reducción de la eficiencia cuántica interna. Los procesos no radiativos pueden ser debidos a: i) emisión múltiple de fonones, dando lugar a una conversión directa de la energía liberada en calor, ii) efecto Auger, en el que la energía liberada es transferida a otro electrón, que como consecuencia resulta emitido del átomo, proceso especialmente importante en el caso de altas concentraciones de portadores en exceso, iii) recombinación debida a estados superficiales y defectos, que introducen niveles de energía en la banda prohibida.

De esta forma, las técnicas de luminiscencia permiten:

- Comprender los mecanismos de recombinación de un material.
- Identificar niveles de impureza, niveles superficiales, etc.
- Determinar el gap del material, y por consiguiente estimar temperatura, tensiones, composición...

- Obtener información acerca de la calidad del material, teniendo en cuenta que las transiciones de luminiscencia (debidas a centros de recombinación radiativa) compiten con los NRRCs asociados con defectos.

La naturaleza del tipo de excitación sobre el material determina las distintas técnicas de luminiscencia. Entre ellas cabe citar la fotoluminiscencia (PL), en la que la excitación se realiza con una fuente de luz (por lo general un láser), la CL, en la que excitación se produce mediante un haz de electrones, o la electroluminiscencia (EL), en la que la excitación se realiza mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Esta tesis versa sobre la aplicación de la técnica CL a diversos problemas en diferentes semiconductores, abarcando las distintas etapas de los procesos de fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos (desde los sustratos, capas epitaxiales, nanoestructuras, heteroestructuras, procesados, etc., hasta el dispositivo final). Se pondrá énfasis en ver cómo la CL es una técnica de caracterización única para algunos de estos problemas.

La principal diferencia entre la PL y la CL radica, por consiguiente, en la fuente de excitación, lo que tiene implicaciones relativas a la resolución espacial, profundidad de penetración, generación de pares e-h, etc. En el caso de la PL, concretamente cuando se excita la muestra y se recoge la señal de PL a través de un objetivo de un microscopio óptico, el tamaño del haz láser enfocado sobre la muestra está limitado por la difracción de la luz, por lo que es del orden de la longitud de onda del láser utilizado, pudiendo conseguir resoluciones espaciales en torno a la micra. Tal resolución no es suficiente cuando se trata de estudiar estructuras con dimensión sub-micrométrica, como es el caso de los nanohilos y muchos dispositivos electrónicos en los que los procesos locales ocurren en dimensiones sub-micrométricas; cuando se utiliza un haz micrométrico se obtiene más bien un promedio de las propiedades ópticas en un volumen que puede presentar dispersión de las mismas, por ejemplo si se excitan varios nanohilos con un haz láser. Es cierto que se pueden conseguir mejoras de la resolución espacial mediante la microscopía confocal, si bien la resolución sigue estando por encima de la necesaria para muchos problemas. También se puede mejorar la resolución de la PL mediante la técnica de microscopía óptica de barrido de campo próximo (*Near-field Scanning Optical Microscopy*, SNOM), en la que la resolución no está limitada por la difracción, sino por el tamaño de la apertura de la sonda (normalmente una fibra especialmente preparada)

cuando esta se coloca muy cerca de la superficie de la muestra (distancias menores que la longitud de onda de excitación, situación de campo próximo). Sin embargo, las intensidades de las señales obtenidas con esta técnica son muy bajas, siendo necesarios tiempos de adquisición muy elevados (dando lugar a una mala relación señal/ruido), lo que junto con el hecho de ser una técnica compleja, dificulta mucho su empleo para el estudio de las estructuras mencionadas. Por el contrario y como se expondrá más adelante, la resolución espacial en la CL puede llegar a ser del orden de unos pocas decenas de nm, siendo mucho más sencilla de usar que la técnica SNOM.

En el caso de la CL la excitación se realiza mediante un haz de electrones, generalmente en un SEM. La energía de los electrones en un SEM es mucho mayor que la de los fotones que se usan como excitación en la PL. Esto supone además que un electrón acelerado puede generar muchos pares electrón-hueco, mientras que en el caso del láser cada fotón genera un par e-h. La CL es especialmente interesante para el estudio de semiconductores de gap ancho, siendo una herramienta muy potente para la caracterización de semiconductores como el GaN y el ZnO, de gran auge en la actualidad en el diseño de dispositivos optoelectrónicos (capítulo 3). El uso de electrones con energías en el rango de cientos de eVs hasta 30 keV presenta varias ventajas con respecto a la PL, especialmente si se trabaja con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Mycroscopy*, FESEM), en el que se consiguen resoluciones espaciales muy elevadas, permitiendo estudiar sistemas nanométricos (capítulo 4).

Por otro lado, la profundidad de penetración en PL viene dada por el coeficiente de absorción del material, lo que supone penetraciones muy reducidas. Aun contando con láseres sintonizables, la profundidad de penetración en experimentos de PL, teniendo en cuenta que la excitación se hace con una energía por encima del gap del material (fuertemente absorbida), llega solo hasta unos cientos de nm en el mejor de los casos. En CL, por el contrario, la penetración del haz de electrones en la muestra se puede variar modificando la energía del haz, lo que permite realizar un análisis en profundidad. Esto es especialmente interesante en el caso de estructuras multi-capa, lo que hace que la técnica CL adquiera aún mayor relevancia para la caracterización de dispositivos optoelectrónicos formados por heteroestructuras. Este hecho se ilustrará en esta tesis con el estudio de guías de onda grabadas por ataque seco sobre estructuras de pozos cuánticos

múltiples (*Multiple Quantum Wells*, MQW) (capítulo 5), así como con el estudio de la degradación de láseres de diodo de alta potencia (capítulo 6).

El manejo de la técnica de CL es sencillo y rápido, permitiendo obtener información tanto de la distribución local de la eficiencia de emisión, como información espectral detallada de las distintas estructuras y zonas analizadas. Además, permite correlacionar las propiedades ópticas con la morfología de la muestra, obtenida a partir de las imágenes de electrones secundarios en el SEM. El acoplamiento de la CL a un equipo SEM permite obtener ventajas adicionales, pudiéndose realizar análisis complementarios tales como espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (*Energy Dispersive X-ray*, EDX), corrientes inducidas por haz de electrones (*Electron Beam Induced Current*, EBIC), etc., siempre y cuando se cuente con este tipo de detectores acoplados al microscopio. También resulta de enorme interés la obtención de la señal de CL en un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), lo que permite combinar las capacidades de análisis estructural y cristalográfico de un TEM con la emisión de luminiscencia en muy alta resolución. Todas las razones expuestas convierten a la CL en una de las principales herramientas para la caracterización de materiales semiconductores, tanto en forma volúmica como en escala nanométrica, así como de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos<sup>5,6</sup>.

Las primeras aplicaciones de la CL estuvieron principalmente enfocadas al estudio de muestras geológicas, comenzando a usarse para el estudio de materiales semiconductores a partir de 1960<sup>7</sup>. Hay que señalar que la necesidad de información local en los semiconductores empieza por esas fechas, primero enfocada al estudio de defectos extendidos y posteriormente al estudio de inhomogeneidades de rango microscópico, para finalmente convertirse en una herramienta fundamental para el estudio de estructuras de dimensión reducida, base de las próximas generaciones de dispositivos optoelectrónicos.

El objetivo de esta tesis es mostrar la técnica de CL (complementada en algunos casos con otras técnicas de caracterización como EBIC, TEM, Raman, micro-PL, etc.) como una herramienta no destructiva muy útil para la caracterización de diferentes materiales semiconductores, tales como GaN, ZnO, GaAs, InP, etc., tanto en material volúmico como capas epitaxiales o nanoestructuras, así como de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos (diodos láser, guías de onda, transistores, etc.). Los resultados

obtenidos y presentados en esta tesis permiten ayudar a entender los defectos que se producen durante las diferentes etapas de crecimiento, tanto en materiales volúmicos como en capas epitaxiales o nanoestructuras, hasta llegar a los dispositivos finales, por ejemplo, los defectos que aparecen durante el funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos. En particular se han analizado los defectos responsables de la degradación de los láseres de diodo de alta potencia, proceso imprescindible para mejorar la calidad de estos dispositivos y alargar su vida útil.

## 2.2 Excitación por haz de electrones

### 2.2.1 Tipos de señal

Cuando un haz de electrones, que denominaremos haz primario, incide sobre la superficie de un material se producen varios mecanismos de interacción entre el haz y la muestra, tanto elásticos como inelásticos, que dan lugar a la generación de diferentes tipos de señales, fig. 2.2.

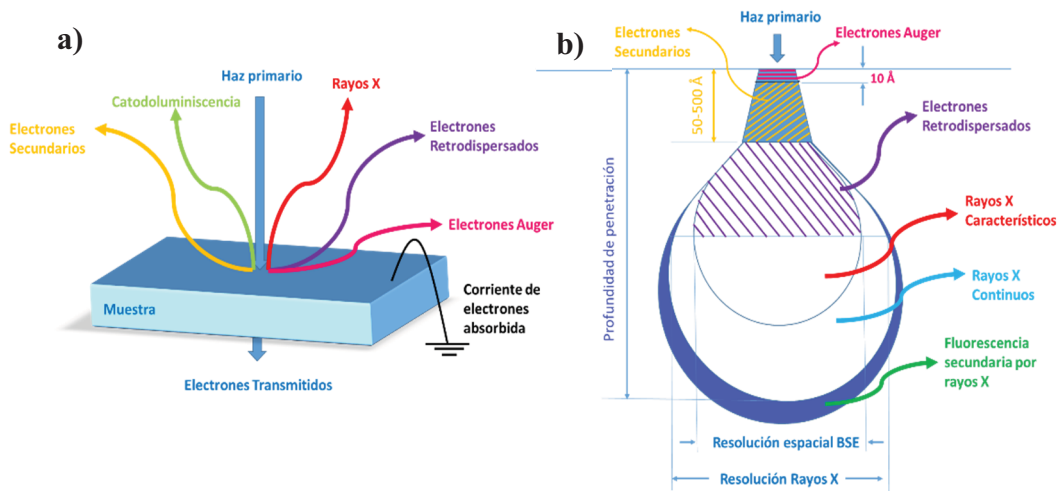


Figura 2.2 Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con una muestra en un SEM: a) diferentes señales generadas por el bombardeo del haz de electrones primario; b) modelo con forma de lágrima representando el volumen de interacción del haz de electrones y la profundidad de los distintos tipos de señales.

Los electrones primarios pueden ser retrodispersados en la superficie de la muestra sin pérdida de energía (*Back-Scattered Electron*, BSE), o sufrir pérdidas de energía, con la consiguiente transferencia de energía a la muestra, dando lugar a diferentes

procesos, tales como la generación de electrones secundarios (*Secondary Electrons*, SE), que son electrones arrancados del material, emisión de rayos X, generación de pares e-h, electrones Auger, etc. En muestras muy delgadas se pueden obtener también electrones transmitidos a través de la muestra. Todos estos procesos dan lugar a la formación de diferentes señales que pueden usarse en la caracterización de las propiedades eléctricas, químicas, estructurales y ópticas del material analizado.

### 2.2.2 Volumen de generación

Como se ha mencionado antes, cuando un haz de electrones incide sobre un material da lugar a dispersiones elásticas e inelásticas. Como resultado de las dispersiones inelásticas dentro del material se produce tanto una pérdida de energía como una desviación aleatoria de las trayectorias de los electrones. El volumen de interacción o volumen de generación de señal es función de la energía del haz de electrones ( $E_b$ ) así como del número atómico ( $Z$ ) del material, fig. 2.2b. Para bajos números atómicos el volumen de generación tiene forma de lágrima, mientras que a medida que  $Z$  crece su forma es esférica ( $15 < Z < 40$ ) o hemisférica ( $Z > 40$ ). Asumiendo una forma más o menos esférica (misma anchura que profundidad), se suele hablar únicamente del rango de penetración de los electrones ( $R_e$ ) como parámetro característico de dicho volumen, fig. 2.2b.

Existen diversas expresiones empíricas para el valor de  $R_e$ . La aproximación de Grün permite obtener un valor de  $R_e$  simplificado, dependiente únicamente de la densidad de la muestra ( $\rho$ ) y de la energía de los electrones,  $E_b^8$ :

$$R_e = \left( \frac{0.0398}{\rho} \right) E_b^{1.75} \quad (2.1)$$

donde  $R_e$  se obtiene en  $\mu\text{m}$  cuando la  $\rho$  se expresa en  $\text{gr}/\text{cm}^3$  y  $E_b$  en keV. Una estimación más precisa de  $R_e$ , en función de la densidad ( $\rho$ ) de la muestra, su peso atómico ( $A$ ), número atómico ( $Z$ ) y  $E_b$ , viene dada por la expresión de Kanaya y Okayama<sup>9</sup>:

$$R_e = \left( \frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}} \right) E_b^{1.67} \quad (2.2)$$



donde  $R_e$  se obtiene en  $\mu\text{m}$  cuando  $\rho$  se expresa en  $\text{gr}/\text{cm}^3$ ,  $A$  en  $\text{gr}/\text{mol}$  y  $E_b$  en keV. Los rangos de penetración estimados por el método de Kanaya y Okayama son mayores que los calculados por la fórmula de Grün, como se puede ver en la tabla 2.1 (para el caso del Si), donde se muestran también los valores estimados mediante otras dos expresiones empíricas (Browne y Reuter)<sup>10</sup>. De esta manera se puede lograr variar de forma significativa el valor del rango de penetración de los electrones en un material variando la energía del haz de electrones, lo que es muy interesante para realizar estudios en profundidad (capítulo 6).

Tabla 2.1 Comparación del rango de penetración de electrones ( $R_e$ ) en Si puro obtenido mediante diferentes expresiones empíricas<sup>10</sup>.

<i>E<sub>b</sub> (keV)</i>	<i>Rango (<math>\mu\text{m}</math>)</i>			
	<i>Browne</i>	<i>Reuter</i>	<i>Kanaya/Okayama</i>	<i>Grün</i>
1	0.011	0.054	0.032	0.017
2	0.052	0.138	0.101	0.058
3	0.400	0.470	0.470	0.290
10	1.970	1.170	1.490	0.970
15	4.890	1.990	2.930	1.960
20	9.500	2.900	4.720	3.250

### 2.2.3 Simulaciones Monte Carlo

Una forma de obtener la forma del volumen de excitación, y por tanto la función de probabilidad-dosis de interacción de los electrones con la muestra, es usando el método de simulación Monte Carlo. Existen diversos paquetes informáticos que permiten realizar este tipo de simulaciones. Uno de los más usados es el paquete de software libre CASINO

(*Montecarlo simulation of electron trajectories in solids*). Esta herramienta está diseñada para representar, con la mayor precisión posible, las condiciones de interacción reales en un SEM. En este tipo de simulaciones, el camino recorrido por los electrones en la muestra se determina paso a paso, considerando pequeños recorridos de longitud entre los eventos de dispersión, considerando una pérdida de energía de forma continua. En cada paso, el tipo de evento, elástico o inelástico, y el ángulo de dispersión se eligen de manera aleatoria. Por otro lado, se considera que el haz de electrones tiene forma gaussiana y el usuario puede indicar el diámetro del haz de electrones ( $d$ ). La posición de los electrones en la muestra se calcula mediante<sup>11</sup>:

$$\begin{aligned} X_0 &= \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times \cos(2\pi R_2) \\ Y_0 &= \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times \cos(2\pi R_3) \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde  $R_x$  son números aleatorios distribuidos entre 0 y 1. El ángulo de penetración inicial lo fija el usuario y la distancia entre dos colisiones sucesivas ( $L$ ) viene dada por:

$$L = -\lambda_{el} \log(R_4) \text{ [nm]}$$

$$\frac{1}{\lambda_{el}} = \rho N_0 \sum_{i=1}^n \frac{C_i \sigma_i}{A_i} \quad (2.4)$$

donde  $C_i$  y  $A_i$  son la fracción molar y el peso atómico del elemento  $i$ , respectivamente,  $\rho$  es la densidad en  $\text{g/cm}^3$ ,  $N_0$  es la constante de Avogadro y  $\sigma_i$  es el valor de la sección transversal total en  $\text{nm}^2$  de cada elemento químico, que se encuentra tabulado previamente<sup>12</sup>. La energía perdida entre colisiones en keV se puede calcular como:

$$\begin{aligned} E_{i+1} &= E_i + \frac{dE}{dS} \\ \frac{dE}{dS} &= \frac{-7.85 \times 10^{-3} \rho}{E_i} \times \sum_{j=1}^n \frac{C_j Z_j}{F_j} \ln(1.116(\frac{E_i}{J_j} + k_j)) \text{ [keV/nm]} \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde  $Z_j$  y  $J_j$  son el número atómico y el potencial medio de ionización, respectivamente, del elemento  $j$ ,  $k_j$  es una variable dependiente de  $Z_j$ . Los pasos se repiten hasta que la energía del electrón es menor de 50 eV o el electrón escapa de la superficie de la muestra y pasa a ser retrodispersado.

La simulación de las trayectorias de los electrones en el material mediante CASINO permite deducir una gran cantidad de información obteniendo gráficos, tales como la máxima penetración en la muestra, perfiles de la disipación de energía por la muestra, etc. En las fig. 2.3 y 2.4 se pueden observar algunos ejemplos de las trayectorias de los electrones obtenidas con CASINO, observando el efecto de la energía y de la corriente del haz de electrones en el volumen de generación. La fig. 2.3 muestra el efecto de dispersión del haz primario, para un sustrato de GaAs, con dos valores diferentes del número de electrones incidentes (corriente del haz), fijado el voltaje de aceleración (20 kV). La corriente del haz no tiene una gran influencia en el volumen de generación, pero afecta a la tasa de interacciones que se producen en el material, siendo su papel equivalente al de la densidad de potencia del láser incidente en las medidas PL. En la fig. 2.4 se muestra un ejemplo del efecto de dispersión del haz primario en el GaAs para tres voltajes de aceleración diferentes, con un número constante de electrones incidentes (200), mostrando un incremento significativo del volumen de generación con el incremento del voltaje de aceleración, aumentando el rango de penetración. Las simulaciones muestran que el rango de penetración en semiconductores, para los voltajes de aceleración típicos de un SEM (hasta 30 kV), puede llegar a ser superiores a 3  $\mu\text{m}$  (tabla 2.2).

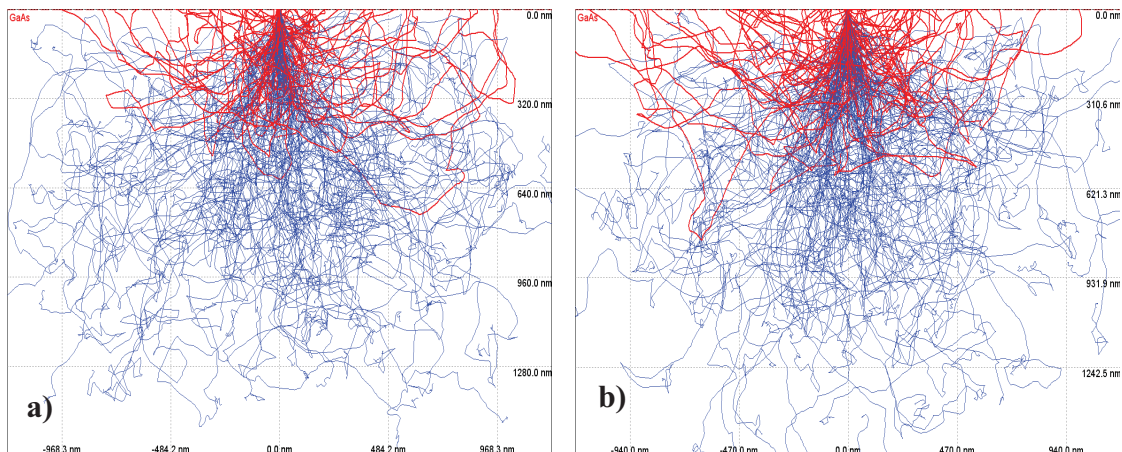


Figura 2.3 Simulaciones Monte Carlo (programa CASINO) en una muestra de GaAs para un voltaje constante de aceleración de 20 kV y dos valores de la corriente del haz: a) 200 electrones; b) 5000 electrones.

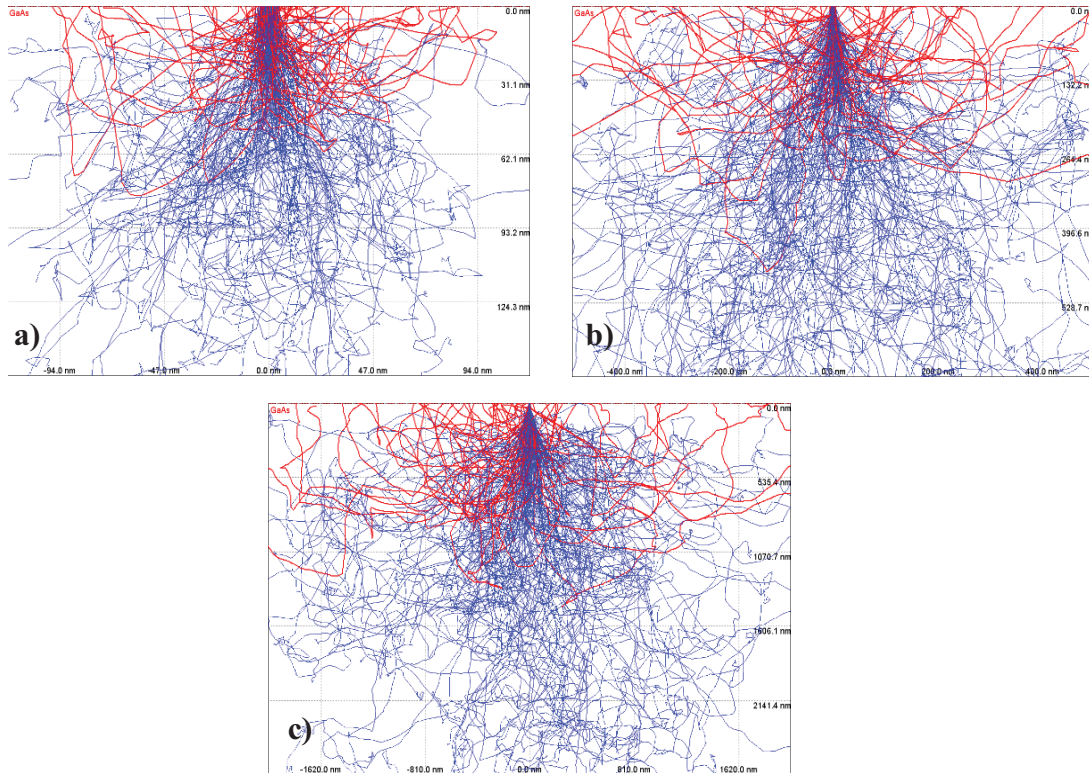


Figura 2.4 Simulaciones Monte Carlo en una muestra de GaAs con una corriente constante de 200 electrones para tres voltajes de aceleración: a) 5 kV, b) 15 kV y c) 30 kV.

Tabla 2.2 Comparación del rango de penetración de electrones ( $R_e$ ) para diferentes semiconductores utilizando el software Casino.

<i>Energía (keV)</i>	<i>Rango de penetración (<math>\mu\text{m}</math>)</i>				
	<i>Si</i>	<i>GaAs</i>	<i>GaN</i>	<i>ZnO</i>	<i>InP</i>
5	0.40	0.13	0.30	0.28	0.25
10	1.30	0.65	0.97	0.89	0.81
15	2.60	1.20	1.90	1.70	1.70
20	4.40	2.20	3.10	2.80	2.60
25	6.60	2.90	4.50	4.20	4.00
30	9.00	4.20	6.20	5.80	5.20

## 2.3 Señal de Catodoluminiscencia

Como se ha mencionado, se define la señal de CL como la emisión de luz en una muestra semiconductoras como consecuencia de la excitación con un haz de electrones. En este proceso, la energía de los electrones incidentes se disipa en la muestra, produciendo que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción, con la consiguiente generación de un hueco, produciéndose de esta forma un exceso de pares e-h en el material. Posteriormente, la carga generada se puede difundir y volver a recombinarse, lo que puede ocurrir a través de procesos radiativos o no radiativos. En el primer caso la recombinación de un par e-h produce la emisión de un fotón. En todo este proceso pueden estar implicados diferentes centros de recombinación (radiativos y no radiativos), cuyas concentraciones relativas y eficiencias de recombinación contribuyen a la intensidad de las diferentes emisiones de luminiscencia. En particular, su distribución espacial es responsable del contraste de las imágenes de luminiscencia<sup>13</sup>.

De esta forma, en el proceso de emisión de luz intervienen los mecanismos de generación de pares e-h, difusión de portadores, captura y/o aniquilación y recombinación de portadores. La comprensión cualitativa y cuantitativa de la CL va a requerir del conocimiento de algunos parámetros físicos importantes, como la longitud de difusión de los portadores o el coeficiente de absorción para los fotones emitidos, así como entender los mecanismos de reflexión interna, el papel que juegan los estados superficiales, etc.<sup>14</sup> Muchos de estos parámetros se pueden determinar observando la dependencia de la señal de CL con la energía del haz de electrones<sup>15</sup>.

### 2.3.1 Generación de pares e-h

La energía del haz de electrones en un SEM es muy elevada (100 – 30000 eV), por lo que cada electrón tiene mucha energía para producir transiciones de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, con la consiguiente generación de pares e-h. Se define como energía de ionización ( $E_i$ ) la energía necesaria para que un electrón genere un par e-h, cuyo valor está en torno a tres veces la  $E_g$  del material. Se suele usar para la misma la relación empírica<sup>16</sup>:

$$E_i = 2.8E_g + C \quad (2.6)$$

donde C representa la energía adicional empleada en el proceso de ionización, energía que se transfiere predominantemente a la red y que está relacionada con la energía del fonón, dependiendo por tanto de la composición del material (con un valor comprendido entre 0 y 1 eV)<sup>17</sup>.

La tasa total de generación de pares e-h (G), o número de pares e-h generados por cada electrón, es función de la energía del haz incidente y de la energía de ionización, siendo su expresión:

$$G = \frac{E_b(1-R)}{E_i} \quad (2.7)$$

donde R representa la fracción de energía pérdida por retrodispersión.

Se define la tasa de generación local de portadores como el número de pares e-h generados para una energía dada del haz de electrones por unidad de profundidad. Su expresión viene dada como<sup>5</sup>:

$$g(r, z) = GI_b \frac{\langle g \rangle}{e} = \frac{E_b(1-R)I_b}{eE_i} \langle g \rangle \quad (2.8)$$

donde  $\langle g \rangle$  es la distribución normalizada de la energía de ionización en el volumen de generación,  $I_b$  la corriente del haz de electrones y  $e$  la carga del electrón. Una de las funciones de tasa de generación más ampliamente usadas,  $g(z)$ , es la función de Everhart-Hoff<sup>18</sup>:

$$g(z, R_e) = \frac{0.6}{R_e} + 6.21 \left( \frac{z}{R_e} \right) - 12.4 \left( \frac{z}{R_e} \right)^2 + 5.69 \left( \frac{z}{R_e} \right)^3$$

$$0 \leq z \leq 1.1R_e$$

$$g(z > 1.1R_e) = 0 \quad (2.9)$$

donde  $z$  es la distancia desde la superficie en la dirección del haz de electrones. Esta función no tiene en cuenta la divergencia lateral de los electrones primarios en el volumen de generación. Mientras que, si se considera una forma no esférica del volumen de generación, se debe trabajar con la tasa de generación generalizada  $g(z, r, R_e)$ , cuya expresión viene dada por<sup>19,20</sup>:

$$g(r, z, R_e) = \frac{\Gamma\left(\frac{z}{R_e}\right)}{R_e \sigma^2(z, R_e)} e^{\left(\frac{-r^2}{2\sigma^2(z, R_e)}\right)}$$

$$\Gamma\left(\frac{z}{R_e}\right) \approx e^{\left[-7.5\left(\frac{z}{R_e}-0.3\right)^2\right]}$$

$$\sigma^2(z, R_e) = 0.36d^2 + 0.11 \frac{z^3}{R_e} \quad (2.10)$$

siendo  $r$  la distancia radial desde la trayectoria original de los electrones primarios,  $\Gamma(z/R_e)$  la función profundidad-dosis que describe la variación de la tasa de generación de pares e-h con la profundidad, y  $\sigma^2(z, R_e)$  describe la divergencia de un haz de electrones con diámetro gaussiano  $d$ .

### 2.3.2 Eficiencia cuántica interna

Cada centro de recombinación, radiativo o no radiativo, se caracteriza por su tasa de recombinación  $R$  ( $R_r$ ,  $R_{nr}$ , respectivamente), inversamente proporcional al tiempo de recombinación de los portadores ( $\tau_r$  y  $\tau_{nr}$ , respectivamente). En presencia de ambos tipos de centros de recombinación, el tiempo de vida de los portadores está relacionado con los tiempos de recombinación mediante la expresión:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.11)$$

siendo  $\tau$  el tiempo de recombinación total. Ambos,  $\tau_r$  y  $\tau_{nr}$ , pueden ser el resultado de diferentes centros de recombinación, de forma que:

$$\tau_r^{-1} = \sum_i \tau_{ri}^{-1}$$

$$\tau_{nr}^{-1} = \sum_j \tau_{nrj}^{-1} \quad (2.12)$$



donde los sub-índices  $i$  y  $j$  se refieren a los diferentes centros de recombinación, radiativos y no radiativos, respectivamente.

Se define la eficiencia cuántica interna  $\eta$  como la relación entre la tasa de recombinación radiativa con respecto a la tasa de recombinación total, de forma que su expresión es:

$$\eta = \frac{R_r}{R} = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \quad (2.13)$$

Las imágenes de CL convencionales pueden recoger la luz proveniente de todo el rango espectral del detector, denominándose pancromáticas, o estar referidas a una determinada longitud de onda de emisión, denominándose monocromáticas. En las imágenes pancromáticas el contraste va a estar determinado por las fluctuaciones locales en la eficiencia cuántica interna, es decir, por la relación entre las tasas de recombinación radiativa y no radiativa. Para la obtención de las imágenes monocromáticas se selecciona una ventana espectral estrecha correspondiente a una emisión de luminiscencia, por lo que este tipo de imágenes permiten visualizar la distribución espacial de un determinado centro de recombinación. En este caso se define la eficiencia cuántica interna para una emisión monocromática derivada de un centro de recombinación particular, con un tiempo de recombinación  $\tau_{rl}$ , como:

$$\eta_l = \frac{\tau}{\tau_{rl}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rl}}{\tau_{nr} + \tau_r}} \quad (2.14)$$

En este caso el contraste está determinado por la relación entre la tasa de recombinación responsable de tal emisión y la tasa de recombinación de los diferentes caminos de recombinación, radiativos y no radiativos.

Teniendo en cuenta que las tasas de recombinación ( $1/\tau_{ri}$  y  $1/\tau_{rj}$ ) son proporcionales a  $N_{ri}\sigma_{ri}v_{th}$  y  $N_{nrj}\sigma_{nrj}v_{th}$ , respectivamente (donde  $v_{th}$  es la velocidad térmica de los portadores), las eficiencias cuánticas internas, y por lo tanto el contraste de las imágenes de CL, van a estar gobernadas por la concentración de los centros de recombinación ( $N$ ) y sus correspondientes secciones eficaces de captura ( $\sigma$ ).



### 2.3.3 Intensidad de la señal de Catodoluminiscencia

Con arreglo a lo visto anteriormente, la expresión de la intensidad de CL, o número de fotones emitidos por unidad de tiempo, tiene que tener en cuenta los procesos de generación, difusión y recombinación de portadores. Además, se deben considerar los efectos puramente ópticos como la auto-absorción de los fotones emitidos, la reflexión interna total o las pérdidas por reflexión/refracción en la superficie<sup>21</sup>, factores que determinan la eficiencia cuántica externa y que son relativamente importantes. Por ejemplo, la absorción interna de la luz es más importante en CL que en PL, ya que en CL, especialmente para voltajes altos, los fotones son generados en zonas más profundas que en PL, por lo que tienen que recorrer más distancia antes de salir del material, siendo el resultado la disminución de la señal de CL, principalmente para fotones de energías altas, tales como los correspondientes a la emisión del borde de banda (*Near Band Emission*, NBE). Esto provoca, por ejemplo, que en ocasiones no se observen las bandas asociadas con los excitones libres.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra se genera un exceso de portadores,  $\Delta n$ , alcanzándose una concentración  $n$  superior a la de equilibrio ( $n_0$ ),  $\Delta n = n - n_0$ . Los portadores en exceso se recombinan al desaparecer la excitación, produciéndose un proceso de relajación hasta alcanzar la concentración de equilibrio. A partir de la tasa de recombinación global,  $\Delta n(r)/\tau$ , se puede derivar la intensidad de CL. Si se tiene en cuenta que solo una parte de los portadores generados se recombina radiativamente ( $\eta\Delta n(r)/\tau \equiv \Delta n(r)/\tau_r$ ), se puede expresar la intensidad total de CL como<sup>6</sup>:

$$I_{CL} = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3r \quad (2.15)$$

donde  $f$  contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL, tales como la eficiencia del detector, la eficiencia de transmisión del monocromador, etc., así como los factores que dan cuenta de que no todos los fotones generados por la muestra son emitidos. Resolviendo la ecuación de continuidad se llega a la expresión:

$$I_{CL} = f_D f_A f_R \eta \frac{GI_b}{e} \quad (2.16)$$

donde  $f_D$  representa varios parámetros del sistema de detección (eficiencia cuántica del detector, eficiencia de transmisión del monocromador, etc.),  $f_A$  es un factor que representa las pérdidas por absorción interna y  $f_R$  es un factor que corrige la reflexión interna y la reflexión/refracción en la superficie de la muestra:

$$f_A = \frac{1}{1 + \alpha L}$$
$$f_R = \frac{n - \sqrt{n^2 - 1}}{2n} \left[ 1 - \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right] \quad (2.17)$$

donde  $n$  es el índice de refracción,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $L$  es la longitud de difusión de los portadores libres, que representa la distancia que pueden recorrer los portadores en exceso antes de recombinarse debido a la difusión de los mismos. Además de estos mecanismos de pérdidas, la eficiencia de la luminiscencia varía con otros factores como la temperatura, la presencia de defectos (como las dislocaciones), el tipo de dopado y su concentración o la presencia de campos eléctricos internos. En particular, la eficiencia cuántica se incrementa mucho a bajas temperaturas, por lo que la señal de CL mejora al disminuir la temperatura.

### 2.3.4 Resolución espacial en Catodoluminiscencia

La resolución espacial en CL no viene dada únicamente por el volumen de generación, sino que hay que tener en cuenta que los portadores libres y/o excitones pueden difundir antes de recombinarse, en cuyo caso la recombinación tiene lugar fuera del volumen de generación. Esta difusión remodela la función de distribución de pares e-h,  $g(r,z)$ , afectando a la resolución espacial de las medidas de CL. Por tanto, la resolución experimental de la CL va a depender del rango de penetración ( $R_e$ ), directamente relacionado con la energía del haz de electrones, y de la longitud de difusión de los portadores ( $L_D$ ). De esta forma, el diámetro mínimo que puede ser resuelto por CL es:

$$\Phi_{CL} = \sqrt{R_e^2 + L_D^2} \quad (2.18)$$

En cuanto al proceso de difusión, normalmente la longitud de difusión de los portadores minoritarios va a ser el parámetro dominante. Sin embargo, contrariamente al

caso de las medidas de PL, en condiciones de alta excitación en CL se puede generar también una población relevante de portadores mayoritarios, respecto a la concentración de portadores libres en equilibrio, por lo que se debería tener en cuenta la longitud de difusión ambipolar.

Considerando una fuente puntual como origen de los portadores, podemos considerar que la concentración de portadores libres disminuye exponencialmente respecto a la posición de origen debido a la difusión. En tres dimensiones:

$$n(r) \propto e^{(-r/L_D)}$$

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\tau\mu}{e}} = \sqrt{D\tau} \quad (2.19)$$

siendo  $\mu$  la movilidad de los portadores,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura de la muestra,  $\tau$  el tiempo de vida de los portadores y  $D$  el coeficiente de difusión.

Mediante la reducción de  $R_e$ , es decir, bajo unas condiciones experimentales en las que el haz de electrones se puede considerar prácticamente como una fuente puntual de pares e-h, se podría trabajar en CL prácticamente en régimen difusivo. Este tipo de configuraciones son posibles gracias a las elevadas corrientes del haz de electrones en los actuales microscopios FESEM, que pueden suministrar haces de electrones con dimensiones nanométricas para voltajes bajos. De hecho, para voltajes muy bajos (<1 kV) el tamaño del haz es de aproximadamente 2 nm, con lo que el volumen de generación efectivo es sólo de unas decenas de nm cúbicos, lo que permite asumir que la fuente de generación es puntual y la resolución espacial viene determinada principalmente por la longitud de difusión de los portadores.

En estructuras de dimensiones muy pequeñas (nanohilos, puntos cuánticos, etc.) la difusión puede estar limitada por la propia dimensión de la estructura. Por otro lado las estructuras multicapas se pueden estudiar con elevada resolución debido al confinamiento de los portadores generados en las diferentes capas. Por ejemplo, las estructuras de un láser de diodo se pueden caracterizar muy bien con esta técnica, permitiendo imágenes de CL capa a capa, debido a la difusión limitada de los portadores generados y a las diferentes ventanas espectrales de emisión de las diferentes capas.

También se pueden obtener imágenes de CL con una alta resolución espacial en áreas defectuosas, en las que cambia la eficiencia cuántica interna con respecto a las zonas colindantes. Así, en regiones cercanas a defectos, por ejemplo dislocaciones, que son zonas de recombinación no radiativa, la longitud de difusión queda limitada por los defectos, mejorando así la resolución espacial con respecto a las regiones libres de defectos, donde la difusión permite que los portadores se propaguen fuera del volumen de generación<sup>22,23</sup>.

Como se puede deducir de lo comentado, la resolución espacial en la técnica de la CL requiere de una adecuada elección de las condiciones de excitación para cada muestra en estudio. Es importante notar que el incremento de la energía del haz de electrones supone también incrementar la tasa de generación de pares e-h. En muchas ocasiones, con el fin de mantener constante la tasa de generación, se suele ajustar la corriente del haz,  $I_b$ , manteniendo constante el producto de la corriente del haz y el voltaje,  $V_b$ , lo que permite variar la profundidad de penetración manteniendo constante la generación de pares e-h.

### **2.3.5 Capa inactiva superficial**

Algunos autores han observado una reducción considerable de la eficiencia de CL a bajos voltajes, habiéndose justificado este efecto por la existencia de una capa superficial inactiva (dead layer)<sup>24</sup>. En esta capa inactiva situada en la superficie de los semiconductores, los pares e-h se recombinan de forma no radiativa, lo que constituye un mecanismo adicional de pérdida de señal en CL. Algunos estudios describen también esta capa como una región de carga espacial donde los pares e-h se separan debido a que el nivel de Fermi queda fijado por los estados de superficie<sup>25</sup>; es el caso del ZnO, donde la preparación de la superficie es crucial para la señal de CL a bajo kV.

La recombinación en superficie elimina portadores con una eficiencia que se incrementa como  $S/(S+1)$ , donde  $S$  es la velocidad de recombinación en superficie. Este efecto se puede reducir incrementando la energía de aceleración de los electrones para producir un rango de penetración mayor. Así, la recombinación superficial disminuye exponencialmente al aumentar la relación entre profundidad y longitud de difusión, ya que el efecto de la capa inactiva va disminuyendo. De esta forma, la señal de CL se

incrementará con la energía del haz de electrones<sup>26,25</sup>. La capa inactiva determina entonces las condiciones para las que se puede adquirir el espectro de CL para bajas energías del haz de electrones.

En la fig. 2.5 se observa la intensidad de la señal de CL en función de la energía del haz de electrones para diferentes espesores de la capa inactiva ( $Z_m$ ) en el caso del GaAs, mostrando que el umbral de emisión de CL se desplaza hacia altas energías del haz cuando se incrementa el espesor de esta capa<sup>21</sup>.

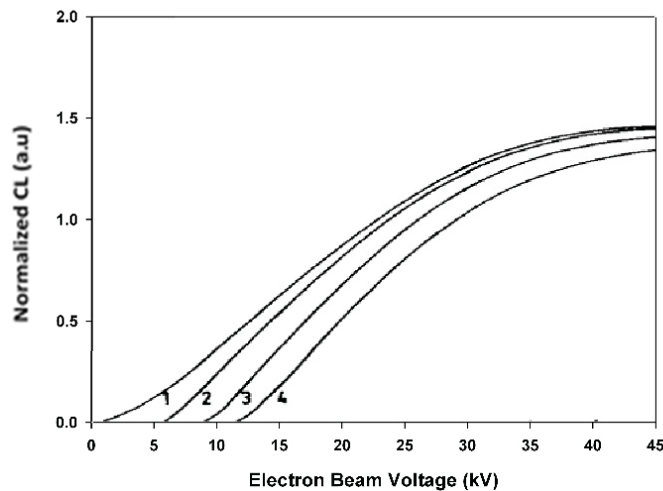


Figura 2.5 Efecto del espesor de la capa inactiva en la señal de CL normalizada en una muestra de GaAs. Diferentes espesores  $Z_m$ : (1) 0  $\mu\text{m}$ , (2) 0.2  $\mu\text{m}$ , (3) 0.4  $\mu\text{m}$  y (4) 0.6  $\mu\text{m}$ .

El espesor de la capa inactiva depende de diferentes factores, como el dopado de la muestra y la existencia de estados superficiales, que están estrechamente relacionados con la reactividad de la superficie y el tratamiento sufrido por la muestra en superficie. Por ejemplo, se ha demostrado que la tensión umbral de emisión en el ZnO es muy sensible a la preparación de la superficie y al dopaje<sup>27,28</sup>.

Cabe señalar que la capa inactiva no viene simplemente determinada por la recombinación en superficie, ya que la señal de PL es mucho menos sensible a la superficie que la señal de CL en las mismas condiciones de penetración. En concreto, se ha observado que las señales de CL y PL obtenidas con profundidades similares presentan importantes diferencias: mientras que la PL da un espectro bien definido, la CL presenta

un espectro de resolución pobre y una fuerte dependencia con el voltaje de aceleración del haz de electrones. También se han observado en algunos materiales (como el ZnO) diferentes voltajes umbrales para diferentes planos cristalográficos. Todo ello sugiere que la saturación de los estados de superficie juega un papel importante en la formación de la capa inactiva ó región de carga espacial, saturación que es casi insignificante para la excitación con el láser (PL), pero relevante para la excitación con el haz de electrones (CL).

## **2.4 Montaje experimental del sistema SEM-CL**

Los experimentos de CL se han llevado a cabo en un SEM LEO serie 1500 FE-SEM, en una cámara de alto vacío ( $10^{-10}$  Torr). Al igual que la mayoría de los actuales microscopios SEM, trabaja utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG), que proporciona un haz de electrones muy focalizado, lo que permite mejorar la resolución espacial y minimizar las cargas sobre la muestra, causando así menos daños en muestras sensibles

### **2.4.1 Sistema de recolección de luz**

Los fotones producidos como consecuencia de la recombinación radiativa de pares e-h, esto es, la emisión de luminiscencia emergente desde el interior de la muestra a la superficie, se dispersan debido al elevado índice de refracción de los semiconductores, lo que hace que los rayos de luz emergentes se desvíen de la normal; este efecto de dispersión, junto con el hecho de que las señales ópticas son débiles, hace que se requiera de una óptica altamente eficiente. En este contexto, el montaje óptico de recogida de la luz y su acoplamiento a las etapas espectroscópicas y de detección es el núcleo de los montajes modernos de CL. El montaje experimental de CL acoplado a un microscopio SEM está compuesto por: la óptica de recolección, las partes que guían la luz hasta el espectrómetro, el espectrómetro y los detectores. También suele disponerse de una plataforma criogénica para medidas a baja temperatura. En la fig. 2.6 se puede observar un esquema completo del sistema de CL acoplado a un SEM empleado en esta tesis, en el que se han incluido todos los detectores disponibles en este equipo.

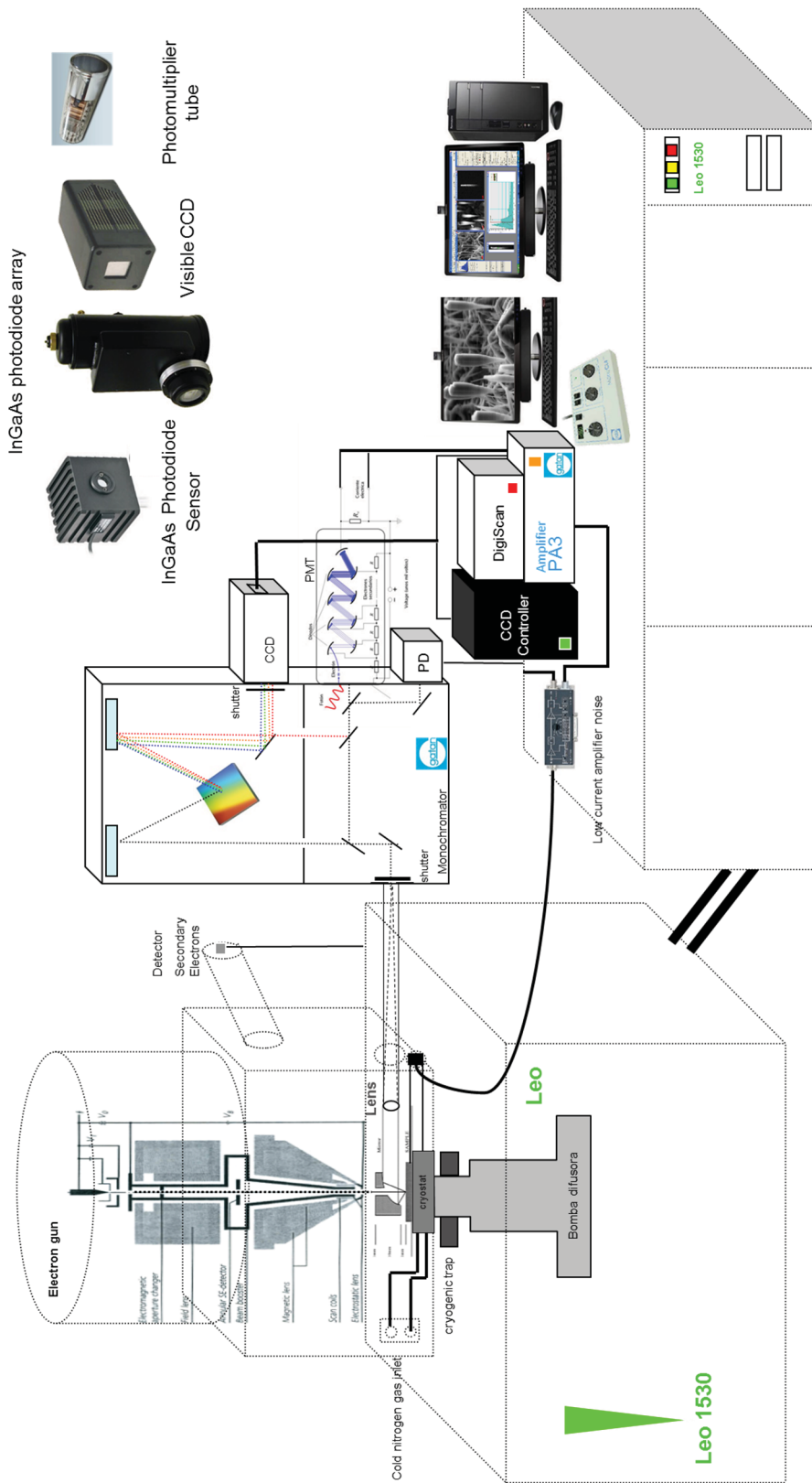


Figura 2.6. Esquema del sistema experimental de CL (EBIC) acoplado al SEM.

El sistema de colección de fotones es un elemento fundamental, debido a que los volúmenes de generación son pequeños y la emisión de luminiscencia es muy débil, especialmente si se desea trabajar con bajos voltajes para aplicaciones de alta resolución espacial. Por ello se deben recoger con alta eficiencia todos los fotones disponibles, con el fin de mejorar la relación señal/ruido. El sistema de colección consiste básicamente en un espejo, que va unido al sistema que guía los fotones hasta el espectrómetro o detector. Los espejos con ángulos sólidos grandes son los que presentan mejor eficiencia de recolección, entre ellos se encuentran los espejos parabólicos (como el utilizado en esta tesis) y elipsoidales. Estos espejos permiten recolectar la mayor parte de la luz emitida por la superficie de la muestra. Están provistos de un orificio en la parte superior, alineado con la columna del microscopio, para permitir el paso del haz de electrones hacia la muestra. El haz de electrones debe incidir sobre la muestra en el foco del espejo, lo que se consigue con un alineamiento correcto del sistema y la elección adecuada de la distancia de trabajo. La luz recogida por el espejo se dirige hacia el espectrómetro o detector a través de una guía (como en el montaje que se ha utilizado) o una fibra óptica.

#### **2.4.2 Modo imagen y modo espectral**

La detección de la luminiscencia de la muestra se puede realizar en los denominados modos imagen y modo espectral. Considerando un sistema de detección clásico, como un tubo fotomultiplicador (*Photomultiplier*, PMT), por ejemplo, el sistema de CL suele constar de un monocromador, con redes de difracción intercambiables, a la salida del cual se sitúan los distintos detectores. En el modo imagen la adquisición de la intensidad de luminiscencia, para una determinada longitud de onda ó para todo el conjunto de longitudes de onda detectado por el detector, se sincroniza con el barrido del haz de electrones, obteniéndose las denominadas imágenes monocromáticas o pancromáticas. En el caso de las imágenes pancromáticas, la luz se lleva directamente al detector, sin pasar por el monocromador, mientras que en el caso de las imágenes monocromáticas, se selecciona una determinada longitud de onda de todas las obtenidas al pasar la luz por la red de difracción. En el modo espectral, la luz pasa a través del monocromador, haciéndose un barrido en longitudes de onda y recogiendo la intensidad de luz para cada  $\lambda$ , obteniéndose así el espectro de luminiscencia  $I(\lambda)$ . En este modo se



puede trabajar en forma puntual (fijando el haz de electrones primario en un determinado punto de la muestra) o en modo barrido, de forma que se integra la intensidad de luz para cada  $\lambda$  en todo el área barrida en la muestra.

La forma de operar en el sistema de CL consiste por consiguiente en recoger la luz mediante el espejo parabólico y enviarla a la rendija de entrada. A partir de aquí, puede seguir diferentes caminos, dependiendo del modo de operación. Se puede enviar directamente al detector, sin pasar por la red de difracción (monocromador), de forma que se recoge la imagen pancromática. Si por el contrario la luz pasa a través del monocromador, es dispersada espectralmente, pudiéndose obtener las imágenes monocromáticas o el espectro  $I(\lambda)$ . Si en esta situación la red de difracción se sitúa en el origen (orden 0), no hay dispersión espectral y se obtiene la imagen o el espectro de orden cero, similar a una imagen pancromática, aunque el camino recorrido por la luz es diferente, ya que pasa por el monocromador. La operación del orden cero es muy práctica para el alineamiento del sistema.

Las imágenes de luminiscencia son imágenes de contraste, que revelan los cambios locales en la señal de CL, principalmente atribuibles a los cambios locales en la eficiencia cuántica interna por las fluctuaciones en la concentración de los centros de recombinación, radiativos y no radiativos, tal y como se ha mencionado anteriormente. En la fig. 2.7 se puede observar la imagen SEM y pancromática de una muestra de GaN crecida por el método amonotérmico. Como puede apreciarse, la señal de CL revela áreas que no se observan en las imágenes de electrones secundarios. Las regiones oscuras y brillantes están asociadas con variaciones de la eficiencia cuántica interna, en este caso concreto asociadas con la distinta incorporación de impurezas en función de las diferentes facetas de crecimiento del cristal<sup>29</sup>. Por su parte, las imágenes monocromáticas, como ya se ha comentado, son muy útiles para comprobar la homogeneidad local de una determinada emisión, permitiendo intuir la distribución de un determinado centro de recombinación. Por ejemplo, son muy útiles para analizar la correlación entre las emisiones excitónicas y las emisiones de defectos profundos.

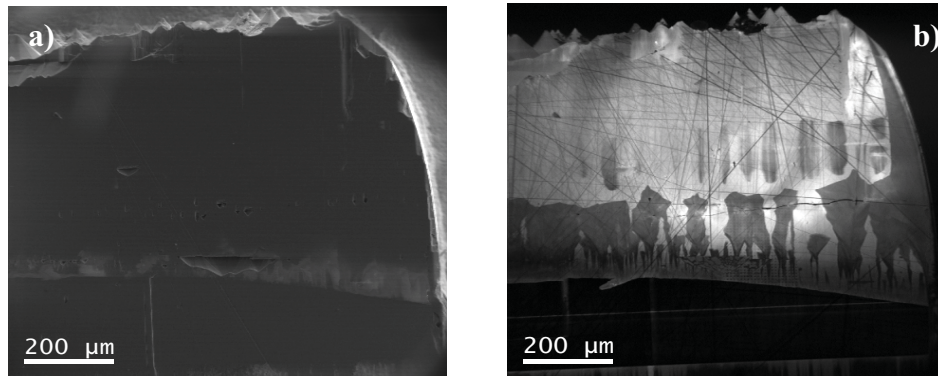


Figura. 2.7 a) Imagen SEM de una muestra de GaN crecida por el método amonotérmico; b) imagen pancromática CL correspondiente.

### 2.4.3 Detectores

Los detectores son esenciales para el rendimiento del sistema CL, tanto en modo imagen como espectral. Los modernos sistemas de CL suelen venir equipados con varios detectores, que permiten cubrir diferentes rangos espectrales y que pueden ser de un único canal o multicanal.

Los detectores de un sólo canal (tubos PMT, fotodiodos, etc.) permiten trabajar en modo imagen y espectral, aunque son poco útiles para el análisis espectroscópico, ya que la adquisición del espectro con un detector de un único canal implica un elevado tiempo de adquisición, por lo que sólo suele ser viable la posibilidad de adquisición de unos pocos espectros locales en un tiempo razonable. Originalmente el equipo de CL del grupo de investigación contaba sólo con un PMT convencional de GaAs:Cs, para detección en el rango 300–900 nm, y un detector de Ge para la detección en el IR. A pesar de sus inconvenientes para uso en modo espectral, el uso de PMTs sigue presentando interesantes ventajas, ya que son detectores de una extraordinaria sensibilidad, siendo su inconveniente que son de sólo un canal. Por ello siguen siendo muy interesantes para detección en modo imagen. Actualmente el equipo posee también un PMT de InGaAs:Cs que extiende la detección hasta 1010 nm. Para la detección en el IR se contaba tradicionalmente con un detector de Ge, refrigerado con nitrógeno líquido y que usa un sistema *lock-in* para la eliminación de ruido, equipo que sigue estando disponible pero cuyo uso ha quedado reemplazado por otro tipo de detectores en el IR. En particular, se

ha instalado recientemente en el equipo un fotodiodo de InGaAs, detector monocanal, sensible en el rango espectral de 800 – 1700 nm, con el que se ha trabajado generalmente en modo imagen.

La última generación de montajes experimentales de CL permite una rápida adquisición del espectro mediante el uso de detectores multicanal, como por ejemplo los dispositivos de carga acoplada, también conocidos como cámaras CCDs (*Charge-Coupled Devices*). En este tipo de detectores multicanal, cada pixel recoge la información de la intensidad de luminiscencia correspondiente a una longitud de onda diferente, lo que permite registrar el espectro en tiempos muy cortos. La resolución espectral depende del tamaño en píxeles de la CCD y de la red de difracción utilizada. Con el uso de estos detectores se recoge, por tanto, el espectro completo de una sola vez en el rango de detección de la CCD. Esto permite obtener información espectral completa de áreas grandes en tiempos relativamente cortos. Para ello se selecciona un área de interés y se define un tamaño de paso (en X e Y), lo que conforma una matriz de puntos, recogiendo el espectro en cada uno de dichos puntos. Este modo de operación se denomina modo de imagen espectral. El resultado es una imagen donde cada pareja de coordenadas espaciales se asocia con un espectro. La imagen espectral permite, por tanto, la adquisición de una gran cantidad de datos en un tiempo reducido. La utilización posterior de algoritmos de ajuste permite la conversión de estas imágenes en imágenes relacionadas con los parámetros espectrales (intensidad, posición y anchura a media altura de cada banda de emisión). En la fig. 2.8 se muestra un ejemplo de este tipo de procedimiento, donde se observa la imagen SEM y pancromática de una zona en estudio correspondiente a una muestra de GaAs con dominios invertidos (capítulo 5). Los espectros recogidos en diferentes zonas muestran la emisión banda a banda del GaAs a  $\sim 820$  nm y la presencia de diferentes bandas asociadas a defectos, en particular una banda intensa a  $\sim 950$  nm. Las imágenes de la intensidad de ambas bandas permiten observar la disminución de la emisión banda a banda en la intercara entre dominios y la aparición de la banda a 950 nm justamente en esta región defectuosa.

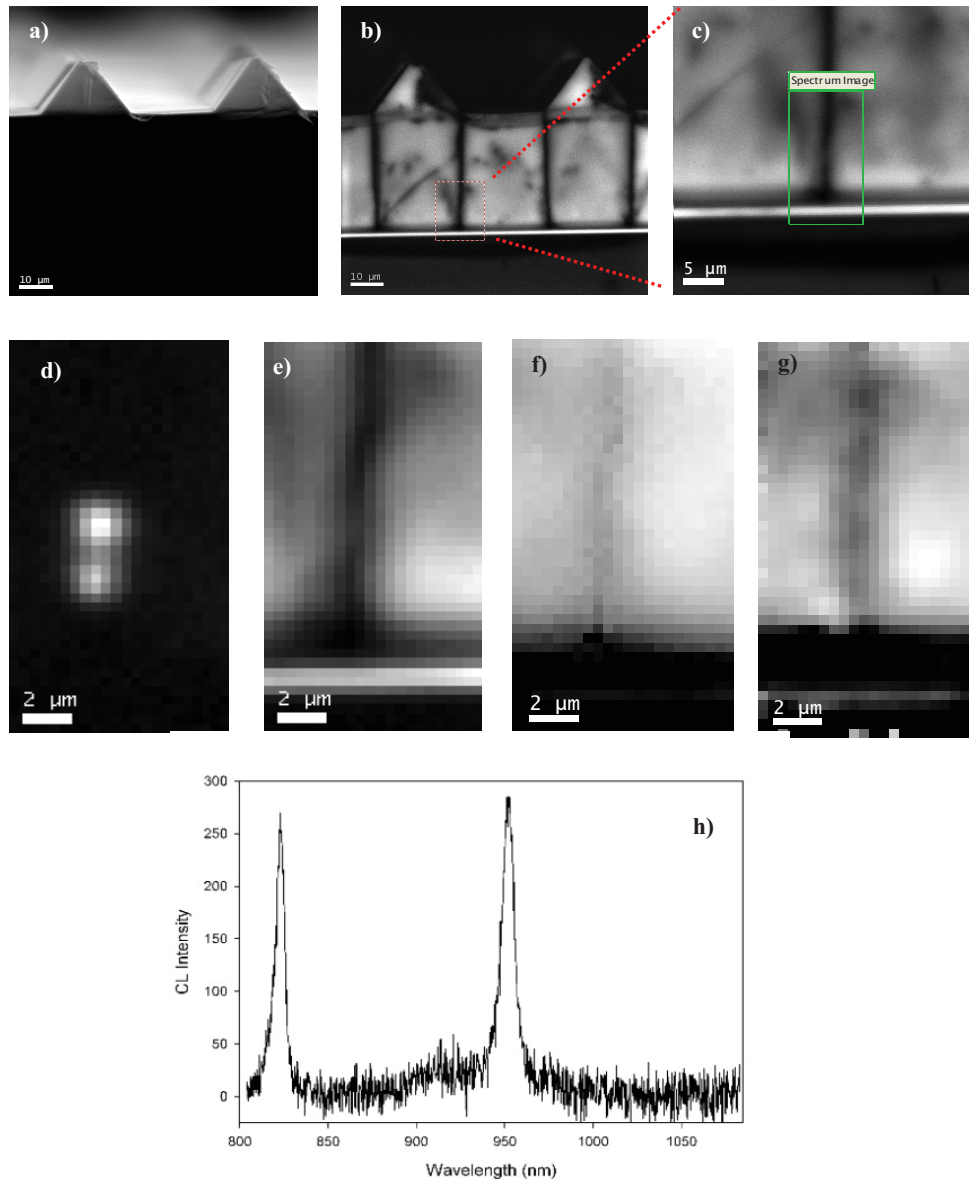


Figura 2.8 a) Imagen SEM de una muestra de GaAs con dominios de antifase; b) imagen pancromática correspondiente; c) imagen pancromática con la región de interés para análisis espectral, marcada con un rectángulo verde; d-g) resultados del ajuste de las bandas de emisión con Gaussianas: d) amplitud de la emisión  $\lambda=950$  nm; e) amplitud de la emisión  $\lambda=820$  nm; f) variación de la longitud de onda  $\lambda=820$  nm, g) anchura a media altura (FWHM) de la emisión  $\lambda=820$  nm; h) espectro de CL en un punto de la muestra.

Actualmente el equipo dispone de dos detectores multicanal, uno para el visible (CCD de Si), con rango de detección 200–1100 nm, y un array de fotodiodos (InGaAs) para detección en el IR (800–1700 nm). Los detectores multicanal deben ser de bajo ruido, alta sensibilidad y linealidad excelente. En concreto, un nivel bajo de ruido se consigue

enfriando el detector. En el caso de la CCD de Si esto se hace a través de refrigeración Peltier, mientras que para el array de InGaAs se dispone de un recipiente dewar con nitrógeno líquido. Esta última solución es mejor a la hora de reducir el ruido, así como debido a la ausencia de vibraciones que pueden ser introducidas por el ventilador en los detectores CCD enfriados vía Peltier.

Un aspecto importante de este tipo de detectores es la velocidad de adquisición. Se puede incrementar la señal obtenida aumentando el tiempo de integración; sin embargo, las imágenes espectrales típicas pueden consistir en una matriz de varios cientos a miles de píxeles, lo que hace que no sea viable el uso de tiempos de integración elevados. Por ello, la adquisición de imágenes en un tiempo razonable requiere de tiempos de integración que van desde milisegundos a decenas de milisegundos, por lo que la eficiencia cuántica del detector es crucial para la reducción de los tiempos de integración.

## **2.5 Bibliografía**

- <sup>1</sup> J. I.Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (1971).
- <sup>2</sup> Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- <sup>3</sup> H. Obloh, K.. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A Ramakrishnan, and P. Schlotter, *J. Cryst. Growth* **195**, 270 (1998).
- <sup>4</sup> A M. Stoneham, *Reports Prog. Phys.* **44**, 1251 (2000).
- <sup>5</sup> B.G. Yacobi and D.B. Holt, *J. Appl. Phys.* **59**, R1 (1986).
- <sup>6</sup> B.G. Yacobi and D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Springer New York, Plenum Press (1990).
- <sup>7</sup> P.R. Edwards and R.W. Martin, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 064005 (2011).
- <sup>8</sup> V.A.E. Grün, *Zeitschrift Fur Naturforsch.* **12**, 89 (1957).
- <sup>9</sup> K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **5**, 43 (2002).
- <sup>10</sup> J. Orloff, *Handbook of Charged Particle Optics* (2008).
- <sup>11</sup> D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, *Scanning* **29**, 92 (2007).
- <sup>12</sup> P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, D.C. Joy, and N. Evens, *Scanning* **19**, 1 (1997).
- <sup>13</sup> M.R. Phillips, *Microchim. Acta* **155**, 51 (2006).
- <sup>14</sup> A Nouri, A Djemel, and R. Tarento, *Microelectron. Eng.* **51-52**, 151 (2000).
- <sup>15</sup> D.S.H. Chan, K.L. Pey, and J.C.H. Phang, *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 1417 (1993).
- <sup>16</sup> J.M. Bonard, J.D. Ganière, B. Akamatsu, D. Araújo, and F.K. Reinhart, *J.Appl. Phys* **79**, 8693 (1996).
- <sup>17</sup> C.A. Klein, *J. Appl. Phys.* **39**, 2029 (1968).
- <sup>18</sup> T.E. Everhart and P.H. Hoff, *J. Appl. Phys.* **42**, 5837 (1971).
- <sup>19</sup> C. Donolato, *Phys. Status Solidi (a)* **65**, 649 (2006).
- <sup>20</sup> C. Donolato and P. Venturi, *Phys. Status Solidi (a)* **73**, 377 (1982).
- <sup>21</sup> J.C.H. Phang, K.L. Pey, and D.S.H. Chan, *Science* **182**, 193 (1973).
- <sup>22</sup> S. Petersson, W. Mayer, A. Logan, A. Savage, and B. Laboratories, **44**, 287 (1980).

- <sup>23</sup> E. A. Fitzgerald, Y. Ashizawa, L.F. Eastman, and D.G. Ast, *J. Appl. Phys.* **63**, 4925 (1988).
- <sup>24</sup> F. Ishikawa and H. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 885 (2003).
- <sup>25</sup> D.B. Wittry and D.F. Kyser, *J. Appl. Phys.* **38**, 375 (1967).
- <sup>26</sup> W. Van Roosbroeck, *J. Appl. Phys.* **26**, 380 (1955).
- <sup>27</sup> C. Ton-That, M.R. Phillips, M. Foley, S.J. Moody, and A.P.J. Stampfl, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 1 (2008).
- <sup>28</sup> Y.H. Cho, J.Y. Kim, H.S. Kwack, B.J. Kwon, L.S. Dang, H.J. Ko, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 88 (2006).
- <sup>29</sup> V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, B.G. Wang, S. Swider, M. Suscavage, and D. Bliss, *Mater. Sci. Forum* **725**, 63 (2012).

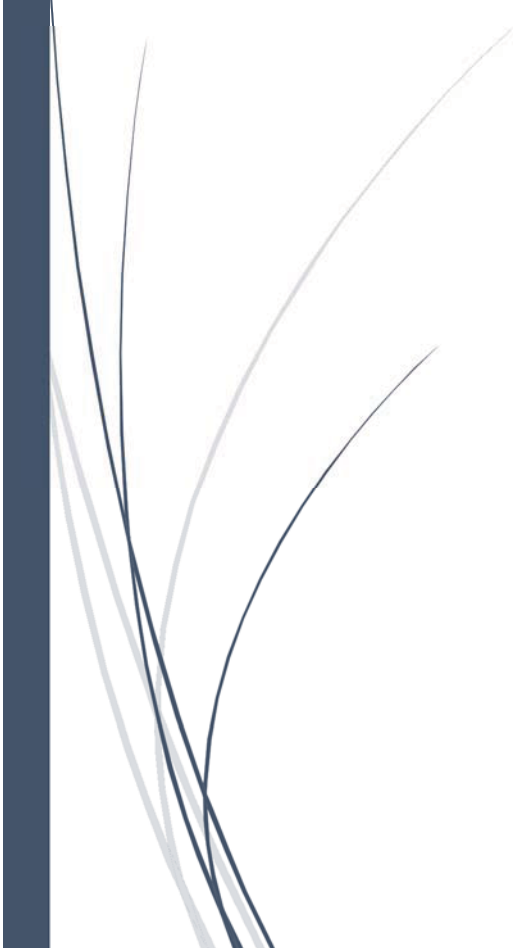




A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the chapter title.

# *Capítulo 3*

*Excitación profunda:  
semiconductores de  
banda ancha*

A decorative graphic in the bottom-left corner consisting of several thin, curved lines in shades of blue and grey, resembling stylized grass or reeds.



### 3.1 Interés de los semiconductores de banda ancha

Los semiconductores de gap ancho, con una energía de la banda prohibida por encima de 2.5 eV, permiten desarrollar la optoelectrónica en torno al verde, azul, violeta y ultravioleta. Estos semiconductores tienen un enorme interés en el campo de la optoelectrónica para la fabricación de dispositivos como diodos emisores de luz, diodos láseres, fotodiodos, detectores de UV, etc. Una de las aplicaciones más conocidas de estos semiconductores es la fabricación de diodos con emisión azul; por ejemplo, los dispositivos “*blu-ray*” utilizan un láser con emisión a 405 nm, lo que les permite almacenar mucha más información que los dispositivos DVD, que usan un láser rojo a 650 nm. Los dispositivos emisores de luz fabricados con estos semiconductores son muy pequeños, de peso ligero, de alta eficiencia y con tiempos de vida mucho más largos que otras fuentes de luz. Por todo ello, su importancia tecnológica está en auge.

Como muestra la fig. 1.1 (capítulo 1), los tres tipos principales de semiconductores de gap ancho son:

- Nitruros del grupo III (como el GaN)
- Óxidos del grupo II (como el ZnO)
- Calcogenuros del grupo II (como el ZnSe)

Todos estos semiconductores tienen la característica de tener gap directo. Otros semiconductores de gap indirecto y ancho como el SiC y el diamante se usan para aplicaciones en dispositivos electrónicos de potencia. Las uniones p-n en SiC han sido utilizadas también para la fabricación de LEDs con longitudes de onda entre 460-470 nm, pero los esfuerzos por comercializarlos se han visto frustrados debido a su pobre eficiencia y a la aparición de los nitruros.

Los semiconductores con constantes de red pequeñas exhiben por lo general una energía de banda prohibida elevada. Una constante de red pequeña significa que el material presenta fuerzas interatómicas elevadas, estando los electrones más externos (que son los responsables de los enlaces químicos) fuertemente enlazados a la red, lo que se traduce en una energía grande de la banda prohibida<sup>1</sup>.

La estructura cristalina más estable, tanto del ZnO como del GaN, es la hexagonal tipo wurtzita, si bien pueden existir situaciones en las que cristalicen en las estructuras cúbicas, zinc-blenda o rock-salt (NaCl), fig. 3.1. En concreto, la estructura zinc-blenda es estable si el material crece sobre sustratos con una estructura cúbica, mientras que la estructura rock-salt solo se ha obtenido a altas presiones en condiciones de laboratorio<sup>2,3</sup>.

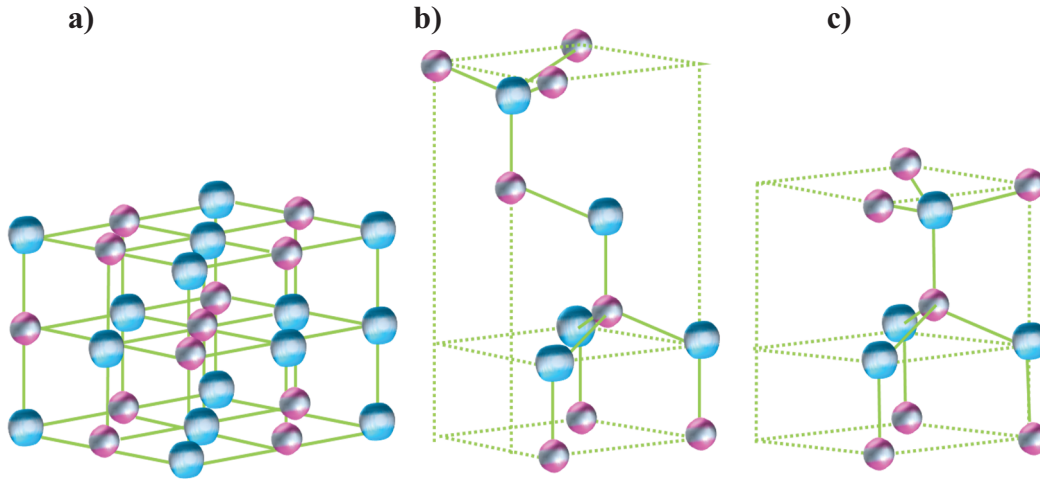


Figura 3.1 Representación de las posibles estructuras cristalinas del ZnO y el GaN: a) cúbica rock-salt, b) cúbica zinc-blenda y c) hexagonal wurtzita (las esferas grises y negras representan los átomos de Zn (Ga) y O (N), respectivamente).

Los valores de los parámetros de red en el caso del ZnO con estructura wurtzita son  $a=0.3250$  nm y  $c=0.5204$  nm, con una ratio  $c/a$  de  $\sim 1.601$ , mientras que en el caso del GaN son  $a=0.3189$  nm y  $c=0.5185$  nm, con una ratio  $c/a$  de  $\sim 1.626$ . El valor ideal de la ratio  $c/a$  en la estructura wurtzita es 1.633; una gran desviación respecto de este valor indica un elevado carácter iónico, y por tanto polar, de los enlaces entre los dos elementos atómicos de la estructura, lo que se traduce en que el material presenta una elevada polarización espontánea<sup>4</sup>. Este carácter polar de los enlaces depende del plano cristalográfico; considerando algunos de los planos más típicos de la estructura wurtzita (planos  $c$ ,  $a$ ,  $m$  y  $r$ , con índices de Miller (0001), (11-20), (10-10) y (1-102), respectivamente), fig. 3.2a, el plano  $c$  es polar, fig. 3.2b, los planos  $a$  y  $m$  son no polares, y el plano  $r$  presenta un carácter semipolar.

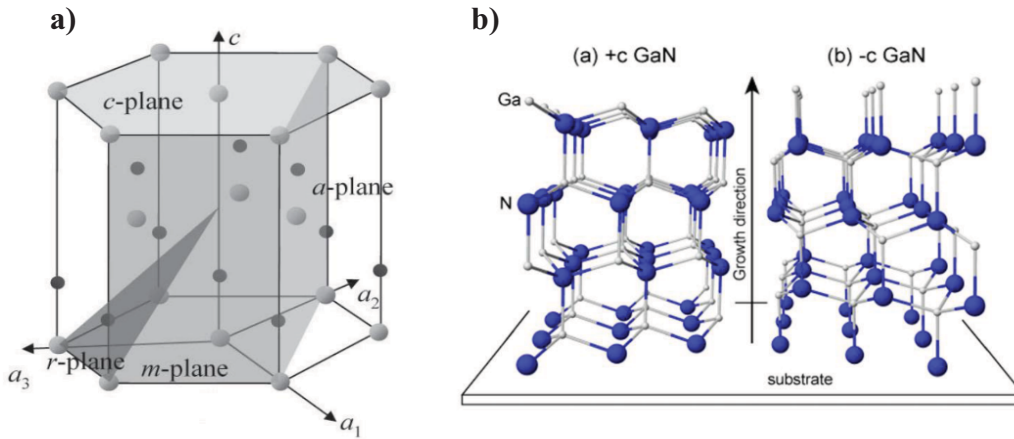


Figura 3.2 a) Planos cristalográficos típicos en la estructura hexagonal wurzita; b) terminaciones c+ y c- (GaN con estructura wurzita), con polaridad Ga y N, respectivamente.

Adicionalmente a la polarización espontánea en los planos polares, cuando un semiconductor con estructura wurzita se crece sobre otro material con distinto parámetro de red se produce una polarización piezoeléctrica, como por ejemplo en las estructuras InGaN/GaN. Ambas polarizaciones, espontánea y piezoeléctrica, dan lugar a un campo eléctrico macroscópico que juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades ópticas y eléctricas de dichas estructuras. Este efecto es especialmente importante en el caso de las heteroestructuras. La polarización espontánea (a lo largo del eje c) aumenta del GaN ( $-0.029 \text{ C/m}^2$ ) al AlN ( $-0.081 \text{ C/m}^2$ ), pasando por el InN ( $-0.032 \text{ C/m}^2$ ). Para los compuestos ternarios, la polarización espontánea sigue una dependencia cuadrática con la composición.

### 3.1.1 Familia de los III-N: GaN

Los nitruros del grupo III son los semiconductores compuestos binarios GaN, InN, AlN y sus aleaciones ternarias y cuaternarias. La familia de los III-N ha adquirido un enorme interés en los últimos años debido a su utilidad en aplicaciones como detectores y emisores de luz (diodos LED y láseres) operando en diferentes rangos espectrales, debido al hecho de que poseen gap directo, con valores que van desde 0.7 eV (InN) hasta 6.2 eV (AlN), pasando por un valor de 3.4 eV en el caso del GaN<sup>5</sup>, fig. 3.3.

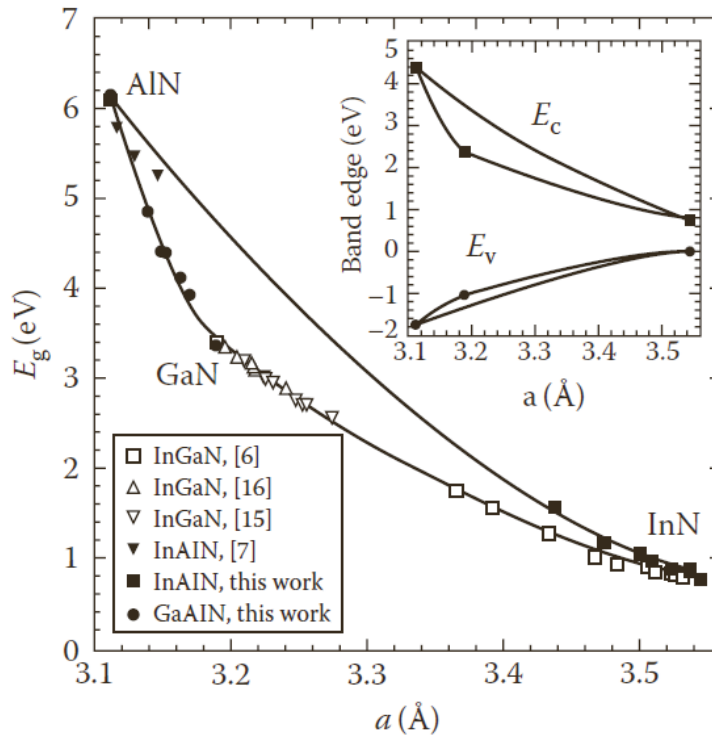


Figura 3.3 Valor del gap para nitruros del grupo III en función del parámetro de red<sup>5</sup>.

El GaN es el material más estudiado y utilizado dentro de la familia de los III-N, utilizándose desde la década de los 90 para la fabricación de LEDs. La estructura wurzita le confiere enlaces atómicos muy fuertes, lo que le da una gran estabilidad, siendo bastante insensible a radiaciones ionizantes, convirtiéndolo en un material adecuado para aplicaciones en el espacio. Sus aleaciones ternarias con In y Al ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) permiten variar el gap desde el UV profundo hasta el infrarrojo, lo que se usa para la fabricación de LEDs que emiten en el rango espectral que va del rojo al ultravioleta. El GaN es también un semiconductor con importantes aplicaciones en la electrónica, gracias a los altos valores de los voltajes de ruptura<sup>6</sup>, elevadas movilidades electrónicas<sup>7</sup> y velocidades de saturación que presenta, lo que lo hace un candidato ideal para dispositivos de alta potencia<sup>8</sup> y alta temperatura<sup>9</sup>.

A pesar de todas las posibilidades que presenta el GaN, uno de los mayores inconvenientes de este semiconductor es la ausencia de sustratos que permitan la fabricación de capas epitaxiales libres de dislocaciones. Actualmente se usan sustratos foráneos, como el zafiro o SiC, entre otros, lo que da lugar a un número elevado de

defectos. Un claro ejemplo de ello es el GaN crecido sobre zafiro, con un desajuste del parámetro de red del 14%, que da lugar a densidades de dislocaciones en el rango de  $10^9$ - $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ , salvo que se optimice el crecimiento<sup>10</sup>. Los defectos puntuales y los defectos extendidos como las dislocaciones son causantes de una gran variedad de fallos en los dispositivos. En dispositivos emisores de luz, los defectos reducen la eficiencia cuántica y el tiempo de vida de operación. En los detectores, estos defectos se manifiestan como un exceso de la corriente de oscuridad, ruido y una capacidad de respuesta reducida. Además, los defectos puntuales y sus complejos son generalmente los culpables de las corrientes parásitas. Todos estos defectos disminuyen la ganancia e incrementan el ruido, particularmente el ruido a baja frecuencia en dispositivos electrónicos, incrementando así la corriente umbral. Por ello, con el objetivo de conseguir mejorar el rendimiento de los dispositivos, es crucial comprender y conocer el origen de los defectos puntuales y extendidos en el GaN, y en última instancia reducir su densidad. En este sentido, y como se mostrará en la parte de resultados, la técnica de la CL es una herramienta eficaz para la detección e identificación de los defectos en el GaN, el cual, a pesar de los defectos, es un excelente material luminiscente.

Por otro lado, el GaN sufre además de una elevada concentración residual de electrones debido a la presencia de defectos nativos y posiblemente, impurezas, por lo que el control de la conductividad tipo n ha sido tradicionalmente complejo, así como la obtención de material de tipo p. En la actualidad, el dopaje del GaN se realiza fundamentalmente con Si para obtener material de tipo n y con Mg para obtener material de tipo p<sup>11</sup>.

### **3.1.2 Familia de los II-VI: ZnO**

Otro grupo de semiconductores compuestos con banda prohibida ancha lo constituye la familia de los II-VI, siendo el ZnO el material más ampliamente estudiado. El ZnO tiene gap directo, de  $\sim 3.3$  eV a temperatura ambiente, y una elevada energía de enlace del excitón libre (60 meV), características que le confieren propiedades muy interesantes, como alta transparencia, alta movilidad electrónica<sup>12</sup> y luminiscencia elevada a temperatura ambiente<sup>13</sup>, siendo uno de los materiales más atractivos en la actualidad para aplicaciones electrónicas, fotónicas, acústicas y de detección. Entre sus aplicaciones

se encuentran la fabricación de electrodos transparentes para pantallas de cristal líquido, ventanas para ahorro de energía o protectoras del calor, LEDs, etc. En particular, el ZnO tiene un gran potencial en la fabricación de transistores de película delgada (TFTs) debido a su alta transmitancia óptica y su alta conductividad<sup>14</sup>. En emisores ópticos, la gran energía de ligadura del excitón libre (2.4 veces mayor que la energía térmica a temperatura ambiente,  $k_bT=25$  meV) hace que el ZnO sea muy útil para el desarrollo de emisores a temperatura ambiente, proporcionándole ventajas sobre otros semiconductores de gap ancho como el GaN, aunque persisten otros problemas, como la dificultad del dopado tipo p del ZnO de forma reproducible y estable. Su elevado gap le confiere también propiedades electrónicas muy interesantes, como altos voltajes de ruptura, capacidad de soportar campos eléctricos elevados, bajo ruido electrónico, posibilidad de trabajar a alta temperatura y alta potencia, etc. Además, se puede hacer ingeniería del gap del mediante la formación de aleaciones con Mg o Cd, extendiendo su rango de valores desde 3 a 4 eV.

Otra de las ventajas de ZnO sobre el GaN se debe a la posibilidad de crecer sustratos de alta calidad cristalina mediante la utilización de tecnologías de crecimiento relativamente sencillas, lo que además repercute en el precio final del dispositivo. El ZnO tiene también gran estabilidad a altas energías de irradiación, muy útil para su uso en aplicaciones espaciales. Además tiene gran sensibilidad al grabado químico, lo que es interesante para la fabricación de dispositivos de pequeño tamaño<sup>15</sup>. Cabe destacar, finalmente, la facilidad de obtención de multitud de nanoestructuras de ZnO, tales como nanohilos, nanocintas, nanocolumnas, etc., con elevada calidad cristalina y buenas propiedades de transporte de portadores, como se verá en el capítulo 4, además de ser un material biocompatible.

A pesar de las grandes ventajas del ZnO, todavía hay que realizar grandes avances en algunos temas relacionados con este semiconductor, como conseguir un buen dopado tipo p, controlar la presencia de defectos puntuales, etc. Además, por sus características, tiene que competir con el GaN, cuya tecnología está más desarrollada.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en cristales volúmicos de ZnO y GaN, poniendo especial énfasis en las ventajas de la técnica de la CL para el estudio de las propiedades ópticas de estos materiales. Ambos semiconductores presentan



propiedades luminiscentes muy cercanas, por lo que es de especial interés su estudio conjunto, con un valor del gap en la región UV del espectro electromagnético. En este capítulo se hará una breve descripción del interés de estos semiconductores compuestos así como las técnicas más empleadas para su crecimiento, mencionando a continuación sus propiedades de luminiscencia y el atractivo de obtener ambos semiconductores en forma de cristales volúmicos, pasando por último a detallar las ventajas que aporta la técnica de la CL para su estudio.

### 3.2 Cristales de GaN y ZnO

La fabricación de dispositivos optoelectrónicos requiere de materiales con una elevada calidad cristalina, libres de defectos, y con buenas propiedades estructurales, ópticas, eléctricas, etc. Los dispositivos optoelectrónicos constan, por lo general, de un elevado número de capas, crecidas unas sobre otras mediante métodos epitaxiales, usando técnicas de crecimiento sofisticadas y muy precisas, tales como epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), crecimiento en fase vapor con precursores metal orgánicos (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*, MOVPE), etc. Para que el crecimiento epitaxial sea adecuado, se precisa partir de sustratos de elevada calidad cristalina y con el menor desajuste de red posible con respecto al material a crecer. Interesa, por ello, contar con cristales volúmicos de gran calidad del material que se quiere depositar, de forma que fuera posible un crecimiento homoepitaxial sin desajuste de red. Como se ha comentado anteriormente, en el crecimiento del GaN siguen existiendo muchas complicaciones para obtener este material en volumen con alta calidad cristalina. Esto es debido al elevado punto de fusión del GaN (2500°C) y la alta presión parcial de nitrógeno necesaria para alcanzar la temperatura de fusión (45 kbar). Por esta razón, las capas epitaxiales de GaN se suelen crecer a partir de otros sustratos, lo que tiene sin embargo el inconveniente de producir tensiones y un elevado número de dislocaciones. En el caso del ZnO, si bien el crecimiento de cristales volúmicos no resulta sencillo, se cuenta en la actualidad con diferentes métodos de crecimiento que permiten obtener cristales de dimensiones elevadas con muy buenas calidades cristalinas, aunque presentan dificultades en la preparación de las superficies.

### **3.2.1 Crecimiento de cristales de GaN**

En el caso del GaN no es posible emplear los bien conocidos métodos de crecimiento de cristales volúmicos (Bridgman ó Czochralski) usados en el crecimiento de otros semiconductores como Si, GaAs, etc., debido a la excesiva temperatura del fundido y a las elevadas presiones de nitrógeno requeridas. La única técnica viable hasta hace poco tiempo se basaba en el crecimiento a partir de una solución de Ga fundido (contenido en un crisol de BN), a temperaturas de 1400 - 1500°C, usando sobrepresiones de N de unos 10 kbar. Sin embargo, con esta técnica solo se puede obtener material de buena calidad para tamaños de los cristales muy pequeños, no siendo por tanto una técnica adecuada para ser escalable a nivel de producción<sup>16</sup>. De esta forma, durante muchos años, el crecimiento de GaN sobre otros sustratos alternativos (mediante las técnicas HVPE (*Hydride Vapour Phase epitaxy*), MOCVD o MBE) ha sido la única solución factible para el crecimiento de capas epitaxiales de este material. La elección del tipo de sustrato tampoco ha dejado de estar exenta de complicaciones, debido a las características específicas de este crecimiento, que requiere de elevadas temperaturas y flujos elevados de sustancias como amoniaco e hidrógeno, requiriendo por ello sustratos resistentes. El uso de capas *buffers* en las primeras etapas de crecimiento facilita en cierta medida la posibilidad de usar sustratos menos resistentes. Algunos de los sustratos más comúnmente empleados para el crecimiento heteroepitaxial de capas de GaN han sido zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Si, GaAs, 6H-SiC, ZnO, etc. Algunos, como Si o GaAs, se han empleado buscando la integración de dispositivos basados en nitruros con la tecnología CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) estándar, aunque la calidad cristalina del material obtenido es pobre como consecuencia de los altos desajustes de red y de los coeficientes de expansión térmica. El SiC, por su parte, tiene un bajo desajuste del parámetro de red y del coeficiente de expansión térmica con el GaN, así como una elevada conductividad térmica, pero es un material de precio elevado. El sustrato más ampliamente usado ha sido el zafiro, con el que se pueden obtener obleas de tamaños grandes a bajo coste, aunque tiene importantes desventajas como el hecho de poseer una baja conductividad térmica y elevados desajustes del parámetro de red y del coeficiente de expansión térmica con el GaN. A pesar de ello es el sustrato más usado en aplicaciones de bajo coste, proporcionando los mejores resultados de compromiso entre calidad cristalina del material, prestaciones y precio de los dispositivos fabricados.

El hecho de emplear sustratos no ajustados en red implica una elevada tensión residual de las capas crecidas, lo que se traduce en una elevada densidad de defectos extensos, principalmente dislocaciones (del orden de  $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , fig. 3.4; por comparación, las densidades de dislocaciones en la homoepitaxia de GaAs o Si están en el orden de  $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , varios órdenes de magnitud inferiores a las existentes en GaN), así como la posibilidad de producirse fracturas. Tal densidad de dislocaciones tiene además la desventaja de que forma una red de caminos que permite una elevada difusión de impurezas, lo que causa una distribución no homogénea de las impurezas a través de las capas epitaxiales. Todo ello supone una degradación general de las propiedades ópticas y eléctricas de las capas crecidas, limitando en gran medida el rendimiento de los dispositivos así como su vida útil, por lo que los dispositivos fabricados a partir de dichas capas presentan prestaciones pobres y baja fiabilidad. En particular, la gran densidad de dislocaciones hace que la vida de operación y la eficiencia cuántica interna de los dispositivos disminuya mucho a elevadas corrientes de operación, por lo que los dispositivos con más requerimientos en este sentido, como diodos láser en el rango visible o UV, LEDs de alto brillo para iluminación general o transistores de alta potencia requieren de capas epitaxiales con una substancial reducción en la densidad de defectos.

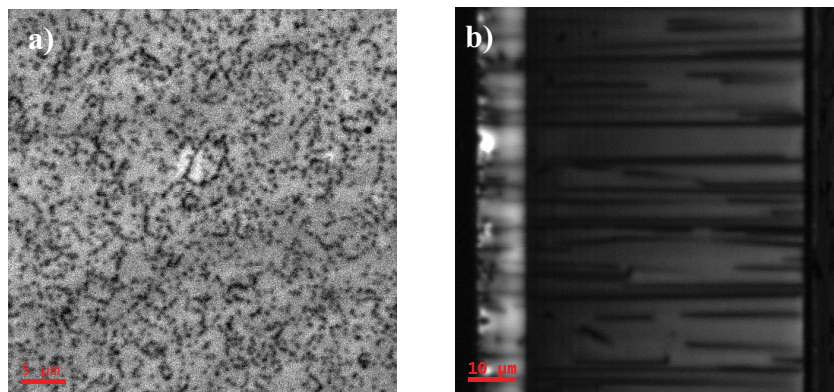


Figura 3.4 Imágenes de CL pancromáticas de una muestra de GaN comercial crecida sobre zafiro: a) imagen en sección plana y b) imagen en sección transversal. Los puntos oscuros en sección plana y las líneas oscuras en sección transversal corresponden a las dislocaciones deslizantes que se propagan desde el sustrato.

Teniendo presentes las importantes ventajas potenciales de los dispositivos basados en GaN, se han venido realizando grandes esfuerzos para mejorar las propiedades

de las capas epitaxiales, en particular en el crecimiento de GaN sobre zafiro. Algunos logros importantes se han obtenido mediante preparaciones previas de la superficie por nitrización, deposición a baja temperatura de capas buffer de GaN y AlN, sobrecrecimiento por epitaxia lateral (*Epitaxial Laterally Overgrown*, ELOG), etc., fig. 3.5. A pesar de todos estos esfuerzos, las capas heteroepitaxiales de GaN siguen creciendo con densidades de dislocaciones del orden de  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

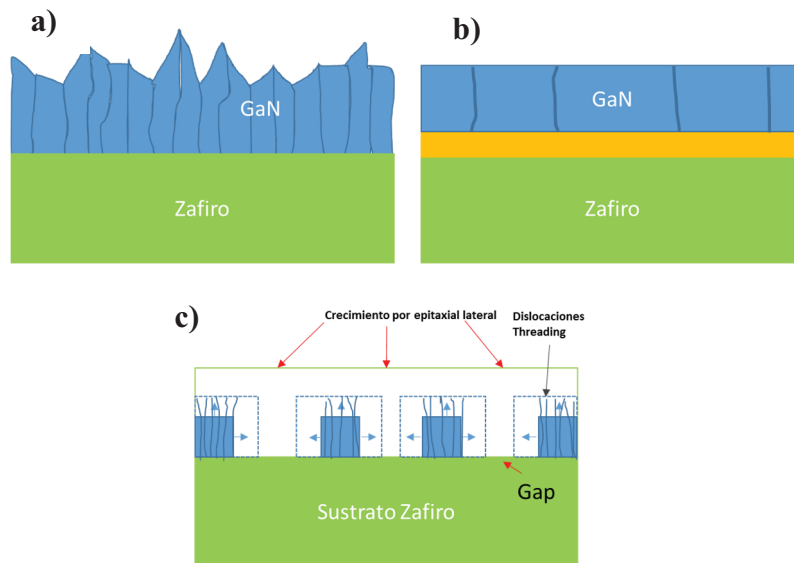


Figura 3.5 Crecimiento heteroepitaxial de GaN sobre zafiro: a) crecimiento directo; b) crecimiento usando capas buffer; c) crecimiento lateral (ELOG).

En los últimos años, y debido al enorme interés que sigue existiendo por los dispositivos basados en GaN, ha habido un gran incremento en el número de investigaciones para tratar de crecer sustratos de alta calidad<sup>17</sup>. Algunas de las técnicas de crecimiento más investigadas son: i) crecimiento a partir de soluciones de N atómico disuelto en Ga líquido sometidas a altas presiones de  $\text{N}_2$  ( $\sim 20$  kbar), que requiere sin embargo de tiempos muy largos y da lugar a una elevada contaminación de O<sup>18</sup>; ii) crecimiento por flujo de Na (que se engloba dentro de los métodos de crecimiento de epitaxia en fase líquida)<sup>19,20</sup>; iii) crecimiento de capas gruesas de GaN mediante epitaxia en fase vapor de haluros (HVPE) sobre sustratos de zafiro y posterior separación del sustrato mediante procesos adecuados, técnica en la que se utilizan como precursores de los elementos del grupo III y V, un haluro (GaCl) y un hidruro ( $\text{NH}_3$ ), respectivamente,

que reaccionan a elevadas temperaturas ( $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ) para formar la capa de GaN<sup>21</sup> y iv) crecimiento amonotérmico<sup>20,22,23</sup>.

El crecimiento amonotérmico es una de las principales técnicas de fabricación empleadas en la actualidad para obtener cristales de GaN de alta calidad. Esta tecnología adapta el método de fabricación de los cristales de cuarzo a los nitruros. Para ello, se introduce la materia prima (nutriente) de GaN mediante amidas alcalino-metálicas mineralizadas y Ga metálico en el compartimento superior de un autoclave. En la parte inferior del mismo se deposita amoniaco dentro de un recipiente, justo debajo de un compartimento donde se colocan las semillas para el crecimiento de GaN. El proceso consiste básicamente en calentar el amoniaco hasta conseguir que alcance un estado de fluido supercrítico (aumentando al mismo tiempo la presión), de forma que la solución resultante pueda atacar y disolver el nutriente de GaN. Esta solución se transporta por convección a la parte más fría de la cámara del autoclave, fig. 3.6a. Finalmente, el GaN se separa de la solución adhiriéndose a la semilla para formar el cristal. Los valores de temperatura y presión están en torno a  $500^{\circ}\text{C}$  y 5 kbar, respectivamente.

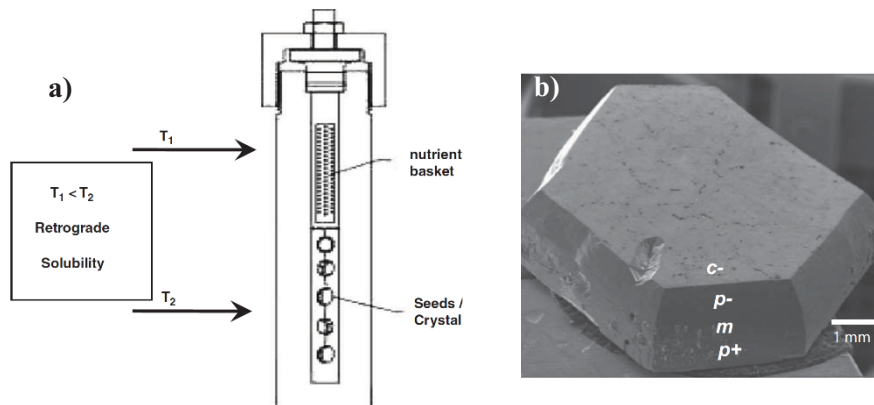


Figura 3.6 a) Esquema del crecimiento amonotérmico de GaN; b) imagen SEM de un cristal de GaN crecido por el método amonotérmico.

Dos aspectos claves del método son la elección de las sustancias iónicas (mineralizadores) que permiten aumentar la solubilidad del GaN en amoniaco y el diseño del autoclave. Esta técnica produce en la actualidad monocristales de GaN de 2 pulgadas con alta calidad estructural y baja contaminación residual. Se espera que en el futuro próximo se puedan fabricar obleas de 4 pulgadas, permitiendo así reducir el coste de

producción. Los principales beneficios del método amonotérmico son la posibilidad de producir cristales de gran diámetro con excelentes propiedades estructurales, un proceso de re-cristalización constante, con un alto control de las condiciones de equilibrio, crecimiento a temperaturas relativamente bajas y excelente escalabilidad del proceso sin más que aumentar el tamaño de los autoclaves. Además, son posibles los procesos de larga duración, por lo que se pueden crecer grandes cristales y cortarlos en direcciones arbitrarias (planos polares, planos semi-polares o no polares), etc.

- **Cristales de GaN analizados en esta tesis**

Aunque el crecimiento de cristales volúmicos de GaN mediante el método amonotérmico se ha demostrado con éxito, el crecimiento de cristales de grandes dimensiones es aún complejo. Los cristales de GaN crecidos por este método presentan numerosos macro-defectos, tales como roturas, *twins*, etc. Normalmente los macro-defectos se propagan a lo largo de la dirección de crecimiento (eje *c*) y presentan diferentes características para las caras *c+* (terminación Ga) y *c-* (terminación N), fig. 3.2. En particular, el efecto de las semillas parece ser crucial en la calidad de los cristales. Por otra parte, el control de las impurezas resulta también especialmente problemático en estos crecimientos.

En esta tesis se han estudiado cristales de GaN crecidos en el laboratorio AFRL (Hanscom-MA-EEUU) por el método amonotérmico, utilizando autoclaves comerciales, fig. 3.6a, de alto contenido en Ni. Como nutriente se utilizó GaN policristalino. Las semillas utilizadas fueron tanto muestras de GaN crecidas por HVPE de alta calidad estructural como muestras crecidas por AFRL por el método amonotérmico. Como solventes se utilizaron amidas sódicas y potásicas ( $\text{KNH}_2$  y  $\text{NaNH}_2$ ). En la zona de crecimiento se utilizaron temperaturas de 550-600°C, mientras que en la zona de disolución fueron de 500-550°C. Los tiempos de crecimiento fueron de hasta seis semanas, alcanzándose tasas de crecimiento de hasta 85  $\mu\text{m}/\text{día}$ . Los cristales obtenidos muestran un crecimiento fuertemente anisótropo, la tasa de crecimiento es cuatro veces superior en la dirección *c-* respecto a la *c+*, lo que da lugar a la aparición de diferentes facetas en los cristales obtenidos, fig. 3.6b.

En los análisis de CL realizados se han utilizado cristales cortados a lo largo del plano (11-20), lo que permite la observación de los diferentes sectores de crecimiento. La presencia de defectos afecta directamente a la emisión de luminiscencia, por lo que se observarán zonas oscuras alrededor de los mismos, así como rasgos de luminiscencia específicos asociados con las distintas impurezas y defectos puntuales presentes en los cristales.

### 3.2.2 Crecimiento de cristales de ZnO

En el caso del ZnO, al contrario que en el GaN, ya existen desde hace algunos años diferentes métodos de crecimiento de cristales volúmicos de elevada calidad, lo que justamente ha dado un nuevo impulso a este material para aplicaciones optoelectrónicas, convirtiéndose potencialmente en un fuerte competidor del GaN. El crecimiento de cristales de ZnO puede llevarse a cabo con diferentes técnicas: hidrotérmica<sup>24</sup>, en fase vapor<sup>25</sup> y con crecimiento de fundido<sup>26</sup>. Debido a la elevada presión de vapor del ZnO, el crecimiento de ZnO por fundido es difícil, y el crecimiento por deposición en fase de vapor es difícil de controlar. La baja sobresaturación de la solución durante la reacción hidrotérmica favorece el crecimiento de cristales, además el crecimiento hidrotérmico de los cristales de cuarzo es una técnica muy desarrollada, como ya se ha comentado, siendo su aplicación adecuada para el crecimiento de cristales individuales de ZnO de gran tamaño. Este método usa una semilla de un cristal de ZnO (suspendido por un hilo de Pt) y cadenas de ZnO sintetizadas junto con una solución acuosa de KOH (3 mol/l) y LiOH (1 mol/l) que se utilizan como mineralizadores. La semilla y el nutriente se localizan en un crisol de Pt, que se sella y se introduce en el autoclave. Posteriormente se coloca el autoclave en un horno vertical con dos zonas. El ZnO se transfiere desde el nutriente en la zona de más alta temperatura a la semilla en la zona de temperatura más baja. Después de dos semanas se llega a alcanzar un tamaño de aproximadamente 10 mm. La temperatura de crecimiento es de 300-400 °C a una presión entre 70 y 100 MPa. Se suele utilizar un contenedor interior de Pt para prevenir la incorporación de impurezas de la solución acuosa. Los cristales de ZnO están rodeados por las caras (0001), (10-11), (10-10), (10-1-1) y (000-1). Las formas de los cristales dependen del precursor, de la basicidad de la solución y de la forma de la semilla. El color del cristal no es uniforme debido a que



el crecimiento es anisotrópico. La relación de las tasas de crecimiento entre la dirección [0001] y la dirección [000-1] es típicamente de 3:1. Los cristales crecidos por este método, con un tratado de pulido posterior, exhiben propiedades ópticas muy similares a los cristales obtenidos en fase vapor, por lo que este método parece ser el más adecuado para lograr el crecimiento de cristales de ZnO, debido a la baja densidad de dislocaciones y su rentabilidad en comparación con otros métodos de crecimiento<sup>15</sup>. Sin embargo, los cristales hidrotermales incorporan inevitablemente metales alcalinos (K y Li) y pequeñas cantidades de impurezas metálicas como Al, Fe y Si (presentes en la solución), que se incorporan fácilmente a la red cristalina del ZnO. Por ello, resulta de especial interés entender el comportamiento de las impurezas en las propiedades ópticas de los cristales de ZnO<sup>27</sup>.

- **Cristales de ZnO analizados en esta tesis**

Los cristales de ZnO analizados en este trabajo fueron cristales crecidos por el método hidrotérmico procedentes de diferentes laboratorios, CrysTec, AFRL y Tokyo Denpa, lo que ha permitido comparar las propiedades de cada uno de ellos. El estudio mediante CL se ha centrado, en concreto, en analizar las propiedades de las superficies de los cristales, comparándolas con las propiedades en profundidad. Adicionalmente, y con la idea de crear defectos puntuales y ver su influencia sobre las propiedades ópticas, algunos cristales procedentes de AFRL se i) irradiaron con electrones de alta energía (1 MeV) a fluencias de  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, o ii) sufrieron indentaciones Vickers con cargas de entre 50 y 100 mN sobre la cara con terminación O a temperatura ambiente.

### **3.3 Luminiscencia del GaN y ZnO**

Tal y como se mencionó en el capítulo 2, el análisis de las propiedades de luminiscencia de los materiales semiconductores se puede realizar mediante diferentes técnicas, tales como PL, CL, EL, etc. Sin embargo, y específicamente en el caso de semiconductores de gap ancho, la excitación mediante un haz de electrones en un SEM presenta algunas ventajas frente a la excitación con luz, ya que la excitación es mucho más intensa (cada electrón de energía  $E_b$  puede generar  $\sim E_b/3E_g$  pares electrón-hueco, ecuación 2.7). De esta forma, el haz de electrones puede excitar niveles energéticos elevados, permitiendo por tanto caracterizar las emisiones en el UV características de los



semiconductores de gap ancho. Además, variando la energía del haz en la CL es posible excitar en diferentes rangos de profundidad. Si bien esta posibilidad existe también en el caso de la PL, utilizando luz con diferentes longitudes de onda, se tiene la desventaja de que el rango de penetración es muy reducido, limitando el análisis óptico cuando se requiere analizar las propiedades en volumen o cuando existen diferentes capas epitaxiales en la muestra.

Considerando una emisión típica de un láser en el UV con una longitud de onda de 325 nm (3.81 eV), la profundidad de penetración en el GaN a temperatura ambiente es de solo 90 nm y de 62 nm en el ZnO, los cuales serían las profundidades de sonda en medidas de PL. Por el contrario, variando la energía del haz de electrones en CL entre 1 y 30 kV, la profundidad de penetración en el GaN y en el ZnO varía desde unos pocos nm hasta  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ . Adicionalmente en CL, existe la posibilidad de confrontar la imagen de luminiscencia con la topografía de la muestra, lo cual es de especial interés en muestras no homogéneas. Todo ello hace que la CL sea idónea para el estudio de la luminiscencia en cristales volúmicos de ZnO y GaN.

### 3.3.1 Diagramas de bandas de energías: GaN y ZnO

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran los diagramas de bandas típicos del GaN y el ZnO respectivamente. En ambos casos, las bandas de valencia tienen una característica triple cerca del borde, con las bandas de huecos pesados (*Heavy Holes*, HH) y huecos ligeros (*Light Holes*, LH), estando la HH ligeramente por encima de la LH y teniendo menor curvatura (mayor masa efectiva), y una tercera banda spin-orbita (SO), desplazada respecto a las otras debido al acoplamiento spin-órbita y al campo cristalino.

Las medidas de luminiscencia a temperatura ambiente permiten extraer poca información sobre las propiedades luminiscentes de los materiales, debido a que a alta temperatura la agitación térmica provoca que los portadores que se encuentran en niveles cercanos a las bandas de conducción y de valencia se desplacen al borde de banda antes de recombinarse, dando como resultado una emisión muy ancha. Por ello es conveniente realizar las medidas a baja temperatura, por lo que en esta tesis se ha trabajado a 80 K, temperatura del nitrógeno líquido. Además, la eficiencia cuántica se incrementa a bajas temperaturas, por lo que la intensidad de la señal de CL mejora mucho al disminuir la

temperatura. La fig. 3.9 muestra espectros típicos de CL obtenidos en esta tesis en muestras volúmicas de GaN y ZnO a 80 K.

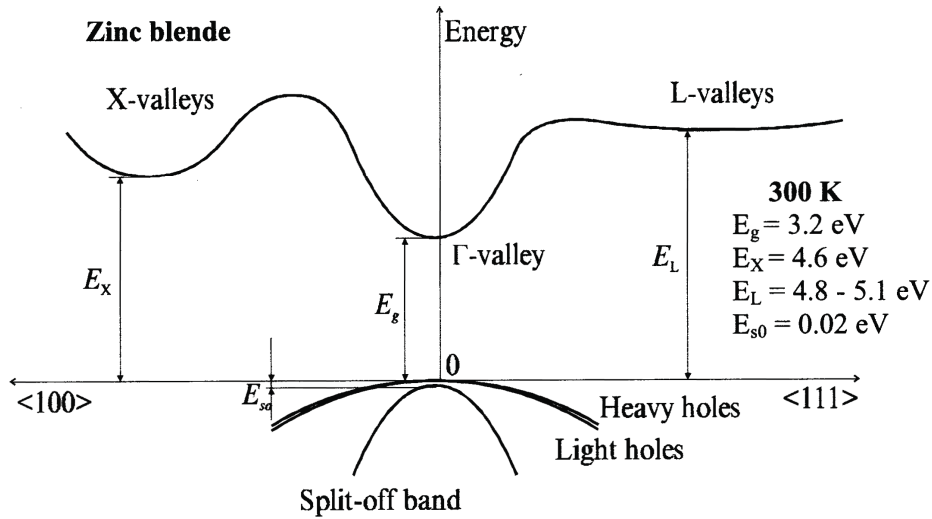


Figura 3.7 Diagrama de energías del GaN mostrando la degeneración de las bandas de valencia (huecos pesados, huecos ligeros y SO)<sup>28</sup>.

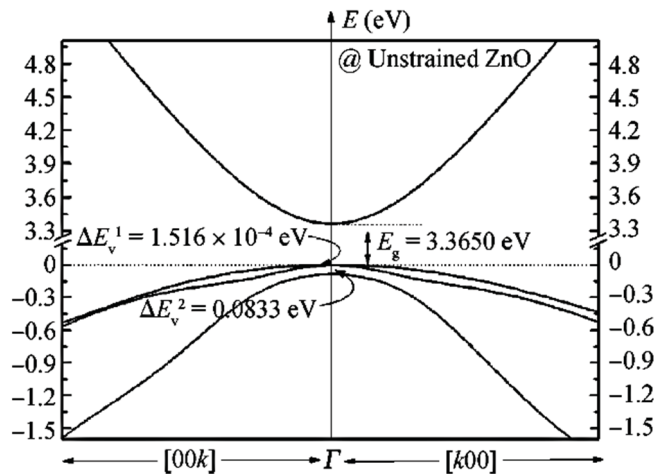


Figura 3.8 Diagrama de energías del ZnO mostrando la degeneración de la banda de valencia (huecos pesados, huecos ligeros y SO)<sup>29</sup>.

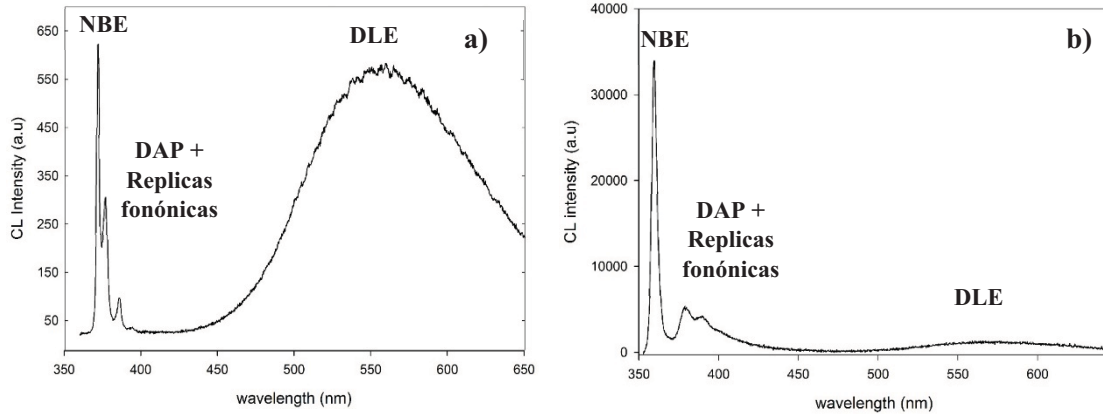


Figura 3.9. Espectros típicos de CL de a) un cristal de ZnO no dopado (25 keV, 80 K) y b) un cristal de GaN no dopado (20 keV, 80 K).

Si bien un estudio a temperaturas menores, en torno a 2 K, sería más adecuado para obtener mayor información espectral, principalmente sobre transiciones excitónicas, fig. 3.10, la dificultad para usar Helio líquido en nuestro sistema y el coste del mismo no hacen factible este tipo de medidas de forma rutinaria. Como se demuestra a través de los resultados presentados en esta tesis, la información que se obtiene a 80 K es suficiente para poder extraer importantes conclusiones sobre las propiedades luminiscentes de los materiales en estudio.

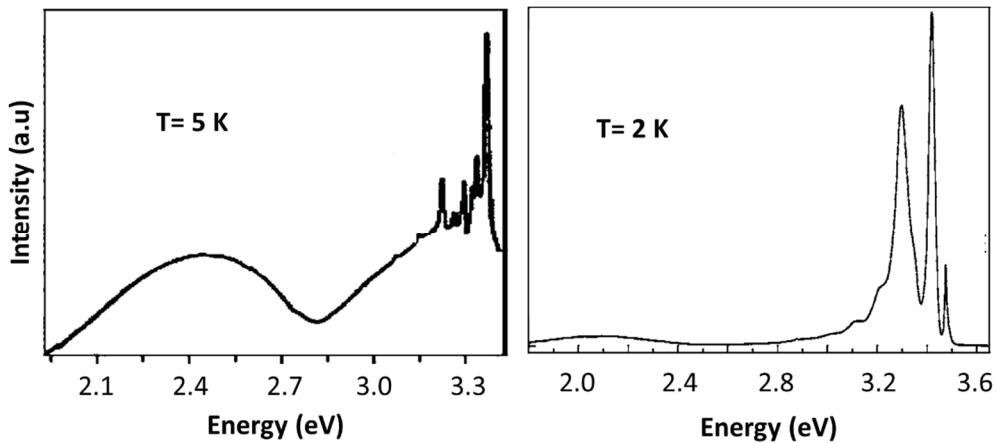


Figura 3.10. Espectros de PL a baja temperatura de muestras de ZnO (izquierda) y GaN (derecha) no dopadas<sup>29,30</sup>.

### 3.3.2 Regiones espectrales

Como puede apreciarse en la fig. 3.9 y 3.10, los espectros de luminiscencia del GaN y ZnO presentan bastantes similitudes. De hecho, en algunos casos se ha utilizado un mismo modelo para explicar una emisión específica observada en ambos materiales. El espectro de luminiscencia puede agruparse en tres regiones espectrales:

- Una primera región gobernada por las transiciones excitónicas, que se denotará por emisión de borde de banda, NBE, con rango de energías  $E > 3.33$  eV en el caso del ZnO y  $E > 3.42$  eV en el caso del GaN.
  - Una segunda región gobernada principalmente por las réplicas fonónicas de las emisiones NBE y las transiciones que envuelven donores y aceptores, en el rango  $3.33$  eV  $> E > 3$  eV para el ZnO y  $3.42 > E > 3$  eV para el GaN.
  - Una tercera región gobernada por las transiciones a/o desde niveles profundos, denominada DLE (*Deep Level Emission*), en el rango de energías  $E < 3$  eV tanto para el ZnO como el GaN.
- **Región espectral NBE**

La región espectral NBE se asocia con las transiciones (2) y (3) de la fig. 2.1, que corresponden a: i) las transiciones intrínsecas entre el borde de la banda de valencia y la de conducción y las debidas a los excitones libres, y ii) transiciones extrínsecas debidas a excitones ligados a impurezas (donoras o aceptoras). En relación con el excitón libre, a bajas temperaturas, fig. 3.10, pueden distinguirse las transiciones desde la banda de conducción a las tres bandas de valencia. Sin embargo, en las medidas de CL a 80 K no se tiene resolución espectral para distinguirlos. De hecho, tan solo en ocasiones se llega a ver un pequeño hombro a altas energías correspondiente al excitón libre. La principal emisión observada en el espectro de CL a 80 K de muestras de ZnO se sitúa a 369 nm ( $3.36$  eV)<sup>31</sup>, mientras que en el caso del GaN se sitúa a  $\sim 359$  nm ( $3.45$  eV)<sup>32</sup>, estando ambas asociadas con un excitón ligado a un donador ( $D^{\circ}X$ ). Esta banda está formada por diferentes sub-bandas asociadas a excitones ligados a diferentes impurezas, siendo las bandas principales en el caso del ZnO las denotadas por I4, I6 e I9<sup>15,33,34</sup>. La resolución espectral de la que se dispone en el laboratorio no permite separar tales emisiones, observando únicamente una banda que se denotará por BX.

- **Región espectral DAP + réplicas fonónicas**

La segunda región espectral contiene principalmente las transiciones extrínsecas debidas a niveles donores y/o aceptores superficiales, así como las réplicas fonónicas longitudinales (LO) de las emisiones NBE, espaciadas 72 meV para el ZnO y 92 meV para el GaN. Entre las primeras, se pueden tener transiciones entre la banda de conducción y niveles aceptores (e-A), entre la banda de valencia y niveles donores (D-h), así como emisiones que involucran tanto a un donador como a un aceptor superficial (DAP). Estas transiciones extrínsecas están asociadas a la presencia de impurezas o defectos, bien sean estos nativos o debidos a impurezas externas, estando también en ocasiones asociadas a defectos estructurales tales como defectos de apilamiento (*stacking faults*) u otros. Por ello, el análisis de esta región espectral es especialmente interesante para obtener información acerca de la presencia de impurezas.

En el caso de muestras volúmicas de GaN, el espectro típico de CL a 80 K presenta en esta región espectral una emisión a ~366 nm (3.39 eV), asociada con la primera réplica fonónica de la emisión BX<sup>32</sup>. En muestras de GaN dopadas con Mg aparece una emisión DAP a ~3.25-3.27 eV, seguida de réplicas fonónicas a ~3.16 y ~3.07 eV, donde el Mg<sub>Ga</sub> aparece como el principal aceptor<sup>35</sup>. Sin embargo, la introducción de Mg en cantidades elevadas puede dar lugar a la formación de diferentes complejos y la aparición de diferentes emisiones DAP<sup>36</sup>. También se ha observado en algunos casos que para altos contenidos de Mg la emisión DAP se transforma en una banda emitiendo en el azul a ~2.9-3 eV<sup>37</sup>. Esta estructura compleja de la emisión DAP para altos contenidos de Mg se ha explicado en base a fluctuaciones de la banda prohibida para altos niveles de compensación<sup>37</sup>, así como debido a la existencia de diferentes transiciones DAP, involucrando diferentes aceptores de Mg y/o diferentes niveles donores<sup>36</sup>.

En el caso del ZnO es bastante usual observar una emisión a ~374 nm (~3.31 eV), sobre la que existe sin embargo bastante controversia. En ocasiones se observa esta banda con una pequeña intensidad, pudiendo corresponder entonces a la primera réplica fonónica del excitón libre<sup>15</sup>. Algunos autores observan una banda intensa, que atribuyen a una emisión eA<sup>38</sup> o una emisión DAP<sup>38,39</sup>. En particular, algunos autores postulan que esta emisión está relacionada con la presencia de defectos de apilamiento en la estructura cristalina del material. En este sentido, cabe destacar que muchos autores observan

también una emisión similar, asociada a defectos de apilamiento, en el caso del GaN a  $\sim 3.41$  eV<sup>40,41</sup>. Es interesante notar que a elevadas temperaturas las transiciones de donores superficiales normalmente dan lugar a transiciones e-A, debido a la recombinación de electrones térmicamente liberados del donor superficial a la banda de conducción con huecos unidos al mismo aceptor, siendo la forma de esta banda muy similar a la de una transición DAP.

- **Región espectral DLE**

El espectro de luminiscencia del GaN y del ZnO presenta habitualmente una o varias emisiones en esta región espectral, que abarca prácticamente toda la zona visible, entre 400 y 700 nm ( $\sim 3$ – $1.8$  eV). Es posible distinguir cuatro bandas más o menos diferenciadas: i) banda azul, con rango de energías entre 2.6-3.0 eV, ii) banda verde, comprendida entre 2.3 y 2.6 eV, iii) banda amarilla, entre 1.9 y 2.3 eV y iv) banda roja, entre 1.6 y 1.9 eV. Se trata siempre de bandas anchas y complejas, en ocasiones solapadas, y generalmente asimétricas, por lo que resulta complejo realizar un ajuste gaussiano para obtener la deconvolución de los picos, lo que permitiría conocer con más detalle la posición exacta de los picos de las diferentes emisiones. En general existe una gran disparidad en la asignación de las diferentes emisiones, encontrando asignaciones contradictorias en muchos casos.

En el caso del ZnO, la principal emisión observada es la banda de luminiscencia verde, cuya asignación ha dado lugar a un debate muy intenso. Esta emisión se observa casi de forma general y para muestras crecidas por muy diversas técnicas. Muchos autores sugieren como posible origen las vacantes de Zn ( $V_{Zn}$ ), uno de los defectos nativos más probables en el ZnO. La pasivación de esta banda por tratamientos con plasma de hidrógeno afianza esta idea<sup>42,43,44,45,46</sup>. Sin embargo, también se ha propuesto que puedan ser las  $V_O$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  o  $Zn_i$ <sup>47,48,49,50</sup>. También se ha propuesto como origen la presencia de impurezas extrínsecas como el Cu, aunque la observación casi generalizada de la emisión verde parece que es más consistente con la presencia de defectos intrínsecos. Más recientemente, la emisión verde se ha explicado en base a más de un solo defecto profundo, apareciendo involucradas tanto las  $V_O$  como las  $V_{Zn}$ <sup>51</sup>. Aunque el origen de esta emisión es todavía una cuestión no resuelta, parece que existe cierto consenso en asignarla a un defecto superficial, habiéndose observado que en nanohilos de ZnO

recubiertos con un surfactante la emisión verde desaparece<sup>52</sup>. De hecho, se ha estimado un espesor de  $\sim 30$  nm correspondiente a la capa superficial responsable de dicha emisión<sup>53</sup>.

La banda de luminiscencia amarilla, a  $\sim 2.2$  eV, se suele apreciar en muestras de ZnO crecidas por el método de solución, atribuyéndose a defectos asociados con exceso de oxígeno ( $O_i$ ), impurezas de Li o a la presencia de grupos hidroxilos<sup>54,55</sup>. En particular, en algunas ocasiones se ha observado que esta emisión desaparece tras el recocido de las muestras, lo que se atribuye a la desorción de los grupos hidróxilo<sup>55</sup>. También se han observado en ocasiones emisiones del ZnO en el naranja, naranja-rojo o rojo, atribuidas a  $O_i$ , complejos de  $V_{Zn}$  y  $Zn_i$ , respectivamente<sup>56,57</sup>, así como emisiones en el azul y violeta, aunque sin un origen claro<sup>58</sup>.

En el caso del GaN el espectro de luminiscencia suele contener una banda amarilla a  $\sim 2.25$  eV. Esta banda, sin una estructura definida incluso a bajas temperaturas, parece estar formada por varias contribuciones. En algún caso se ha llegado a apreciar una banda amarilla estructurada debido a las réplicas fonónicas. El origen de esta emisión parece estar relacionado con un defecto nativo, asociándose por lo general a la presencia de  $V_{Ga}$ <sup>59</sup>. En ocasiones se ha observado una banda amarilla-verde en muestras de GaN de alta pureza crecidas por HVPE, que se puede deconvolucionar en una banda amarilla a  $\sim 2.22$  eV y otra banda verde a  $\sim 2.48$  eV, asociadas a complejos de  $V_{Ga}-O_N$ <sup>60</sup>. La banda roja es menos común en GaN no dopado y en algunas ocasiones aparece como un hombro de la banda amarilla. En muestras crecidas por HVPE se ha observado una banda roja en torno a 1.85 eV, mientras que en muestras de GaN no dopadas crecidas con la técnica MBE se ha observado una emisión entre 1.8 y 2 eV, no estando claro si ambas emisiones tienen el mismo origen, ni cuantas bandas relacionadas a diferentes defectos contribuyen a esta emisión ancha. Por último, mencionar que se ha observado también una banda azul en muestras de GaN no dopadas, habiendo sido atribuida a complejos relacionados con  $V_{Ga}$ , en particular  $V_{Ga}-O_N$  y  $V_{Ga}-H_N$ . Aunque suele aparecer en muestras de GaN dopadas con Si, no se incrementa con el aumento del dopado de Si. Esta banda solo se observa en muestras crecidas con las técnicas MOCVD y HVPE, no habiéndose observado en muestras crecidas por MBE, por lo que es poco probable que esté involucrado un defecto nativo, sugiriendo que pueda ser debida a contaminación con Zn, proveniente de los gases empleados en el crecimiento por MOCVD y HVPE, o de la capa *buffer*.

### 3.4 Bibliografía

- <sup>1</sup> T. Kiyoshi, Y. Akihiko, and A. Sandhu, *Wide Bandgap Semiconductors Fundamental Properties and Modern* (2007).
- <sup>2</sup> S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- <sup>3</sup> H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices* (2009).
- <sup>4</sup> T. Yao and S.-K. Hong, *Oxide and Nitride Semiconductors. Processing, Properties, and Applications* (2012).
- <sup>5</sup> S.N. Hiroaki Ohta, Steven P. Den Baars, *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials, GaN Based Optical Devices* (2005).
- <sup>6</sup> S.J. Pearton, F. Ren, A. P. Zhang, and K.P. Lee, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **30**, 55 (2000).
- <sup>7</sup> M. Asif Khan, A. Bhattarai, J.N. Kuznia, and D.T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993).
- <sup>8</sup> T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 711 (2001).
- <sup>9</sup> P. Herfurth, D. Maier, Y. Men, R. Rösch, L. Lugani, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and E. Kohn, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 074026 (2013).
- <sup>10</sup> M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 1 (2005).
- <sup>11</sup> C.J. Eiting, P. A. Grudowski, and R.D. Dupuis, *J. Electron. Mater.* **27**, 206 (1998).
- <sup>12</sup> N.A. Jayah, H. Yahaya, M.R. Mahmood, T. Terasako, K. Yasui, and A.M. Hashim, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1 (2015).
- <sup>13</sup> Q. Guo, Y. Kume, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, and A. Yoshida, *Japanese J. Appl. Physics* **44**, 8451 (2005).
- <sup>14</sup> U. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, *Proc. IEEE* **98**, 1255 (2010).
- <sup>15</sup> Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 1 (2005).
- <sup>16</sup> I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, S. Krukowski, M. Wróblewski, B. Łuczniak, and S. Porowski, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 639 (1995).
- <sup>17</sup> T. Paskova, D. A. Hanser, and K.R. Evans, *Proc. IEEE* **98**, 1324 (2010).



- <sup>18</sup> T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, and Y. Yamada, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 15 (2001).
- <sup>19</sup> H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F.J. DiSalvo, *J. Cryst. Growth* **186**, 8 (1998).
- <sup>20</sup> T. Hashimoto, F. Wu, J.S. Speck, and S. Nakamura, *Japanese J. Appl. Phys.* **46**, L889 (2007).
- <sup>21</sup> E. Richter, M. Gründer, B. Schineller, F. Brunner, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Tränkle, *Phys. Status Solidi C* **8**, 1450 (2011).
- <sup>22</sup> B. Wang, M.J. Callahan, K.D. Rakes, L.O. Bouthillette, S.Q. Wang, D.F. Bliss, and J.W. Kolis, *J. Cryst. Growth* **287**, 376 (2006).
- <sup>23</sup> R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **310**, 3911 (2008).
- <sup>24</sup> K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S49 (2005).
- <sup>25</sup> A. Bakin, A. Che Mofor, A. El-Shaer, and A. Waag, *Superlattices Microstruct.* **42**, 33 (2007).
- <sup>26</sup> K. Jacobs, D. Schulz, D. Klimm, and S. Ganschow, *Solid State Sci.* **12**, 307 (2010).
- <sup>27</sup> J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, E. Grant, K. Rakes, D. Bliss, and B. Wang, *Superlattices Microstruct.* **42**, 306 (2007).
- <sup>28</sup> M. Suzuki, and T. Uenoyama, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 6868 (1996).
- <sup>29</sup> Q. Liping, C. Changchun, Y. Yintang, Y. Xinhai, and S. Chunlei, *J. Semicond.* **35**, 7884 (2014).
- <sup>30</sup> P.P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge, and D. Hommel, *J. Appl. Phys.* **98**, (2005).
- <sup>31</sup> J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, a. Rodríguez, T. Rodríguez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Cryst. Growth* **310**, 1000 (2008).
- <sup>32</sup> M. Toth, K. Fleischer, and M.R. Phillips, *Phys. Rev. B* **59**, 1575 (2007).
- <sup>33</sup> D.C. Look, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S55 (2005).
- <sup>34</sup> M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, *Phys. Rev. B* **77**, 1 (2008).
- <sup>35</sup> S. Khromov, B. Monemar, V. Avrutin, X. Li, H. Morkoç, L. Hultman, and G. Pozina, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 1 (2012).

- <sup>36</sup> B. Monemar, P.P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, J.P. Bergman, T. Kawashima, H. Amano, I. Akasaki, T. Paskova, S. Figge, D. Hommel, and A. Usui, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 10 (2009).
- <sup>37</sup> L. Eckey, U. von Gfug, J. Holst, A. Hoffmann, A. Kaschner, H. Siegle, C. Thomsen, B. Schineller, K. Heime, M. Heuken, O. Schön, and R. Beccard, *J. Appl. Phys.* **84**, 5828 (1998).
- <sup>38</sup> B.P. Zhang, L.H. Manh, K. Wakatsuki, T. Ohnishi, M. Lippmaa, N. Usami, M. Kawasaki, and Y. Segawa, *Japanese J. Appl. Physics* **42**, 2291 (2003).
- <sup>39</sup> B. Dierre, X. Yuan, and T. Sekiguchi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 043001 (2010).
- <sup>40</sup> G. Salviati, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. Shreter, M. Guzzi, Y. V. Melnik, K. Vassilevski, V. A. Dmitriev, and H.P. Strunk, *Phys. Status Solid* **171**, 325 (1999).
- <sup>41</sup> C. Netzel, T. Wernicke, U. Zeimer, F. Brunner, M. Weyers, and M. Kneissl, *J. Cryst. Growth* **310**, 8 (2008).
- <sup>42</sup> D.C. Reynolds, D.C. Look, and B. Jogai, *J. Appl. Phys.* **89**, 6189 (2001).
- <sup>43</sup> H. Chen, S. Gu, K. Tang, S. Zhu, Z. Zhu, J. Ye, R. Zhang, and Y. Zheng, *J. Lumin.* **131**, 1189 (2011).
- <sup>44</sup> A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 1 (2007).
- <sup>45</sup> C.G. Van De Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- <sup>46</sup> M. Çakmak, E. Mete, and Ş. Ellialtıođlu, *Surf. Sci.* **601**, 3711 (2007).
- <sup>47</sup> B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- <sup>48</sup> A.B. Djurić, A.M.C. Ng, and X.Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191 (2010).
- <sup>49</sup> K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J. A Voigt, and B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- <sup>50</sup> J.L.M. Leah Bergman, *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials* (2012).
- <sup>51</sup> P. Klason, T. Moe Børseth, Q.X. Zhao, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P.J. Bergman, and M. Willander, *Solid State Commun.* **145**, 321 (2008).
- <sup>52</sup> A.B. Djurišić, W.C.H. Choy, V.A.L. Roy, Y.H. Leung, C.Y. Kwong, K.W. Cheah, T.K.G. Rao, W.K. Chan, H.F. Lui, and C. Surya, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 856 (2004).
- <sup>53</sup> I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B* **69**, 1 (2004).

- <sup>54</sup> D. Li, Y.H. Leung, A. B. Djurišić, Z.T. Liu, M.H. Xie, S.L. Shi, S.J. Xu, and W.K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1601 (2004).
- <sup>55</sup> K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, a B. Djurisić, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, and W.K. Ge, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20865 (2006).
- <sup>56</sup> M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Japanese J. Appl. Phys.* **42**, 481 (2003).
- <sup>57</sup> A. B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok, and D.L. Phillips, *Nanotechnology* **18**, 1 (2007).
- <sup>58</sup> A.B. Djurišić and Y.H. Leung, *Small* **2**, 944 (2006).
- <sup>59</sup> D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Van Nostrand, R. Jones, and J. Jenny, *Solid State Commun.* **106**, 701 (1998).
- <sup>60</sup> M. A. Reshchikov, H. Morkoç, S.S. Park, and K.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3041 (2001).
- <sup>61</sup> O. Martínez, M. Avella, J. Jiménez, B. Gérard, R. Cuscó, and L. Artús, *J. Appl. Phys.* **96**, 3639 (2004).

### **3.5 Resultados**

Cathodoluminescence study of ammonothermal GaN Crystals, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, B. Wang, S. Swider, M. Suscavage and D. Bliss, *Materials Science Forum* 725, 63 (2012).

High resolution X-ray diffraction, X-ray multiple diffraction and cathodoluminescence as combined tools for the characterization of substrates for epitaxy: the ZnO case, M.C. Martínez-Tomás, V. Hortelano, J. Jiménez, B. Wang, V. Muñoz-Sanjósé, *Cryst. Eng. Comm.* 15, 3951-3958 (2013).

Cathodoluminescence study of e-irradiated and plastically deformed ZnO crystals, M. Avella, V. Hortelano, O. Martínez, J. Mass, J. Jiménez, B. Wang, P. Drevinsky, and D. Bliss, *Phys. Status Solidi C* 9, 1580 (2012).

## Cathodoluminescence Study of Ammonothermal GaN Crystals

V. Hortelano<sup>1</sup>, O. Martínez<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>1a</sup>, B. Wang<sup>2</sup>, S. Swider<sup>3</sup>,  
M. Suscavage<sup>4</sup> and D. Bliss<sup>4</sup>

<sup>1</sup> GdS Optronlab, Ed. I+D, Paseo de Belén 1, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup>Solid State Scientific Corporation, 27-2 Wright Road, Hollis, NH 03049, USA

<sup>3</sup>CapeSym, Inc. 6 Huron Drive, Natick, MA 01760, USA

<sup>4</sup>Sensors Directorate, Air Force Research Laboratory, Hanscom AFB, MA 01731, USA

<sup>a</sup>email : jimenez@fmc.uva.es

**Keywords:** Ammonothermal GaN, Cathodoluminescence, Crystal defects

**Abstract.** GaN crystals grown in supercritical ammonia by the ammonothermal method were studied by cathodoluminescence (CL), both in image and spectrally resolved modes. The main extended defects and the incorporation of point defects and impurities in different growth sectors were revealed. The influence of the seeds, the role of the growth planes and the changes in the crystal quality during the growth run are discussed.

### Introduction

Wide band gap semiconductors, such as GaN, present a big potential as optoelectronic and microelectronic materials. Currently available GaN based devices are fabricated on epitaxial layers grown on foreign substrates, with the result of very large extended defect concentrations (typically  $>10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), which limit the performance and life of the devices, especially for high power operation. Significant material improvements are necessary for the future commercialization of the next generation of light emitting diodes (LEDs), blue laser diodes (LDs) and high power electronics. A forward step for the improvement of GaN material is the fabrication of GaN substrates suitable for homoepitaxy. A huge research effort has been devoted to the growth of bulk GaN crystals in the last years [1-4]. Among them, the ammonothermal growth (solvothetical process using supercritical ammonia as a solvent) appears as the most promising method for growing crystals with size and crystalline quality suitable for high quality homoepitaxy [2-4]. The advantage of this method lies in the low growth temperature ( $\sim 550\text{-}600^\circ\text{C}$ ), and relative low pressure ( $\sim 100\text{-}500 \text{ MPa}$ ). Free standing lattice matched GaN substrates shall permit significant upgrading of the GaN based devices by the improvement of the internal quantum efficiency because of the suppression of crystal defects. The growth of GaN in supercritical ammonia has been demonstrated [5]; however, the growth of large high quality GaN is still challenging. State of the art ammonothermal GaN crystals present numerous macrodefects, e.g. parallel growth, twins, and crevices [5]. Normally these defects propagate along the growth direction (c axis) and present different signatures for  $c^-$  face (N-terminated) and  $c^+$  face (Ga terminated). The role of the seeds seems to be crucial for the quality of the crystals. Also, the control of the impurities appears to be a major problem for the fabrication of crystals with the required quality for homoepitaxial growth. The presence of the defects directly affects the luminescence emission, which is quenched around the defects, and displays specific signatures associated with the unequal incorporation of impurities and point defects. Therefore, cathodoluminescence (CL) constitutes a powerful technique for the analysis of the quality of GaN crystals, since it permits the visualization of the macro-defects, and gives information about the incorporation of impurities and point defects under the spectrally resolved mode.

### Experimental and samples

Ammonothermal GaN crystals were grown from alkaline solutions (2-6 M  $\text{KNH}_2$  and  $\text{NaNH}_2$ ) at temperatures in the  $550\text{-}600^\circ\text{C}$  range in high pressure autoclaves and supercritical ammonia. Either thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) or ammonothermal seeds, cut from ammonothermal crystals were used. The results presented here concern the HVPE seeds. Wafers were cross-sectioned

on (11-20) planes to investigate the properties of different growth sectors, Fig.1. The exposed plane (11-20) permits the study of the different growth sectors, in which different defect formation and impurity incorporation take place. Two samples, A and B, are studied, sample B had superior quality. The characterization was carried out by CL in both panchromatic and spectrally resolved modes, using a Gatan CL system (XiCLone) attached to a LEO 1530 field emission scanning electron microscopy (FESEM). The measurements were carried out at liquid nitrogen temperature, at 15 keV electron energy. The detection is done with either a photomultiplier (PM) for panchromatic CL images acquisition, or a CCD for spectrally resolved CL measurements.

### Results and discussion

Inspection of the crystals via stereoscopic images revealed macrodefects such as columnar growth and cracks in the seed, Fig.1 (crystal A). The seed is the bright rectangle located in the center of the photo. Cracks in the seed are likely due to stress accumulated in island coalescence (columnar growth), particularly on the  $c^+$  face. An area of  $m$ -plane (lateral) growth is also visible in the stereoscopic image.

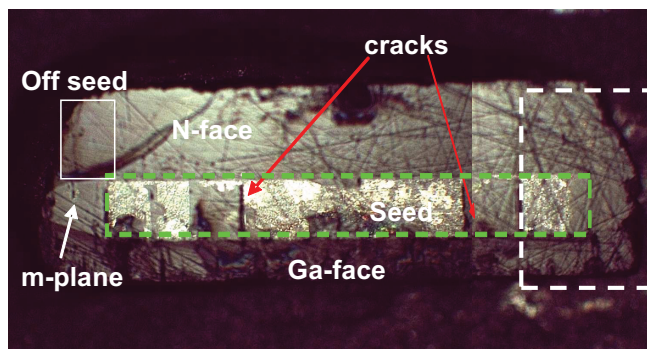


Fig.1. Stereoscopic image of the (11-20) plane of an ammonothermal GaN crystal (sample A), showing the main growth sectors.

Panchromatic CL reveals contrast between defect-rich and defect-free areas, as well as macrodefects such as low-angle grain boundaries. Luminescence efficiency depends on the presence of crystal defects, and the concentration of impurities and point defects. Spectrally-resolved CL permits to observe emissions associated with specific point defects or dopants, such as carbon. Defects that behave as traps will not present luminescence, being in competition with radiative transitions, which determines the contrast of the CL images. In seeded, volumetric growth, the type of defects created will depend on the growth direction, growth temperature, and the presence of impurities in the solvent. Defects have also been associated with the quality of the seeds; it was claimed that they can be traced back to the seed. Normally they propagate along the  $c$  axis, and present different signatures for  $c^-$  face (N-terminated) and  $c^+$  face (Ga terminated) [5, 6].

A panchromatic CL image of the crystal of Fig. 1 is shown in Fig.2a. One observes the  $c^+$  and  $m$ -sectors free of extended defects, accounting for a good crystalline quality with low concentration of extended defects. However, large dark contrasted defects appear in the  $c^-$  zone; note that they are not observed in the off-seed side, which suggests that the seed plays a relevant role in the formation of those extended defects, characterized by a high non-radiative recombination activity. Despite these extended defects, the high quality parts of the crystals did not show the typical grain-like dark/bright contrast observed in the CL images of epitaxial layers [7]. This uniformity points to good crystalline quality of parts of the ammonothermal crystals, without extended defects, such as clusters of dislocations, or inversion domains. This is also confirmed by X-ray rocking curves, which for the best crystals give full width at half maximum (FWHM) of 90-100 arcsec.

In spite of their promise, one of the problems concerning the ammonothermal crystals is the presence of impurities, and how are they incorporated to the different growth sectors. Local CL spectra are shown in Fig. 2b. The seed presents a well resolved near-band-edge (NBE) spectrum, with very low deep level related emission; however, the emission was not intense, probably because of the large



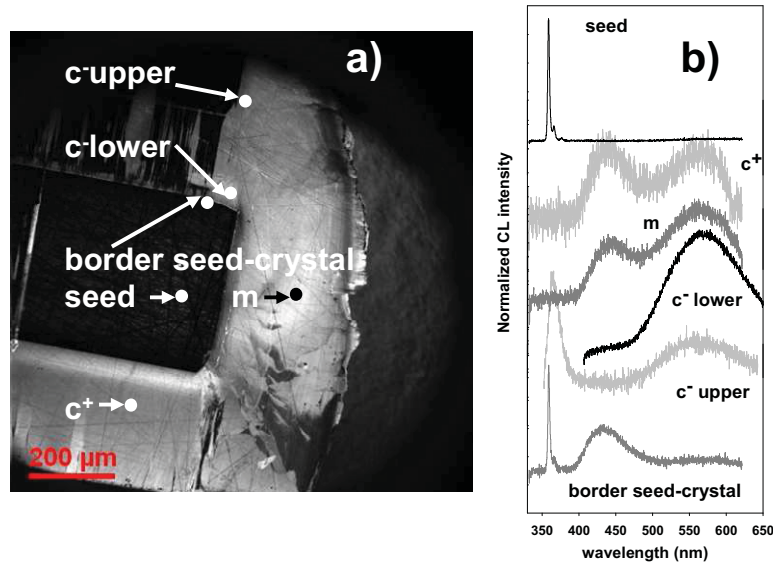


Fig.2. a) Panchromatic CL image of the white (dashed line) squared region of Fig.1, showing different growth sectors (crystal A), b) CL spectra at different zones.

concentration of dislocations. Peaks at 358.9 nm (FWHM= 2.7 nm), 366.3 nm (FWHM= 2.7 nm) and 376.6 nm (FWHM 2.3 nm) are observed, accounting for high crystal quality. The  $c^-$  sector is dominated by a broad yellow band (564.2 nm, FWHM=129.6 nm), with full absence of NBE. Far from the seed, the spectrum of the  $c^-$  sector shows NBE emission and the visible band; which suggests a reduction in the defect/impurity composition along the growth run, with lowest impurity concentrations in top of the crystal. Spectra in the  $c^+$  and m-plane sectors show the blue band (BL) and the yellow band (YL), without NBE emission. The spectrum at the border between the seed and the ammonothermal crystal shows the excitonic emission, but also a well marked BL, evidencing that the initial stages of ammonothermal growth incorporates the impurities, giving the BL emission.

The seed can be dissolved during the early stages of the ammonothermal growth; in Fig.3a one can observe in the panchromatic image of another sample (crystal B) the irregular interface between the seed and the ammonocrystal; the encircled zone in the c- side, Fig. 3a, shows something similar to an intrusion of the crystal inside the seed, which is probably the consequence of a partial dissolving of the seed in that zone. Coincidentally, the ammonocrystal grows vicinally on this zone presenting dark-contrasted defects that extend around 200  $\mu\text{m}$  in height before restoring the uniform growth observed on other parts of the seed. The  $c^+$  side shows a tight array of parallel lines that extend 100  $\mu\text{m}$  (encircled zone in the  $c^+$  side, Fig.3a), which can be associated with the typical columnar growth observed on the  $c^+$  face [8].

The CL spectrum exhibits changes along the growth axis which accounts for the improvement of the crystal quality, not only from the structural point of view, but also by the changes in the incorporation of point defects along the growth progression. Close inspection of how the CL spectra changes over the course of the crystal growth was accomplished by taking spectra every 50  $\mu\text{m}$  along the  $c^-$  axis, from the top surface, down to the seed. Three of these spectra are shown in Fig.3c. One can see that the spectra close to the seed are dominated by deep level luminescence emissions, BL and a contribution of YL, without NBE emission; note that the deep level (BL and YL) luminescence emission is very low in the seed, which suggests that the defects and impurities responsible for these emissions are generated solely by the ammonothermal growth. The NBE emission, including excitonic and shallow donor-shallow acceptor (SD-SA) transitions, starts to be observed at  $\approx 200 \mu\text{m}$  away the seed; the BL emission is present all along the crystal, while the YL is enhanced with respect to the BL in the regions with extended defects. The emission intensity also increases along the growth axis, due to a decrease in the concentration of the non radiative recombination centers.

The BL peak has been related to different impurities: Mg, C, Zn. SIMS measurements determined the presence of a non negligible concentration of C ( $>10^{17} \text{ cm}^{-3}$  depending on crystal zones)[4]; therefore, one can tentatively relate the BL band to the incorporation of C during the crystal growth, it can arise from the reaction between the autoclave walls and the alkaline solution. One also observes that the SD-SA related bands (zero phonon line at 3.24 eV) are not observed in the regions close to the seed, but appear and are better defined away the seed. The SD-SA bands are usually related to oxygen [9]; which was detected in high concentration ( $>10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), probably it incorporates during the charge loading operations, also the nutrients can contain residual O. The absence of these bands close to the seed and in the low emission zones can be interpreted in terms of the formation, under local stresses, of complexes like  $V_{\text{Ga}}\text{-O}_N$ , which are non-radiative recombination centers [10].

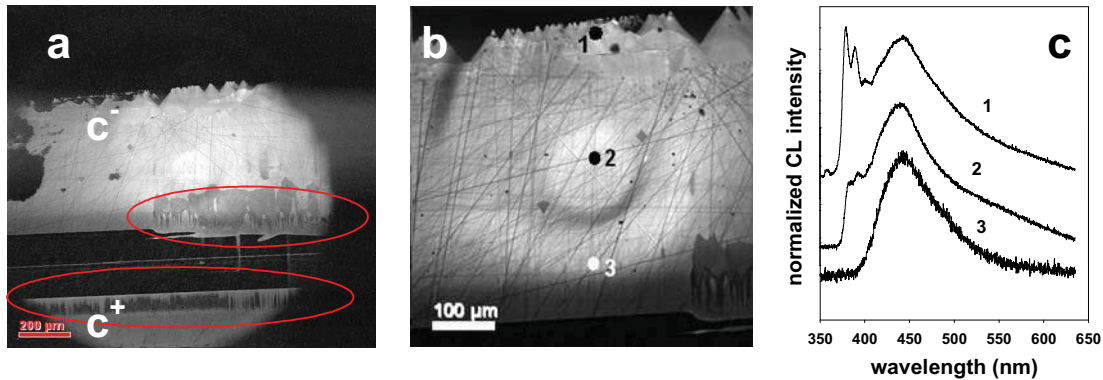


Figure 3. a) Panchromatic CL image of crystal B showing typical defects in  $c^-$  (top) and  $c^+$  (bottom) crystal sectors, b) panchromatic CL image indicating the points the spectra were acquired, c) CL spectra taken at points labelled #1, 2 and 3 of Fig.2b

### Summary

Ammonothermal GaN crystals present zones with very low dislocation densities as compared to epitaxial layers. Extended defects generated at the seed/growth interface are present. The crystalline quality increases during the growth run. In spite of the better crystalline quality, a high amount of impurities, mainly Oxygen and Carbon are incorporated.

**Acknowledgments.** The Spanish group was funded by European Office for Aerospace Research and Development (EOARD) (Grant FA-8655-10-1-3101).

### References

- [1] A. Denis, G. Goglio, G. Demazeau, Mater. Sci. Eng. R 50 (2006) 167-194.
- [2] T. Fukuda, D. Ehrentraut, J. Cryst. Growth 305 (2007) 304-310.
- [3] R. Dwilinski, R. Dordzinski, J. Garczynski, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3015-3018.
- [4] D. Bliss, B. Wang, M. Suscavage, R. Lancto, S. Swider, W. Eikenberry, C. Lynch, J. Cryst. Growth 312 (2010) 1069-1073.
- [5] B. Wang, M. Suscavage, D. Bliss, J. Jimenez, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2507-2513.
- [6] B. Wang, D. Bliss, M. Suscavage, S. Swider, R. Lancto, C. Lynch, D. Weyburne, T. Li, F.A. Ponce, J. Cryst. Growth 318 (2011) 1030-1033.
- [7] M. Avella, E. de la Puente, J. Jiménez, L. Polenta, A. Castaldini, A. Cavallini, J. Cryst. Growth 210 (2000) 220-225.
- [8] B. Wang, M.J. Callahan, K.D. Rakes, L.O. Bouthillette, S.Q. Wang, D. Bliss, J.W. Kolis, J. Cryst. Growth 287 (2006) 376-380.
- [9] B. Monemar, P.P. Paskov, F. Tuomisto, K. Saarinen, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, S. Kimma, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 831, E5.10 (2005).
- [10] G. Salviati, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. Schreter, M. Guzzi, Y.V. Melnik, K. Vassilevski, V.A. Dimitrev, H.P. Strunk, Phys. St. Sol. (a) 171 (1999) 325-339.



## High resolution X-ray diffraction, X-ray multiple diffraction and cathodoluminescence as combined tools for the characterization of substrates for epitaxy: the ZnO case

Cite this: *CrystEngComm*, 2013, 15, 3951

M. C. Martínez-Tomás,<sup>\*a</sup> V. Hortelano,<sup>b</sup> J. Jiménez,<sup>b</sup> B. Wang<sup>c</sup> and V. Muñoz-Sanjosé<sup>a</sup>

The goal of this work is to show the capability of X-ray multiple diffraction (XRMD) to be used in combination with high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and cathodoluminescence (CL) as an easy and simple methodology to determine structural and surface defect-related characteristics of samples that could be used as substrates for epitaxial growth. For this study ZnO {0001}-oriented samples have been used in view of their use as substrates for homoepitaxy. The miscut and bending of the samples have been analyzed by measuring the position of the X-ray diffraction peaks. The presence of multiple crystallographic domains and their characteristics have been studied by HRXRD (from the allowed (0002) reflection) and XRMD (from the forbidden (0001) and (0003) reflections) through Renninger scans and omega-scans. Cathodoluminescence adds to the previous structural characterization the possibility of obtaining significant information on surface and bulk defect-related optical properties by means of probe depth modulation. Thus, the combined methodology using HRXRD, XRMD and CL shows its ability to assess the structural and surface defect-related properties of substrates, allowing an easy detection of subtle structural and surface defects that can affect the ulterior use of these substrates in epitaxial growth.

Received 21st December 2012,  
Accepted 12th March 2013

DOI: 10.1039/c3ce27077g

[www.rsc.org/crystengcomm](http://www.rsc.org/crystengcomm)

### Introduction

Zinc oxide is a direct, wide band-gap semiconductor material with many promising properties for blue/UV optoelectronics, transparent electronics, spintronic devices and sensor applications.<sup>1</sup> High quality ZnO epilayers are expected to boost the progress of commercial ZnO-based devices. However, when ZnO layers are heteroepitaxially grown, the performance of the layer can be reduced due to dislocation and strain effects. These defects generally result from inherent problems related to both the large lattice mismatch and thermal expansion differences in the layer and the substrate.<sup>2</sup>

Thus, homoepitaxy on ZnO substrates constitutes a promising route to achieve high quality ZnO epitaxial layers for improving optical, structural and electrical properties, and thereafter, to produce better devices.

ZnO substrates are mostly fabricated by vapour phase transport or hydrothermal growth.<sup>1</sup> Different studies on ZnO substrates have shown that the main defects they present are a consequence of surface damage and the existence of multiple

crystallographic domains.<sup>3–5</sup> Surface imperfections in substrates are mainly produced by miscut and surface roughness, being induced by cleaving, polishing and surface treatments (chemical, mechanical, thermal...). The existence of multiple crystallographic domains, as well as other kinds of volume defects and bending, are generally created by the growth process itself, during which dislocations and grain boundaries are generated.<sup>6,7</sup> All these imperfections will create different crystallographic domains and nucleation sites, which negatively affect the films grown on those surfaces. The structural characterization is usually made by means of high resolution X-ray diffraction. Regarding surface properties, cathodoluminescence studies have shown their usefulness for this purpose.<sup>8,9</sup>

X-ray diffraction (XRD) is a non-destructive technique used to find structural parameters and defects in crystalline materials. In oriented samples, high resolution (HR) conditions have to be used in order to have a parallel and monochromatic beam providing the required precision and accuracy. For these types of samples, measurements by HRXRD are made through the determination of the broadening and position of peaks. Related with broadening, one of the more notable imperfections producing enlargement of the diffraction peaks in ZnO bulk crystals is the multiplicity of crystallographic domains. This type of defect is usually

<sup>a</sup>Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universitat de Valencia, C/ Dr. Moliner 50, Burjassot, Valencia 46100, Spain. E-mail: Carmen.Martinez-tomas@uv.es; Fax: +34 963543146; Tel: +34 963544754

<sup>b</sup>GdS Optronlab, Física de la Materia Condensada, ed. I+d, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>c</sup>Solid State Scientific Corp., 27-2 Wright Rd., Hollis, NH 03049, USA

characterized in terms of a mosaic model with parameters as the size of domains in two directions (parallel and normal to the surface), deformation of blocks, block rotation around an axis parallel to the surface (tilting) and normal to the surface (twisting). Other defects such as miscut and bending can be detected by the tracing of the peak position throughout the sample. Manufactured substrates cut from an ingot generally present an angle between the surface and the corresponding atomic plane which is referred to as miscut. It produces a vicinal surface with terraces, creating a step pattern, thereby roughening the surface. In addition to miscut, the atomic planes and indeed the sample itself can be curved,<sup>6</sup> the radius of curvature being determined from the study of the diffraction peak as a function of its position across the sample surface. Bending introduces stress; therefore, the films and layers grown on these substrates will be strained.

In order to analyze these structural defects by HRXRD, different geometries must be used to measure the needed scans. Measurements on a symmetrical reflection as a function of the azimuthal angle and the two directions on the surface of the substrate will inform us about the substrate miscut and bending. However, to obtain information about the crystallographic domains, measurements of the position and broadening of scan peaks in different configurations have to be performed. This type of characterization requires the use of a combination of symmetric, asymmetric and oblique Bragg reflections, even the use of a triple-axis configuration. When passing from one to other configuration a readjustment of the sample is needed, which constitutes a cumbersome and a time consuming procedure. An interesting alternative is found in X-ray multiple diffraction (XRMD).<sup>10</sup>

X-ray multiple diffraction (XRMD) arises when two or more sets of planes in the crystal simultaneously satisfy Bragg's law for a single wavelength. A particular selection of these effects can be observed when a single crystal is set up in a diffractometer for a forbidden or quasi-forbidden reflection and then rotated around the axis perpendicular to the diffracting planes. The key point of this scan (Renninger scan<sup>11–13</sup>) is that peaks result from a multi-beam diffraction, inherently containing reflections in various geometries and bearing information about the broadening in various directions.<sup>14,15</sup> In addition, the diffractometer can remain in the double-axis configuration. Thus a Renninger scan provides information related to structural characteristics of crystals in different directions while using a simple configuration not involving the usual changes in the HRXRD measurements.

Luminescence spectroscopy is a powerful technique to study the presence of defects. High-quality substrates will deliver strong excitonic luminescence emission; however the presence of defects will provide additional recombination paths to the e–h pairs, with the concomitant reduction of the excitonic luminescence efficiency. Cathodoluminescence (CL) adds to the luminescence spectroscopy the capacity of probe depth modulation by varying the electron energy of the excitation beam<sup>8,9</sup> and so obtaining important information on surface and bulk defect-related optical properties.

As discussed before, information about the surface and bulk properties is necessary to assess the use of the sample as a substrate. Cathodoluminescence and X-ray diffraction thus appear as complementary techniques that can provide significant information on both the surface and bulk defect characteristics. In this work we present the potential of a combined methodology making use of HRXRD, XRMD and CL to study samples to be used as potential substrates. Our study has focused on ZnO substrates from different suppliers, grown by the hydrothermal method. HRXRD has been useful to determine defect concentration in the bulk and macroscopic imperfections in the crystal, as miscut, bending and the presence of crystallographic domains. XRMD has supplied valuable information related to some of these characteristics by means of a single scan. This method has proven to be an easy way to compare and assess the crystalline quality of the different substrates. Finally, CL has provided information about surface damage by analyzing electronic bands sensitive to the presence of defects at the surface and the internal quantum efficiency.

It has to be noted that although the suggested methodology has been applied to the analysis of ZnO substrates, it is general and can be used to the study and characterization of other types of substrates and samples.

## Experimental

Samples grown by the hydrothermal method at different laboratories were randomly chosen with no particular criteria.

The sample A was an epi-ready substrate from CrysTec,<sup>16</sup> the sample labelled B was grown at the US Air Force Research Laboratory (AFRL)<sup>17</sup> and polished by Novasic.<sup>18</sup> The sample C was again an epi-ready substrate from Tokyo Denpa.<sup>19</sup> All of them had a (0001) orientation (*c*-plane) and two edges parallel to some of the {10-10} planes (inset of Fig. 1a). Details on the growth process and on preparation for CL characterization (samples B and C) can be found in ref. 8.

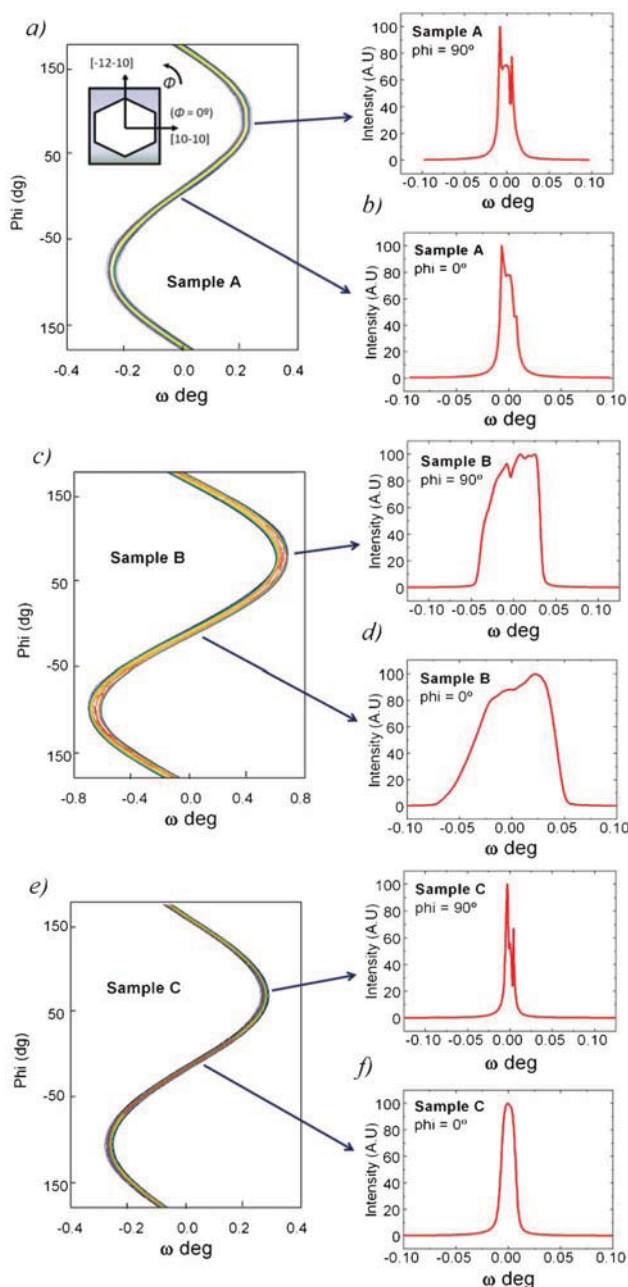
HRXRD and XRMD measurements were made using a PANalytical X'Pert MRD four-circle diffractometer with a beam of Cu K $\alpha$  radiation. The optics for the incident beam had a 4-bounce hybrid monochromator, which ensured a Cu K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) output collimated beam to be about 18 arc seconds in the plane of scattering. Measurements were made in a double-axis configuration, except when indicated.

CL measurements were carried out with a Mono CL2 system (Gatan, UK) attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM) (Carl Zeiss LEO 1530), at 80 K, using a multichannel CCD detector.

## Results and discussion

### Domain number and angular distribution by HRXRD

As already mentioned, one of the most notable imperfections of ZnO substrates is the multiplicity of domains. This has been



**Fig. 1** Inset: in-plane orientation of substrates with respect to the edges; (a) (c) (e) omega-phi maps at the ZnO(0002) reflection for each substrate; (b) (d) (f) extracted omega-scans at the phi angles corresponding to the minimum and maximum spread of domains.

also reported on MgO substrates,<sup>6</sup> and this structural defect represents a serious obstacle for the potential application of those substrates for homoepitaxial growth.

In order to determine the presence of different domains, omega-phi two axes scans of reflection ZnO(0002) were recorded. In this type of measurement a series of omega scans are taken at different positions of the azimuthal angle phi, keeping the 2theta angle constant. The result is a two-dimensional intensity level contour map with omega as abscissa and phi as ordinate (Fig. 1).

The map presents a long, winding, curved streak where the peaks within the streak correspond to different domains. As samples were cut with two edges parallel to the {10-10} planes, the value phi = 0° was chosen at the direction perpendicular to one of these edges, namely [10-10] (inset of Fig. 1a). The analysis of the peaks as a function of phi gives the spread of separated domains. Omega scans were extracted for these phi values (Fig. 1) and the profile analyzed, determining the number of peaks and, consequently, the number of different domains.

The mean full width at half maximum (FWHM) of the peaks for individual domains can be calculated from the FWHM of the whole peak. The number and distribution of the domains are important with regards to the crystal quality; the results are summarized in Table 1. As the domain size is related to the peak intensity, the contribution of a domain can be understood as its intensity relative to the highest peak intensity, which corresponds to the most abundant domain. It can be observed that the occurrence of domains depends on phi and the contribution of each particular domain may be inferred by its peak intensity shown in Fig. 1. The separation in omega provides the values for the minimum and maximum spread of peaks. The sample quality can be established in terms of the number of domains and their angular distribution.

In the oscillating curve of Fig. 1, the amplitude in omega gives an approximate value of the miscut (for more exact values see next section).

#### Miscut and radius of curvature by HRXRD

The measurement of miscut and curvature could be made in spite of the different domains present. The predominant domain was identified from the omega-phi maps, *i.e.* the domain with the strongest intensity. It was followed over the azimuthal angle (for the miscut) and over positional changes in the X and Y spatial coordinates (for the curvature radius).<sup>20</sup>

In order to obtain the miscut angle, the omega values of the predominant domain were plotted as a function of the azimuthal angle. The experimental data were fitted by a simple sine function, which provides the miscut from the amplitude of this function (Table 2). The effect of the miscut on the creation of surface terraces is direction dependent. Analyzing the points where the sine curve crossed the mean value of omega, it was found that in all samples, the phi angles for which the deviation is zero was near the value phi = 0°. This means that the steps are roughly parallel to the [11-20] direction.

To determine the bending of the sample, after the identification of the predominant domain, omega-scans were recorded for different positions. Plots of omega changes from the ZnO(0002) reflection as a function of the X and Y directions were obtained for all samples (not shown). The values of the radii of curvature (Table 2) were determined from the slope of the plots. The existence of two different radii of curvature for X and Y directions indicates that bending is not spherical. A positive slope implies that the substrate is bent into a concave shape on the surface where the X-ray is incident.

These values are high for sample C, thus indicating its low bending, while mean values are found for sample A. The low

**Table 1** FWHM of peaks from omega-scans measured by HR-XRD and calculated dislocation concentrations of type screw ( $D_{Bs}$ ) and edge ( $D_{Be}$ ) in ZnO substrates from different suppliers

Sample/azimuthal angle	FWHM(0002) (°)	Number of peaks in the profile	Mean FWHM of individual peaks (°)	$D_{Bs}$ (cm <sup>-2</sup> )	FWHM(10-10) (°)	$D_{Be}$ (cm <sup>-2</sup> )
A Phi = 0°	0.0160	3	0.005	6.5–9.3 × 10 <sup>5</sup>	0.0076	3.83 × 10 <sup>6</sup>
A Phi = 90°	0.0179	3	0.006			
B Phi = 0°	0.0794	2	0.040	0.6–4.1 × 10 <sup>7</sup>	0.0069	3.16 × 10 <sup>6</sup>
B Phi = 90°	0.0661	4	0.016			
C Phi = 0°	0.0144	1	0.014	0.9–5.1 × 10 <sup>6</sup>	0.0060	2.39 × 10 <sup>6</sup>
C Phi = 90°	0.0191	3	0.006			

values of both radii of curvature for sample B indicate a high bending and a high level of stress.

### Defect concentration by HRXRD

Dealing with layers and films, when the effects of various broadening factors on omega scans can be separated, quantitative information of the dislocation densities can be extracted from tilt and twist in the frame of the mosaic model. For highly defective films the dislocation density is proportional to the FWHM of omega scans ( $\beta$ ).<sup>21</sup>

For substrates with several domains, a similar treatment can be made if domain boundaries are considered equivalent to the block boundaries of the mosaic model and if the defect content is considered to be very low. Then, expressions corresponding to low defective films can be considered as given in ref. 21 for a random distribution of defects at the grain boundaries:

$$D_B = \frac{\beta^2}{2\pi \ln 2b^2} \quad (1)$$

where  $\beta$  is the peak broadening (FWHM) and  $b$  is the length of the Burgers vector of the dislocation. It has to be noted that the dislocation density in this case is proportional to  $\beta^2$ . This equation has been used to calculate the densities of the more usual threading dislocations in ZnO films: screw ( $D_{Bs}$ ) and edge ( $D_{Be}$ ) type.

Table 1 shows the calculated values. For each type of dislocation, different reflections have been considered, namely the ZnO(0002) reflection for the screw type dislocation ( $\beta_s = \beta(0002)$ ,  $b_s = \langle 0001 \rangle$ ) and the ZnO(11-20) reflection for the edge type dislocation ( $\beta_e = \beta(11-20)$ ,  $b_e = 1/3 \langle 11-20 \rangle$ ). It must be pointed out that the density of edge type dislocation is always higher than that of screw type for any domain.

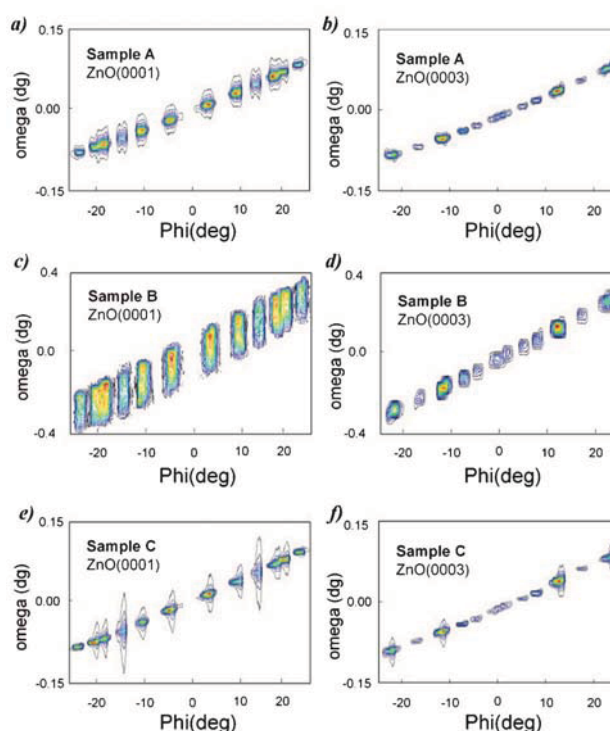
**Table 2** Miscut and radii of curvature in ZnO substrates from different suppliers

Samples	Miscut (°)	R curv (X) (m)	R curv (Y) (m)
A	0.22	−110	−40
B	0.68	1.6	2.4
C	0.28	327	170

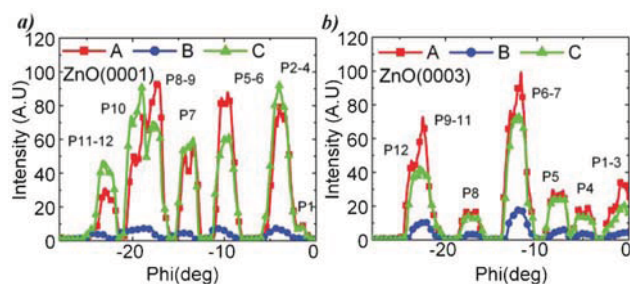
### Simultaneous determination of multiple domains and misorientation by XRMD

The determination of the mosaic characteristics, *e.g.* the block size, block deformation and rotation, is usually made by HRXRD using a combination of symmetric, asymmetric and oblique Bragg reflections in a triple-axis configuration.<sup>21</sup> Nevertheless XRMD can offer not only similar structural characterization without changing the diffractometer configuration, but also gives additional information by means of a double-axis configuration without time consuming re-adjustments of the samples.

Measurements by the X-ray multiple diffraction technique were carried out using the ZnO(0001) and ZnO(0003) forbidden reflections. For the measurements of the Renninger scans the detector was set at the Bragg position of the selected reflections and the sample rotated azimuthally around the

**Fig. 2** (a) (c) (e) Phi–omega maps at the ZnO(0001) forbidden reflection for each sample; (b) (d) (f) at the ZnO(0003) forbidden reflection for each sample.





**Fig. 3** Phi scans obtained by projection of maps of Fig. 2 on the phi axis at the (a) ZnO(0001) forbidden reflection; (b) ZnO(0003) forbidden reflection.

surface normal. As stated above, the position  $\phi = 0^\circ$  was taken at the (10-10) azimuth (inset of Fig. 1a). The scan is symmetric around this value, with an asymmetric region which extends over  $30^\circ$ , therefore, only the interval  $[-30^\circ, 30^\circ]$  has been analyzed.

In layers and films this scan is easily obtained for this interval. However, when dealing with good structural samples with very low FWHM only few peaks could be observed in a single phi scan if the omega angle is kept constant. Two-dimensional maps were obtained, but in contrast to the previous section, the angle phi is the abscissa and omega the ordinate. The interval in phi is the repetition interval  $[-30^\circ, 30^\circ]$ . Fig. 2 shows this type of map from measurements made on different samples. It can be observed that the value of the omega angle is not the same for each peak. In order to obtain a single scan equivalent to the classical Renninger scan, a projection on the phi axis has been made. Fig. 3 exhibits these phi scans, being the measured interval of the angle phi encompassed by the asymmetric region  $[-30^\circ, 0^\circ]$ . The denomination we have given to the different peaks is indicated by labels.

Concerning the angular position in phi, all the peaks can be indexed at the expected calculated angles following the method given by Cole *et al.*<sup>12</sup> and using the clarifying figures of Post.<sup>13</sup> The values for the ZnO(0001) reflections coincide with those given by Bläsing *et al.* in ref. 22. The planes giving

rise the internal double reflections are explicitly indicated in Table 3, together with the labels naming each peak.

The secondary and the coupling planes of the double reflections are interchangeable because of the crystal symmetry. That is, the double reflection (1-100)/(-1101) is equivalent to (1-101)/(-1100).<sup>22</sup> All peaks are wider than those previously found in ZnO layers,<sup>10,22,23</sup> the broadening being due to peak overlapping. As a consequence, phi-omega maps shown in Fig. 2 only exhibit five dots in each side of the reference angle  $\phi = 0^\circ$ . Each dot corresponds to a set of overlapping peaks. Peaks belonging to each set are marked alternatively in bold or roman text in Table 3.

If we analyze first the intensities of Renninger scans (Fig. 3), which are related to the crystalline quality, it can be seen that sample B presents very low peak intensities; while, the two other substrates, namely samples A and C, present better crystalline quality with similar intensities but in different peaks. The most remarkable difference is observed in peaks P7, and P8-9-10 of the ZnO(0001) reflection. Bearing in mind that peak intensities in these types of scans have contributions from a great variety of planes, the peak profile of the Renninger scan can be considered as a fingerprint of the crystal, exhibiting its differentiating features. Renninger scans of ZnO(0003) reflection from both samples look more similar.

Peak broadening in Renninger scan can be associated with mosaic spread.<sup>1,15</sup> Rotated domains around the perpendicular to the surface will produce a broadening or eventually an overlapping of these peaks. The similar peak widths observed in the phi scans shown in Fig. 3 indicate that all samples exhibit a similar content of rotated domains. This is coherent with the analysis made from the omega-phi maps obtained in a previous section (Table 1).

More information related to these rotated domains around the normal to the surface axis can be obtained by analyzing the peak profiles. If the number of domains is large, as is the case for layers or films, the form of the peaks is rounded and smooth.<sup>10</sup> For a low number of domains, as suggested by Kyutt,<sup>15</sup> the angles of rotation of this type of domains produce a splitting in phi-scan peaks because they are usually smaller than the angular distances between the diffraction peaks, resulting in complex peaks, composed of subpeaks. The

**Table 3** Phi position of the Renninger scan peaks at the ZnO(0001) and ZnO(0003) forbidden reflections calculated following the method given by Cole *et al.*<sup>12</sup> Sets of peaks marked alternatively in bold or roman text are partial or totally overlapped in experimental curves of Fig. 3 (see text)

Renninger scan of ZnO(0001) reflection			Renninger scan of ZnO(0003) reflection		
Phi ( $^\circ$ )	Denomination of peak	Combination of planes	Phi ( $^\circ$ )	Denomination of peak	Combination of planes
-23.823	<b>P12</b>	<b>(3-1-20)/(-3121)</b>	-23.12	P12	(3-1-21)/(-3122)
-22.761	<b>P11</b>	<b>(02-23)/(0-22-2)</b>	-22.71	P11	(01-11)/(0-112)
-19.642	P10	(01-13)/(0-11-2)	-22.10	P10	(2-204)/(-220-1)
-17.685	P9	(31-40)/(-3-141)	-21.40	P9	(3-2-14)/(-321-1)
-17.186	P8	(12-33)/(-1-23-2)	<b>-17.00</b>	<b>P8</b>	<b>(3-1-20)/(-3123)</b>
<b>-13.934</b>	<b>P7</b>	<b>(1-100)/(-1101)</b>	-12.22	P7	(01-10)/(0-11-3)
-10.111	P6	(31-41)/(-3-140)	-11.47	P6	(01-14)/(0-11-1)
-9.373	P5	(02-22)/(0-22-1)	-7.64	<b>P5</b>	<b>(02-20)/(0-223)</b>
<b>-4.601</b>	<b>P4</b>	<b>(3-1-2-2)/(-3123)</b>	-4.78	P4	(3-2-10)/(-3213)
-3.992	<b>P3</b>	<b>(1-10-1)/(-1102)</b>	-1.34	<b>P3</b>	<b>(12-31)/(-1-232)</b>
-3.607	<b>P2</b>	<b>(02-21)/(0-220)</b>	-1.23	<b>P2</b>	<b>(02-21)/(0-222)</b>
-2.036	<b>P1</b>	<b>(3-2-1-0)/(-3211)</b>	-0.38	<b>P1</b>	<b>(3-1-24)/(-312-1)</b>

number of subpeaks and their shapes must be the same for various combinations of planes, which correspond to the different peaks of the Renninger scan. Analyzing the peak profiles of Fig. 3, it can be observed that the irregular form of some peak tops (peaks P5-6 and P7 of ZnO(0001) scan for sample A) is repetitive. This is indicative of a small number of crystalline blocks, as previously obtained in the omega-phi maps. Peaks P5-6 and P7 have been chosen for comparison because they are related to planes relatively perpendicular to the surface and because the angular distances with their neighbours are high. The repetition of the fine structure of peaks can also be observed in peaks P5 and P8 of the Renninger scan from the ZnO(0003) reflection of sample A.

Interesting information can be obtained from omega scans at the Renninger scan peaks. Rocking curves of these peaks exhibit certain specific features related to the different combinations of planes. We can analyze their broadening in correspondence with the FWHM values obtained from ZnO(0002) and ZnO(10-10) reflections by conventional HRXRD (see Table 1). The great advantage of these omega-scans is that the configuration of the diffractometer is not needed to be changed to obtain information from planes of different orientations. As stated in Table 3, peak P11 of the ZnO(0001) reflection corresponds to a combination of planes nearly parallel to the surface. Consequently this peak holds information about the out-of-plane misorientation of domains (tilt), similarly to the FWHM of the ZnO(0002) reflection.

In contrast, peak P7 implies some secondary planes that are more vertical with respect to the surface of the sample and as a consequence it is related to the in-plane orientation of domains given by the FWHM of the ZnO(10-10) reflection (twist).

Fig. 4 shows omega scans of peaks P7 and P11 of the Renninger scans from all samples. Unlike the previous ones, these scans exhibit significant differences in the broadening of the peaks. While samples A and C have a reasonable FWHM of

about  $0.005\text{--}0.009^\circ$ , sample B exhibits a broad signal of almost  $0.14^\circ$ . If the profile is analyzed, it appears that different crystallographic micro-domains can be identified by sharp emerging peaks. Samples A and C have similar FWHM, with the FWHM of sample C always narrower than that of sample A. It is more evident for the ZnO(0001) reflection (Fig. 4a and 4b) than for the ZnO(0003) reflection (Fig. 4c and 4d).

A singular trend is the broad and long tail of the omega-scans of peak P7 of the ZnO(0001) reflection from sample C (Fig. 4b). The shape of this peak is not pseudo-Voigt like (from Gaussian to Lorentzian) and can be separated into two components: a broad background and a sharp peak. The broad background can be attributed to an inhomogeneous strain field. Given the diffracting planes involved in this peak, almost vertical with respect to the surface, this trend can be indicative of dislocations in the lateral walls of the crystal domains.<sup>23</sup> In the same sample this behaviour has been assessed by measurements of grazing incidence in-plane XRD (GIIXRD) of the ZnO(10-10) reflection (not shown here). This type of measurement requires changes in the configuration of the diffractometer and it is a time consuming procedure.

### Cathodoluminescence

In addition to the above studies on structural characteristics, surface defect-related properties will be analyzed. CL permits an analysis of the luminescence response as a function of depth, which is established by the energy of the e-beam.<sup>8,9</sup> For an e-beam energy ranging from 2 to 30 keV a depth interval from a few nms to  $\sim 3\ \mu\text{m}$  can be probed, therefore allowing the study of surface and volume properties. A typical CL spectrum of ZnO crystals at 80 K (Fig. 5) consists of a dominant bound excitonic band peaking around 369 nm (3.36 eV); we call it the BE band and it can be contributed by several sub-bands, which may (or may not) be resolved depending on the spectral resolution. Another band, labelled P1, appears at 375 nm (3.3 eV), accompanied by phonon replicas. Finally, a green-yellow band (G-Y) at  $\sim 550\ \text{nm}$  is also observed. The spectrum shape depends on the samples, which is indicative of the different incorporation of impurities and crystal defects depending on the growth process and the subsequent treatments. We also need to consider the existence of non-radiative recombination centres (NRRCs), which contribute to the internal quantum efficiency of the luminescence emission.

In order to separate surface effects from volume effects, the CL spectra were recorded for the three samples with different e-beam energies. Volume effects can be used as an assessment of some of the structural characteristics obtained by XRD, while surface effects obtained by CL provide complementary characterization of the substrates. The spectra of the three samples at 3 keV, 10 keV and 25 keV are shown in Fig. 5, with the intensities normalized to the highest one. Note that the beam current was changed in order to keep the e-h generation rate constant. The penetration depths for these e-beam energies are 200 nm, 700 nm and  $3\ \mu\text{m}$ , respectively.<sup>24</sup> The spectra of samples A and B have similar shapes (Fig. 5a and 5b, respectively), which accounts for similar defect and impurity contents.

Nevertheless, they exhibit significant spectral differences in defect and impurity concentration when compared to sample

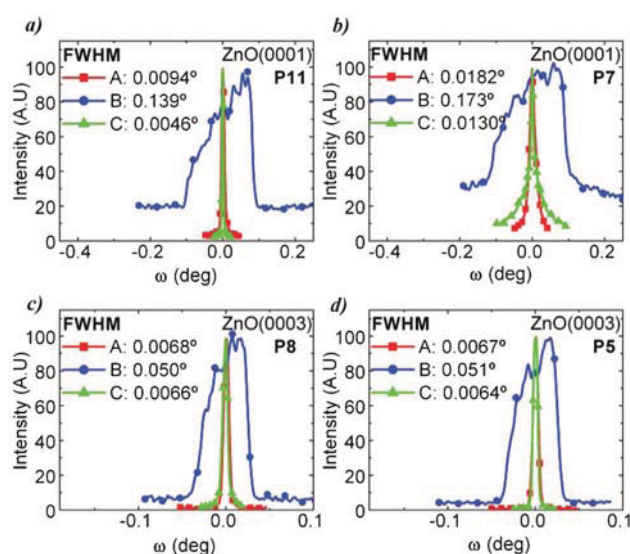
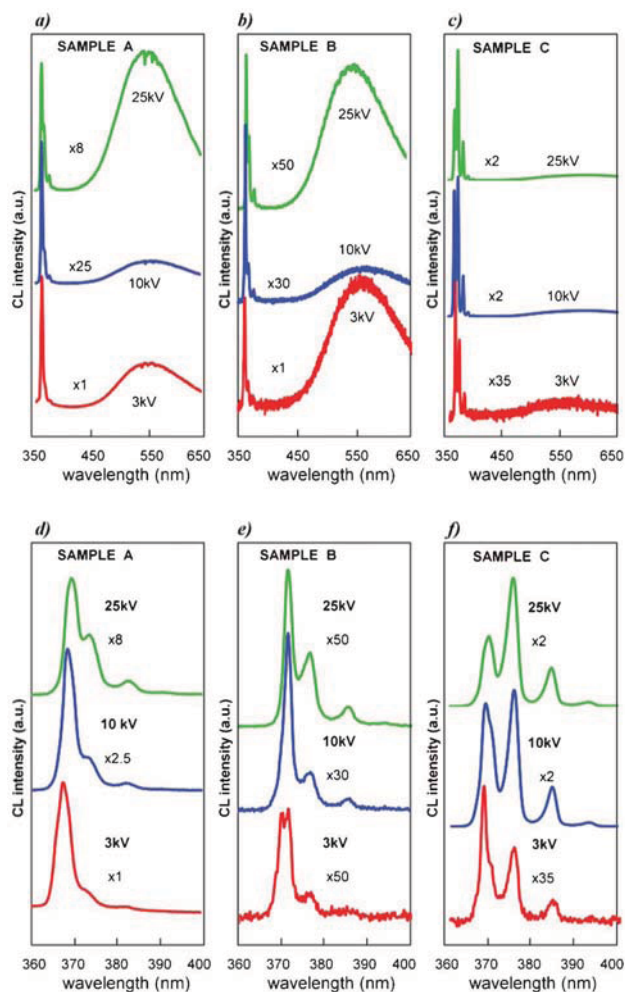


Fig. 4 (a) (b) Omega scans of some peaks of the Renninger scan at the ZnO(0001) forbidden reflection; (c) (d) at the ZnO(0003) forbidden reflection.



**Fig. 5** CL spectra for the three samples and different e-beam energies (3 keV, 10 keV and 25 keV) within different wavelength interval: (a)–(c) from 350 nm to 650 nm; (d)–(f) from 360 nm to 400 nm.

C (Fig. 5c). The other relevant aspect to consider is the luminescence efficiency of the three samples. With regards to volume response, when irradiated with an e-beam of 25 keV the highest luminescence intensity corresponds to sample C. This sample also exhibits a very weak contribution of deep centres (green-yellow band). In samples A and B the G-Y band becomes more intense compared to the BE emission. For lower e-beam energy, the G-Y luminescence in samples A and B is substantially decreased, while it is not substantially changed in sample C. These observations depend on the influence of the surface treatments. Finally, for 3 keV e-beam with very short penetration depth, the response is greatly influenced by the surface. In this sense, the surface of sample A is the cleanest of the three samples, since it gives very good luminescence efficiency with respect to the other two samples. The luminescence emission from sample C is restored for 10 keV and for higher energy it is stronger than the emission of sample A. The luminescence emission from sample B is substantially lower than those from the other samples independently of the depth, which suggests that this sample

is characterized by a high concentration of NRRCs. These may be produced by dislocations as suggested by the X-ray measurements. In this case the optically active defects seem to be very similar to those present in sample A due to a very similar spectrum shape.

Furthermore, if we examine the BE band (Fig. 5d–5f) we can observe that they display a shift in wavelength depending on the sample. It peaks at 368.7 nm (3.36 eV) for sample A (Fig. 5d); at 369.9 nm (3.35 eV) for sample C (Fig. 5f) and at 371.9 nm (3.33 eV) for sample B (Fig. 5e). These data are taken for a 15 keV e-beam (penetration depth 1.3  $\mu\text{m}$ ), which avoids the influence of the surface and reduces the self-absorption of the more energetic photons. The shift of the BE band is consistent with the curvature data; sample C is almost unstressed, while sample A is compressed with a negative radius of curvature, and sample B is tensile stressed.

Alternatively, the P1 band has been shown to feature a characteristic crystalline quality.<sup>8</sup> The high intensity of this band in sample C, being even more intense than the BE band, accounts for the high crystalline quality of this sample, consistently with the X-ray analysis. The relative intensity of the P1 band with respect to the BE band is slightly higher in sample A than in sample B, which together with the much higher luminescence emission provides for the evidence of the higher crystalline quality of sample A.

## Conclusions

We have shown in this work that HRXRD, XRMD and CL provide complementary information related to surface defects and structural characteristics, such as miscut, bending, domain characteristics and misorientation.

Related to the bulk characteristics, HRXRD measurements have shown that miscut was not significant in most of the samples. Commercial samples were within the specifications of the suppliers. Regarding the bending, determined also by HRXRD, the non-commercial substrate (sample B) exhibited higher bending than the commercial ones. Omega-phi maps reveal the presence of different domains in all the substrates, but the maps look similar in all the samples. XRMD has been proved itself to be a practical and sensitive method to detect structural characteristics, allowing the detection of differences that are not evident by HRXRD. Indeed, from the Renninger scan, the width in phi (azimuthal angle) denotes the presence of twisted domains while the width in the Bragg angle (omega-scans) brings to light out-of-plane and in-plane misorientation of different domains. As regards to the sensitivity, the full peak of rocking curves from ZnO(0002) reflections obtained by conventional HRXRD had similar features. In contrast, rocking curves from forbidden ZnO(0001) reflections were remarkably different with a factor of 10 between the extreme values of the FWHM. Applying these measurements to the different substrates, we have observed the presence of slightly twisted domains. One of the samples (sample B) exhibits an extraordinary presence of tilted domains, not perceived in omega scans obtained by XRD. Additionally, a special issue of



the Renninger scan is that its profile can be considered as a fingerprint of the crystal quality, being related to the specific defects of the sample in different directions.

With respect to CL, this technique has provided the state of the surface and some bulk characteristics of the considered substrates. This analysis has been made at different depths. Measurements far from the surface have confirmed some of the bulk characteristics obtained by XRD. From the two better samples (A and C) the CL analysis made near to the surface has shown that sample A has better surface characteristics compared to sample C. In fact sample A presented better surface characteristics with a lower concentration of surface defects, while sample C improved with depth, becoming the one with the highest bulk quality.

In summary, we have shown the capability of using a combined study by HRXRD, XRMD and CL to obtain complete information of samples in view to their use as substrates for epitaxy. Additionally, it can be concluded that XRMD appears to be an easier technique than HRXRD to allow a structural characterization of the sample by means of a simple scan without changing the configuration of the diffractometer, thus providing information about the crystalline quality of the sample. Specifically, this information is mainly related with the spread of domains (peak-width in  $\phi$  of the Renninger scan) and with their misorientation produced by differences in the in-plane and out-of-plane orientation of the separated domains (peak-width in  $\omega$  of the Renninger scan peaks). Renninger scans can thus provide a simple and fine comparison between different substrates.

Thus this methodology can be of particular interest in the case of using samples for homo or heteroepitaxial growth. As is well known, the surface state is a key point for the success of the growth and sometimes the analysis of this state is not considered due to the complexity of the usual methodologies.

## Acknowledgements

The authors are grateful to the Central Support Service in Experimental Research (SCSIE), University of Valencia, Spain, for providing SEM and HRXRD facilities. One of the authors, DNM, acknowledges funding received from Ministry of Science and Technology (Spain). This work was done under financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation and EU-FEDER under projects TEC2011-28076-C02-02, MAT-2007-66181-C03 and MAT-2010-20441-C02 and MAT-2010-16116, and Generalitat Valenciana under projects Prometeo/2011-035 and ISIC/2012/008, Institute of Nanotechnologies for

Clean Energies of the Generalitat Valenciana. V. Hortelano and J. Jiménez worked under EOARD Grant (FA8655-09-3073-1).

## References

- 1 C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*, Elsevier, Oxford, 2006.
- 2 A. Waag, *Springer Ser. Mater. Sci.*, 2010, **120**, 39.
- 3 H. Wensch, V. Kirchner, S. K. Hong, Y. F. Chen, H. J. Ko and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 2001, **227–228**, 944.
- 4 H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *Phys. Status Solidi B*, 2004, **241**, 612.
- 5 M. W. Cho, C. Harada, H. Suzuki, T. Minegishi, T. Yao, H. Ko, K. Maeda and I. Nikura, *Superlattices Microstruct.*, 2005, **38**, 349.
- 6 L. D. Madsen, R. Charavel, J. Birch and E. B. Svedberg, *J. Cryst. Growth*, 2000, **209**, 91.
- 7 M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**, 071101.
- 8 J. Mass, M. Avella, J. Jimenez, A. Rodriguez, T. Rodriguez, M. Callahan, D. Bliss and B. Wang, *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**, 1000.
- 9 L. J. Brillson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, **45**, 183001.
- 10 M. C. Martinez-Tomas, D. N. Montenegro, V. Sallet and V. Muñoz-Sanjose, *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**, 014303.
- 11 M. Renninger, *Acta Crystallogr.*, 1955, **8**, 606.
- 12 H. Cole, F. H. Chambers and H. M. Dunn, *Acta Crystallogr.*, 1962, **15**, 138.
- 13 B. Post, *J. Appl. Crystallogr.*, 1975, **8**, 452.
- 14 S. L. Chang, *X-Ray Multiple-Wave Diffraction: Theory and Application*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 2004.
- 15 R. N. Kyutt, *Tech. Phys. Lett.*, 2010, **36**, 690.
- 16 <http://www.crystec.de/products-e.html> (accessed 12 December, 2012).
- 17 <http://www.wpafb.af.mil/afrl/ry/> (accessed 12 December, 2012).
- 18 <http://www.novasic.com/> (accessed 12 December, 2012).
- 19 <http://www.tew.co.jp/e/index.html> (accessed 12 December, 2012).
- 20 A. Ellison, H. Radamson, M. Tuominen, S. Milita, C. Hallin, A. Henry, O. Kordina, T. Tuomi, R. Yakimova, R. Madar and E. Janzen, *Diamond Relat. Mater.*, 1997, **6**, 1369.
- 21 M. A. Moram and M. E. Vickers, *Rep. Prog. Phys.*, 2009, **72**, 036502.
- 22 J. Bläsing and A. Krost, *Phys. Status Solidi A*, 2004, **201**, R17.
- 23 J. Bläsing, A. Krost, J. Hertkorn, F. Scholz, L. Kirste, A. Chuvilin and U. Kaiser, *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 033504.
- 24 K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972, **5**, 43.



# Cathodoluminescence study of e-irradiated and plastically deformed ZnO crystals

M. Avella<sup>1</sup>, V. Hortelano<sup>1</sup>, O. Martínez<sup>1</sup>, J. Mass<sup>2</sup>, J. Jiménez<sup>\*1</sup>, B. Wang<sup>3</sup>, P. Drevinsky<sup>4</sup>, and D. Bliss<sup>4</sup>

<sup>1</sup> GdS Optronlab., Univ. de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Grupo de Física Aplicada, Universidad del Norte, km 5, Vía Pto. Colombia, Barranquilla, Colombia

<sup>3</sup> Solid State Scientific Corp., 27-2 Wright Rd., Hollis, NH 03049, USA

<sup>4</sup> Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, Hanscom AFB, MA 01731, USA

Received 9 September 2011, accepted 4 February 2012

Published online 15 May 2012

**Keywords** cathodoluminescence, ZnO, intrinsic defects, e-irradiation, plastic deformation

\* Corresponding author: e-mail jimenez@fmc.uva.es, Phone: +34 983 423191, Fax: +34 983 184956, web: alba.eis.uva.es

Intrinsic defects are generated by e-irradiation, and plastic deformation in ZnO crystals. Spectrally resolved cathodoluminescence (CL) experiments permit the analysis of the optical signature of those defects. We present herein a CL analysis of ZnO crystals irradiated with high energy electrons, and plastically deformed by Vickers indentation. Spectral changes around 3.3 eV and in the deep level emission are observed in the irradiated sam-

ples. These changes are compared to those observed around the extended defects introduced by Vickers indentation, which present a similar signature to the e-irradiated samples, suggesting relation between the defects generated by plastic deformation and e-irradiation. Zn vacancies seem to be the dominant defects generated in both processes.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 General** ZnO is a promising semiconductor for UV optoelectronics, because of its bandgap (3.37 eV), and large free exciton binding energy (60 meV) [1]. An additional advantage with respect to other wide bandgap semiconductors is the availability of ZnO substrates, necessary for the preparation of homo-epitaxial layers. The achievement of stable p-type doping demands the control of the intrinsic defects, which can complex with impurities and also form compensating levels precluding effective p-type conversion [2]. The electro-optical signature of intrinsic defects is not well identified in ZnO, constituting a matter of controversy. Therefore, methods allowing the generation of intrinsic defects are very useful to get insight about their properties. High energy e-irradiation ( $\approx 1$  MeV, at fluences  $\approx 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>) is an effective method of creating point defects [3, 4]. On the other hand, plastic deformation has been demonstrated to create intrinsic defects around the extended defects generated by an indentation, or a scratch [5, 6]. Luminescence techniques are powerful methods to study the changes introduced by both e-irradiation and plastic deformation in ZnO; in particular, Cathodoluminescence (CL) is very useful for the characterization of these defects because it permits the observation of areas close to

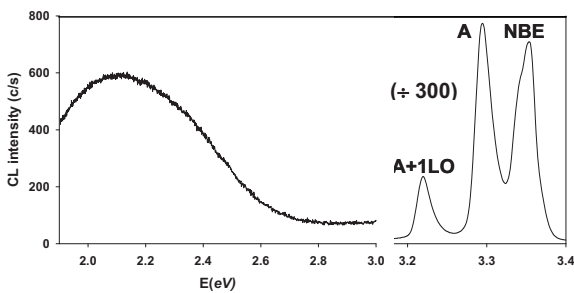
the extended defects where the point defects are created, as well as in depth analysis allowing to neglect the surface, which is very reactive in ZnO. The comparison between the defects generated by e-irradiation, and those generated by plastic deformation provides a way to characterize the luminescence signature of defects. We present herein a CL analysis of ZnO crystals irradiated with high energy electrons, and plastically deformed by either Vickers indentation. The main spectral changes induced by e-irradiation concern the luminescence emission around 3.3 eV, and the deep level related emissions. These changes are compared to those introduced by plastic deformation.

**2 Experimental and samples** ZnO wafers cut from hydrothermal crystals were irradiated at room temperature with high energy electrons (1 MeV) at the fluence of  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. Vickers indentations with different loads ranging from 50 to 100 mN, were performed at room temperature on the (000 $\bar{1}$ ) O-face of the ZnO samples.

CL measurements at 80 K were carried out using a XiCLOne system from Gatan UK attached to a LEO 1530 field emission scanning electron microscope (FESEM), both panchromatic and spectrally resolved images were re-

corded. Electron beam energies of 15 and 30 kV were used (meaning penetration depths in ZnO of 1.5 and 3  $\mu\text{m}$ , respectively).

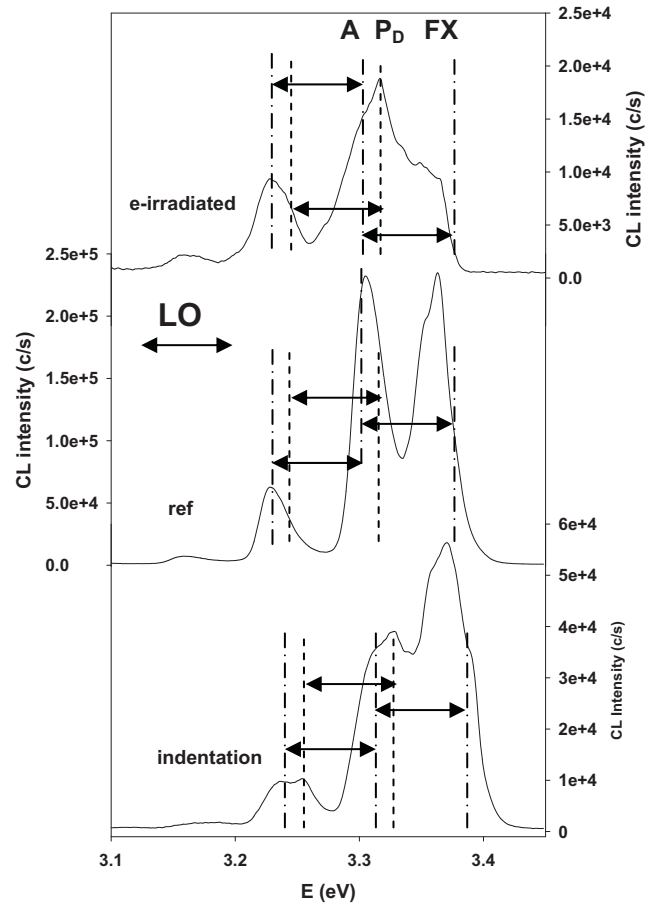
**3 Results and discussion** A typical CL spectrum of as-grown ZnO crystal is shown in Fig. 1. The spectrum can be separated in three spectral regions, the near band edge (NBE) emission with energies above 3.33 eV, including free and bound excitonic transitions; the spectral range below 3.33 eV, usually associated with free to bound, donor acceptor pair (DAP) transitions, and/or phonon replicas, and the deep level emissions (DLE) in the green–red spectral range, resulting in green luminescence (GL), yellow luminescence (YL), and orange-red luminescence (RL), which are associated with intrinsic defects [1]. The relative importance of the different bands depends on the sample growth method and post growth treatments. We will pay special attention to the band labelled A in the spectrum of Fig. 1.



**Figure 1** Typical CL spectrum of a reference ZnO crystal, showing the main luminescence emissions ( $E_b = 15$  kV).

One observes several bands separated from each other by  $\approx 70$  meV, which is the energy of the LO phonon (72 meV) in ZnO. Several phonon replicas at 3.23, 3.16 and 3.09 eV are resolved. The maximum of the A band is observed at around 3.30 eV; its origin is a matter of controversy, since it has been associated with acceptor levels in p-type ZnO [7], with the one phonon replica of the free exciton [8, 9], and with structural defects (stacking faults) [10]. This band presents significant changes both in high energy electron irradiated samples, and in mechanically damaged zones. Fig. 2 shows the CL spectrum after e-irradiation. In order to avoid the effect of the damaged surface in e-irradiated samples, an electron beam voltage of 30 kV has been used. The main effect of the e-irradiation is a decrease of the luminescence emission intensity, which is reduced by nearly one order of magnitude, evidencing the generation of a high amount of deep levels. The second effect concerns the A band, which is split out in two bands peaking at 80 K at 3.3154 (henceforth labelled  $P_D$ ), and 3.3029 (labelled A) eV respectively. The two bands present phonon replicas, Fig. 2. The  $P_D$  band is probably the band usually observed in the presence of structural defects [10].

The CL spectrum in plastically deformed zones is also shown in Fig. 2, the changes introduced in the spectrum are very similar to those observed in the e-irradiated samples. Therefore, one can say that the same type of defects is being introduced in both cases.



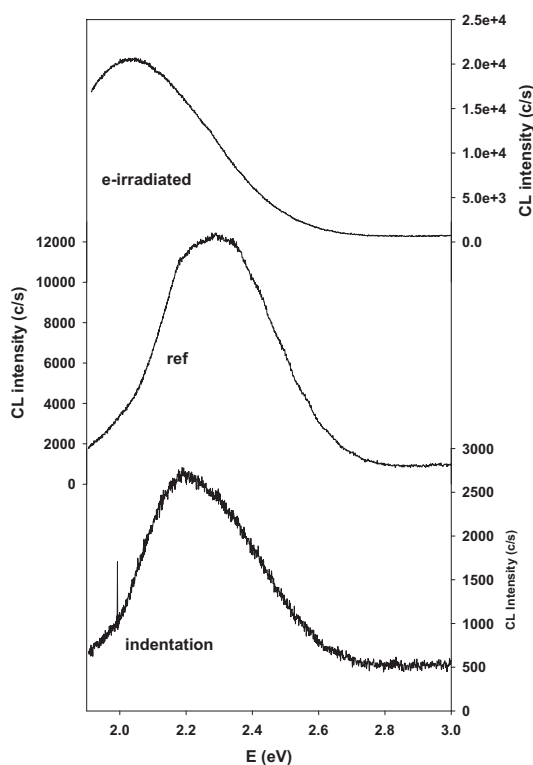
**Figure 2** Spectra in the NBE and DAP spectral windows of e-irradiated ( $E_b = 30$  kV), reference ( $E_b = 15$  kV), and plastically deformed by Vickers indentation samples ( $E_b = 15$  kV).

The  $P_D$  band and its phonon replicas are clearly observed and separated from the A band. In the plastically deformed sample the free exciton (FX) is well observed, and it appears separated by the energy of the LO phonon with respect to the A band, which points to the A band as the 1LO replica of the free exciton in agreement with other reports [8, 9]. One observes in the reference sample that the A band and its phonon replica are not separated by LO energy, but they are separated by a slightly larger energy, note that the maximum of the A band is slightly shifted to the blue with respect to the dotted line, which is probably the consequence of the contribution of the  $P_D$  band in the high energy side of the A band. This should be the convolution of the A and  $P_D$  bands in as-grown samples, resulting in some uncertainty in the peak energy of the band. The  $P_D$  band is enhanced in both e-irradiated and plastically deformed samples, which permits its differentiated

observation in the CL spectra. Therefore, the  $P_D$  band seems to be present in as grown samples, both the e-irradiation and the plastic deformation reinforces its contribution, which suggests that the  $P_D$  band is associated with an intrinsic defect already existing in as-grown samples.

The DLE is also changed in both cases, Fig. 3. One observes, for the indented sample, a decrease in its intensity as a consequence of the generation of NRRCs; however, its relative intensity is enhanced with respect to the NBE emission, which accounts for the generation of the defects responsible for the deep level emission. In the irradiated sample, there is a significant increase of the DLE emission. On the other hand, one observes a shift to the low energies for both e-irradiated and indented samples, more marked for the e-irradiation one, see Fig. 3.

The YL is associated with excess oxygen, in particular  $V_{Zn}$ , or  $O_i$  have been reported as the responsible for this band [11]. The GL is related to oxygen deficiency, in particular  $V_O$  defects have been claimed as the centers responsible for the GL [12].



**Figure 3** Spectra in the DLE spectral window of e-irradiated ( $E_b = 30$  kV), reference ( $E_b = 15$  kV), and plastically deformed by Vickers indentation samples ( $E_b = 15$  kV).

According to our results both e-irradiation and plastic deformation generate NRRCs. Chichibu et al. [13] claimed that the NRRCs are related to  $V_{Zn}$  complexes, which is consistent with the generation of intrinsic defects by both

procedures. On the other hand, a relation between the  $V_{Zn}$ , and a band around 3.33 eV in ZnO films grown on sapphire substrates was established by Zubiaga et al. [14]. Positron annihilation studies have revealed that the main defects generated by e-irradiation are Zn vacancies [4]. The behavior of the DLE also supports the role of  $V_{Zn}$  as the main defects generated in both processes. It should be noted that Hall measurements after e-irradiation showed a tendency to p-type conversion, which can be associated with the formation of a relatively shallow acceptor ( $\cong 60$  meV according to the observation of the defect related band at 3.31 eV).

In conclusion, e-irradiation and plastic deformation generate point defects with similar electro-optic signature. Most of the changes induced can be tentatively related to Zn sublattice defects. Furthermore, the plastic deformation must induce structural defects, which suggests that  $V_{Zn}$  related defects are generated in the neighborhood of the extended defects.

**Acknowledgements** The Spanish group was funded by European Office for Aerospace Research and Development (EOARD) (Grant FA-8655-09-1-3073-3), and Spain Government (MAT-2010-20441-C02).

## References

- [1] U. Ozgur, J.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reschikov, S. Douan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
- [3] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **71**, 125210 (2005).
- [4] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D.C. Look, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205502 (2003).
- [5] V. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, and M.R. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 082102 (2006).
- [6] J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Mater. Res.* **22**, 3526 (2007).
- [7] E. Przewdziecka, E. Kaminska, I. Pasternak, A. Piotrowska, and J. Kossut, *Phys. Rev. B* **76**, 193303 (2007).
- [8] L. Wang and N.C. Giles, *J. Appl. Phys.* **94**, 973 (2003).
- [9] D.W. Hamby, D.A. Lucca, M.J. Klopstein, and G. Cantwell, *J. Appl. Phys.* **93**, 3214 (2003).
- [10] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, and R. Sauer, *Microelectron. J.* **40**, 210 (2009).
- [11] H.C. Ong and G.T. Du, *J. Cryst. Growth* **265**, 471 (2004).
- [12] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, R.R. Tallant, and J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 403 (1996).
- [13] S.F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.* **99**, 093505 (2006).
- [14] A. Zubiaga, J.A. García, F. Plazaola, F. Tuomisto, K. Saarinen, J. Zúñiga-Pérez, and V. Muñoz Sanjosé, *J. Appl. Phys.* **99**, 05316 (2006).





# *Capítulo 4*

*Alta resolución espacial:  
nanoestructuras*



#### 4.1 Interés de las nanoestructuras

Uno de los grandes físicos del siglo pasado, Richard Feynman, auguraba en una conferencia con título: “*There’s plenty of room at the bottom*” (“Hay mucho espacio al fondo”) una gran cantidad de nuevos descubrimientos si se pudieran fabricar materiales con dimensiones nanométricas. Hubo que esperar bastantes años, sin embargo, para que el avance de las técnicas de fabricación de materiales permitiera conseguir progresos significativos en el campo de los materiales de pequeña dimensión. Hoy día entendemos por nanociencia aquella parte de la ciencia que se dedica al estudio de los fenómenos y la manipulación de la materia a escala nanométrica, y por nanotecnología al diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas a través del control del tamaño y la forma en dimensiones nanométricas.

Las propiedades físicas de los materiales a escala nanométrica difieren de manera fundamental con respecto a sus propiedades volúmicas<sup>1,2</sup>, por ello presentan un enorme interés, tanto desde un punto de vista fundamental para estudiar los fenómenos físicos en nanoescala, como por las potenciales nuevas aplicaciones que se derivan. La investigación y desarrollo en el campo de la nanotecnología se orienta a la comprensión y creación de materiales mejorados, dispositivos y sistemas que exploten estas nuevas propiedades. La nanotecnología promete incrementar la eficiencia de la industria tradicional y desarrollar nuevas aplicaciones a través de tecnologías emergentes, siendo múltiples las aplicaciones en medicina<sup>3,4</sup>, seguridad y defensa<sup>5</sup>, aeroespacial<sup>6</sup>, y en el caso que nos ocupa, los semiconductores, en la optoelectrónica y la fabricación de nano-dispositivos<sup>7, 8</sup>.

Los avances en las técnicas de crecimiento, dopado, litografía, ataque seco, etc., han permitido desarrollar muy variadas nanoestructuras semiconductoras. Entre las técnicas de fabricación de nanoestructuras podemos distinguir dos aproximaciones: las técnicas de síntesis *bottom-up*, basadas en el crecimiento aditivo, y las técnicas de fabricación *top-down*, de naturaleza sustractiva, en las que partiendo de un material volúmico se forman nanoestructuras por reducción de tamaño. En el primer caso se parte de un sustrato base en donde crece el material por la adición de materia en dirección perpendicular a la base o en otras direcciones según la orientación cristalográfica de mayor estabilidad o velocidad de crecimiento. En la segunda aproximación se hace uso de la erosión de material volúmico para obtener las nano-formas mediante técnicas de

extracción o destrucción, por ejemplo técnicas de grabado (químico o seco), donde el uso de máscaras de protección local durante el ataque permite definir las formas, dimensiones y orden<sup>9</sup>. Las técnicas más comúnmente empleadas en la actualidad en la aproximación *bottom-up* son la epitaxia por *MBE*, la deposición química en fase vapor de metal-orgánicos (*MOCVD*, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), la epitaxia en fase líquida, (*LPE*, *Liquid Phase Epitaxy*) o la deposición de alta temperatura (*HTD*: *High Temperatura Deposition*). Con estas técnicas se consiguen tamaños menores que en la aproximación *top-down*, aunque también presentan más dificultades de organización de las nanoestructuras.

El estudio y caracterización de nanoestructuras semiconductoras demanda técnicas con una elevada resolución espacial, pues hoy está admitido que se deben estudiar en la medida de lo posible estructuras individuales. Entre ellas la técnica CL-SEM presenta un interés extraordinario, debido a la alta resolución espacial y su capacidad para hacer imágenes de alta resolución, unido a la información que de por sí proporcionan las técnicas de luminiscencia. La resolución espacial de la CL-SEM en nanoestructuras se ha demostrado que puede ser de unas decenas de nm mediante una óptima selección de los parámetros experimentales<sup>10</sup>.

Este capítulo se centrará en la aplicación de la técnica SEM-CL a estructuras confinadas en dos direcciones, tales como nanocolumnas (*Nanorods*, NRs) o nanohilos (*Nanowires*, NWs). Además se enfocará en dos materiales semiconductores de gap ancho y enorme interés tecnológico, como son el ZnO y GaN. El análisis de CL-SEM de NWs y NRs de ZnO y GaN deja clara la importancia y necesidad de un análisis individual de la luminiscencia de estas nanoestructuras. Los estudios realizados permiten visualizar la distribución de impurezas, defectos, etc., a lo largo de las nanoestructuras, extrayendo interesantes conclusiones sobre la incorporación de impurezas y la formación de defectos nativos, teniendo en cuenta la actividad de los distintos planos cristalográficos. Téngase en cuenta que a diferencia de las capas epitaxiales, en estas estructuras tenemos acceso a distintos planos cristalográficos, tanto polares como no polares, lo que tiene un enorme interés tecnológico.



## 4.2 Confinamiento cuántico

Uno de los efectos más importantes de la dimensión reducida de las nanoestructuras es el confinamiento cuántico, que tiene importantes consecuencias sobre la respuesta óptica de las mismas, cuando se comparan con el material volúmico. El confinamiento está relacionado con la pérdida de simetría traslacional por efecto del tamaño reducido. La geometría de las estructuras de dimensión reducida permite clasificar los sistemas en función del número de dimensiones confinadas y de la forma o simetría de la región resultante, con lo que se tienen tres situaciones: confinamiento en una dimensión o pozo cuántico (*Quantum Well, QW*), confinamiento en dos dimensiones o hilo cuántico (*Quantum Wire, QWR*), y confinamiento en las tres direcciones del espacio, punto cuántico (*quantum dot, QD*).

En un material volúmico (3D), los electrones tienen libertad de movimiento en las tres direcciones del espacio, y su energía cinética viene dada por la expresión:

$$E = \frac{(\hbar k_x)^2}{2m^*} + \frac{(\hbar k_y)^2}{2m^*} + \frac{(\hbar k_z)^2}{2m^*} \quad (4.1)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $m^*$  la masa efectiva y  $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$  el vector de ondas.

La densidad de estados electrónicos (*Density Of States, DOS*) en volumen depende de la energía como  $E^{1/2}$ , fig. 4.1a. Por el contrario, van a aparecer efectos de confinamiento cuántico cuando el material adquiere dimensiones inferiores a una determinada longitud, la denominada longitud de onda de De Broglie,  $\lambda_B$ , cuyo valor es del orden de 10-100 nm para la mayor parte de los semiconductores de interés ( $\lambda_B^{\text{GaAs}}=24$  nm,  $\lambda_B^{\text{GaN}}=20$  nm, etc.). Así, en el caso de pozos cuánticos, donde el confinamiento sucede en una dimensión, los electrones pueden moverse libremente en dos direcciones (2D), mientras que su movimiento está restringido en la tercera dirección. Esto lleva a una cuantización de los niveles de energía y a que la DOS en lugar de la función parabólica que presenta en el material volúmico, tenga estados discretos, formando una serie de escalones, como se representa en la fig. 4.1b. En el caso de los QWRs, los portadores están confinados en dos direcciones del espacio y se pueden mover libremente en una sola dimensión (1D). Esto da lugar a que la DOS tenga una dependencia en  $1/E$  con la energía, fig. 4.1c. Por último, en el caso de los QDs, los portadores tienen restringido su movimiento en las tres direcciones (0D), siendo la DOS una serie de estados

discretos, a las energías dadas por los niveles energéticos cuantizados, fig. 4.1d, similares a los de un átomo<sup>11</sup>. Esta es la razón por la que los QDs se pueden considerar como la mejor aproximación para la “fabricación” de átomos y, ensamblándolos, conseguir modular sus propiedades físicas.

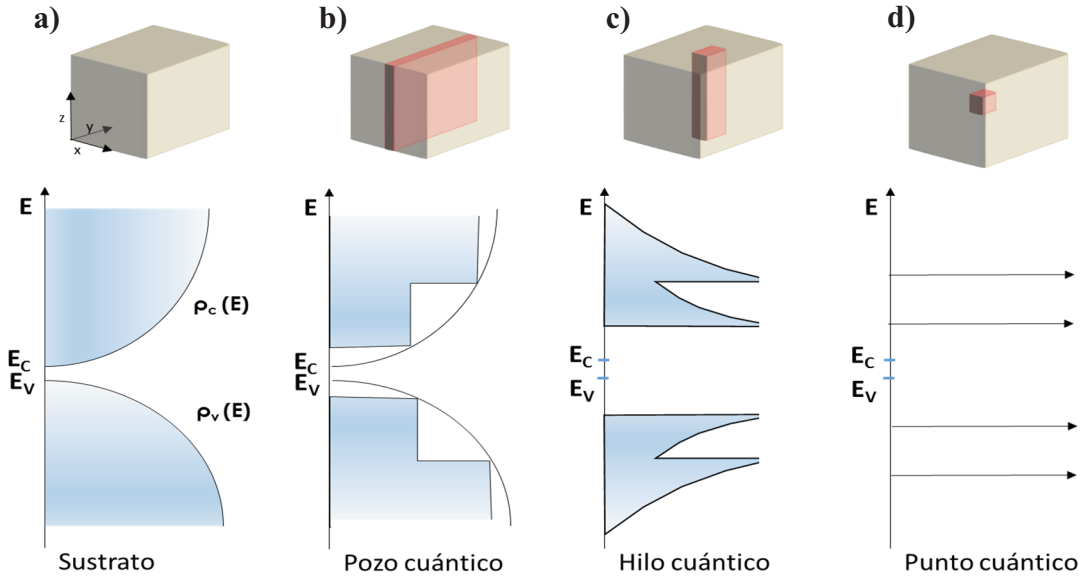


Figura 4.1 Energía y densidad de estados (DOS) para: a) material volúmico (3D), b) QW (2D), c) QWR (1D), d) QD (0D).

El confinamiento cuántico provoca, por tanto, la discretización de los niveles de energía, lo que da lugar por un lado a un ensanchamiento del gap óptico, así como a un aumento de la eficiencia cuántica de las transiciones entre estados, fig. 4.2. En el caso concreto de los QWs, las transiciones energéticas se pueden describir por la expresión:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left( \frac{n}{L_{QW}} \right)^2 \quad (4.2)$$

siendo  $m^*$  la masa efectiva de los electrones,  $L_{QW}$  la anchura del QW y  $n$  un número entero que da cuenta de las diferentes transiciones<sup>12</sup>.

Como se puede apreciar en la ecuación 4.2, al reducir la dimensión el gap óptico aumenta. Por citar sólo un ejemplo, las nanopartículas de Si o Ge pueden exhibir luminiscencia en el visible o IR<sup>13,14</sup>, mientras que los correspondientes materiales

volúmicos poseen gap indirecto a  $\sim 1.1$  y  $\sim 0.7$  eV, respectivamente, y emiten luz de forma muy poco eficiente<sup>15,16,17,18</sup>.

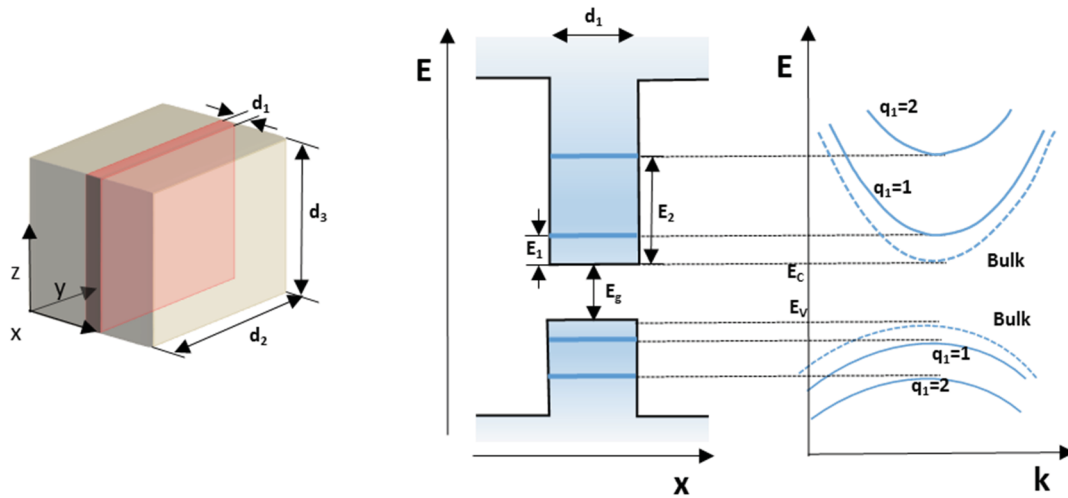


Figura 4.2 Cuantización de los niveles de energía en el caso de un QW.

En el caso concreto de los excitones, la energía de enlace de los mismos es bastante mayor en estructuras nanométricas, debido a que la separación de electrones y huecos está limitada espacialmente, por lo que el electrón y el hueco que forman el excitón están más próximos entre sí, con lo que aumenta su energía de ligadura, pudiendo observarse transiciones excitónicas incluso a temperatura ambiente<sup>19</sup>. Las posibilidades que el confinamiento de los portadores en una, dos y tres dimensiones abren en el campo de la física de los semiconductores es enormemente amplia, con multitud de aplicaciones para dispositivos electro-ópticos. La fig. 4.3 muestra sólo cuatro ejemplos de estructuras confinadas: barrera de potencial, pozo cuántico, doble barrera (con efectos de resonancia) y superred (con estructura de sub-bandas). Este tipo de estructuras son la base de dispositivos ópticos tales como los láseres de diodo conteniendo uno o varios QWs, láseres de diodo conteniendo QDs, láseres de cascada cuántica (QCL, *Quantum Cascade Lasers*), cristales fotónicos, etc., así como dispositivos electrónicos tales como transistores de efecto de campo MODFET (*Modulation-Doped Field Effect Transistors*), HET (*Hot Electron Transistors*), RTT (*Resonant Tunnelling Transistors*), etc.<sup>20,21</sup>.

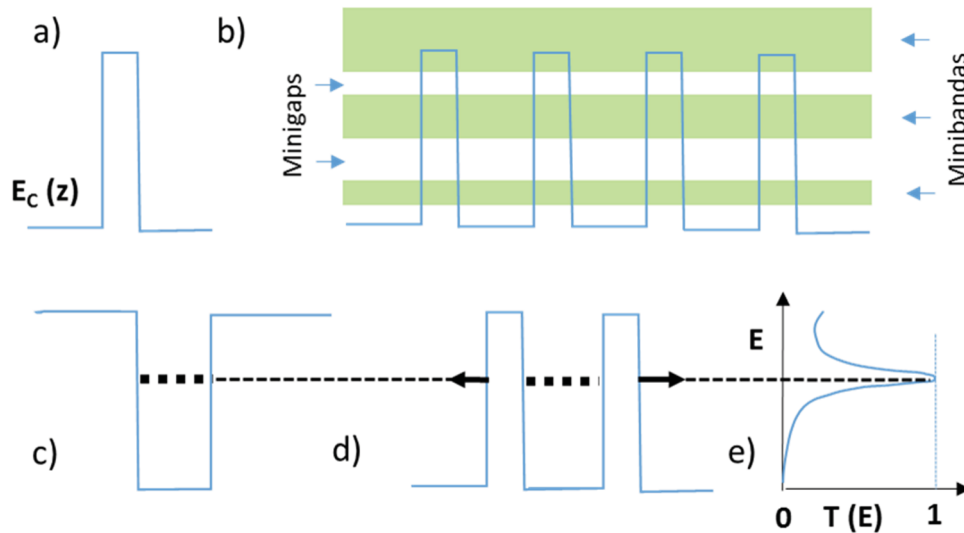


Figura 4.3 Perfiles de la banda de conducción  $E_c(z)$  para varias estructuras confinadas: a) barrera de potencial; b) superred, mostrando la aparición de minigaps; c) pozo cuántico; d) doble barrera, con la aparición de estados resonantes.

Las nanoestructuras semiconductoras tienen un gran potencial práctico en la fabricación de sensores<sup>22</sup>, fotodiodos<sup>23</sup>, células solares<sup>24</sup>, LEDs<sup>25</sup>, transistores<sup>26</sup>, láseres<sup>27</sup>, etc. En concreto, las nanoestructuras de ZnO y GaN han recibido una atención especial como materiales para dispositivos ópticos y fotónicos, debido a su banda prohibida directa, además de los diferentes fenómenos físicos de los cristales a escala nanométrica, incluyendo el incremento de ganancia óptica, un bajo umbral y una emisión láser no direccional; todo ello hace que estas estructuras resulten, en particular, muy interesantes para la fabricación de diodos láser<sup>28</sup>.

### 4.3 Propiedades de las estructuras 1D

Las estructuras 2D (QWs) y 0D (QDs) se han estudiado de forma muy extensa en los últimos 20 años, debido a su relativa facilidad de fabricación. Por ejemplo, las técnicas MBE o MOVPE permiten obtener en la actualidad QWs con una elevada calidad cristalina y con gran precisión de composición y tamaño, siendo estructuras ampliamente usadas en la industria actual de los semiconductores, por ejemplo en los láseres de diodo<sup>29</sup>. De la misma forma, se han desarrollado un gran número de métodos físico-

químicos que permiten obtener QDs de diversos materiales con un buen control de las dimensiones, sirviendo como sistemas muy interesantes para estudiar la evolución de las propiedades físicas y químicas con el tamaño<sup>30</sup>. Tan sólo recientemente las estructuras 1D (nanohilos, nanotubos, nanocintas, nanocolumnas, etc.) han empezado a ser objeto de una intensa investigación, en base a las nuevas propiedades que ofrecen. Permiten estudiar la variación de las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas en función de su tamaño. Por su morfología, las estructuras 1D son ideales para el transporte de carga y de luz; por consiguiente, se espera que jueguen un papel fundamental como inter-conectores y unidades funcionales para la fabricación a escala nanométrica de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos, termoelectrónicos y electromecánicos.

Entre las propiedades de las estructuras 1D se encuentra el hecho de que su punto de fusión es inferior al de los cristales, lo que supone que la temperatura de recocido necesaria para obtener NRs o NWs libres de defectos puede ser una pequeña parte de la que se requiere para sustratos volúmicos<sup>31</sup>. Las propiedades mecánicas de las nanoestructuras también se ven modificadas con respecto a los sustratos, en concreto se conoce que la dureza y el límite elástico de un material policristalino típicamente se incrementan con la reducción del tamaño del grano, fenómeno conocido como Hall-Petch, lo que se relaciona con la disminución del número de defectos por unidad de longitud. La mayor resistencia a la deformación permite hacer heterouniones imposibles con material volúmico<sup>32</sup>.

En el campo de las propiedades electrónicas, la tendencia actual hacia la miniaturización prevé el uso de este tipo de nanoestructuras para fabricar nanodispositivos, persiguiendo el auto-ensamblaje de las estructuras 1D en una aproximación *bottom-up*. Algunos prototipos ya fabricados incluyen transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor, FETs), uniones p-n, transistores de unión bipolar, etc<sup>33</sup>. Las nanoestructuras de ZnO y GaN, en concreto, son muy atractivas para aplicaciones de alta potencia y alta temperatura, siendo en concreto muy utilizadas en la fabricación de FETs<sup>34,35</sup>. Los transistores basados en NWs presentan una movilidad mucho mayor de los portadores de carga que los transistores convencionales, lo que los hace muy interesantes por la mejora en la frecuencia de operación, además de una reducción del tamaño, que implica una mayor capacidad de integración (mayor número

de transistores por centímetro cuadrado). Además, las reducidas dimensiones de los NWs son muy prometedoras para la realización de dispositivos con nuevas geometrías, tales como *all-around gate* FETs o FETs verticales<sup>36, 37</sup>. Estas estructuras se pueden diseñar mediante la dispersión de NWs en un sustrato aislante, depositando posteriormente contactos metálicos sobre los extremos de los NWs, que sirven como drenador y fuente, fig. 4.4. Otra de las muchas aplicaciones de las estructuras 1D es la posibilidad de diseñar conmutadores eléctricos, muy importantes en memorias y lógica. Las posibilidades que las estructuras 1D abren en este campo son realmente muy interesantes, ya que por un lado el uso de nanoestructuras 1D con menor diámetro permite pensar en una densidad de integración cada vez más elevada; además, la variedad de posibles materiales que se pueden fabricar con estructuras 1D debe permitir una gran versatilidad en los posibles dispositivos a fabricar, permitiendo seleccionar aquellos materiales que mejor se adapten a cada necesidad concreta. Se debe destacar, sin embargo, que aún queda un camino muy largo por delante hasta llegar a la fabricación de dispositivos usando estructuras *bottom-up* a escala industrial.

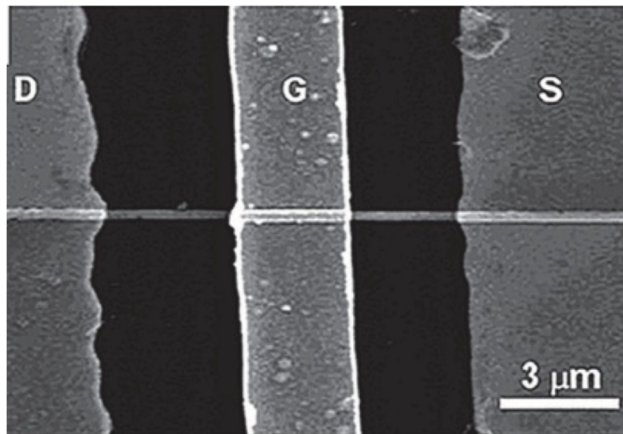


Figura 4.4 Imagen SEM mostrando un FET fabricado con un nanohilo de ZnO, con fuente (S), drenador (D) y puerta (G)<sup>28</sup>.

En cuanto a las propiedades térmicas se ha observado que a medida que se reduce el diámetro de las estructuras 1D por debajo del recorrido libre medio del fonón, la conductividad térmica se reduce, lo que se atribuye a efectos de dispersión en las paredes del NW<sup>38</sup>. Los NWs son potencialmente importantes para conseguir mejorar la figura de mérito termoeléctrico, en la medida en que modificando la superficie y el volumen es posible desacoplar las conductividades eléctrica y térmica<sup>39</sup>. La contrapartida es que la

baja conductividad térmica puede ser perjudicial de cara a aplicaciones electrónicas y fotónicas, por ejemplo en la disipación del calor de los dispositivos en funcionamiento. Este campo tan interesante está empezando realmente a ser estudiado desde hace muy poco tiempo, habiéndose convertido en la actualidad en un problema de gran relevancia científica y tecnológica<sup>40</sup>.

En cuanto a las propiedades ópticas, los efectos de confinamiento cuántico de las estructuras 1D pueden jugar un papel muy interesante, como ya se ha comentado. En diversas ocasiones se ha atribuido al efecto de confinamiento las variaciones en la emisión de luminiscencia de este tipo de nanoestructuras, si bien los tamaños necesarios para observar cambios en las transiciones energéticas son bastante reducidos y tampoco está claro si los desplazamientos observados son debidos al confinamiento, a efectos de superficie o deformación elástica<sup>41,42,43</sup>.

En el caso concreto de las estructuras 1D de ZnO y GaN, éstas son especialmente interesantes para la fabricación de LEDs y láseres, debido a su elevado gap óptico y la elevada energía del excitón libre (60 meV y 29 meV, respectivamente). En un montaje típico para la fabricación de láseres con estructuras 1D de ZnO, uno de los extremos del NW está unido al sustrato, comúnmente zafiro, con una capa buffer, y el otro extremo está libre. Considerando los índices de refracción del zafiro (1.8), ZnO (2.5) y el aire (1.0), los extremos del NW sirven como espejos para construir una cavidad óptica. Los estudios realizados han sugerido que se puede obtener emisión estimulada en este tipo de estructuras, fig. 4.5. Esto mismo se ha observado también en el caso del GaN, creando una unión p-n en NWs individuales, pudiendo obtener láseres emitiendo en el azul y en el UV<sup>28</sup>.

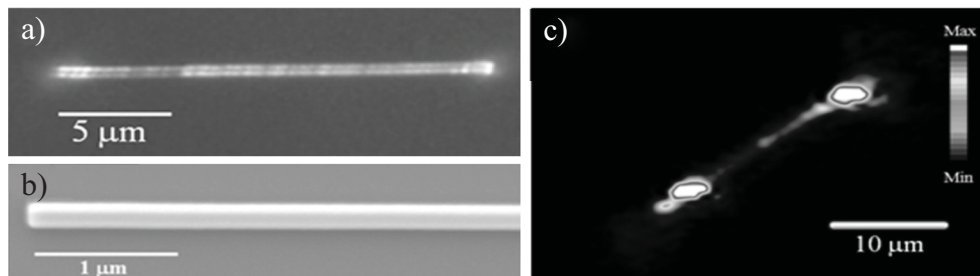


Figura 4.5 a) Imagen de microscopio óptico obtenida bajo iluminación UV e b) imagen SEM de un nanohilo de ZnO; c) emisión láser del nanohilo<sup>28</sup>.

Los NWs de ZnO y GaN también se han utilizado en el diseño de dispositivos LED, siendo necesario en este caso el diseño de una unión p-n de forma axial o radial, fig. 4.6. Las estructuras radiales tienen la ventaja, frente a las axiales, de poseer un mayor área de contacto<sup>44</sup>. El diseño de estos dispositivos pone en desventaja al ZnO frente al GaN, debido a que no se ha obtenido un dopado tipo p reproducible, lo que ha llevado a diseñar LEDs de ZnO (tipo n) combinados con GaN (tipo p) o sobre una plantilla tipo p, donde los nanohilos de ZnO son dispersados sobre un sustrato fuertemente dopado<sup>45</sup>.

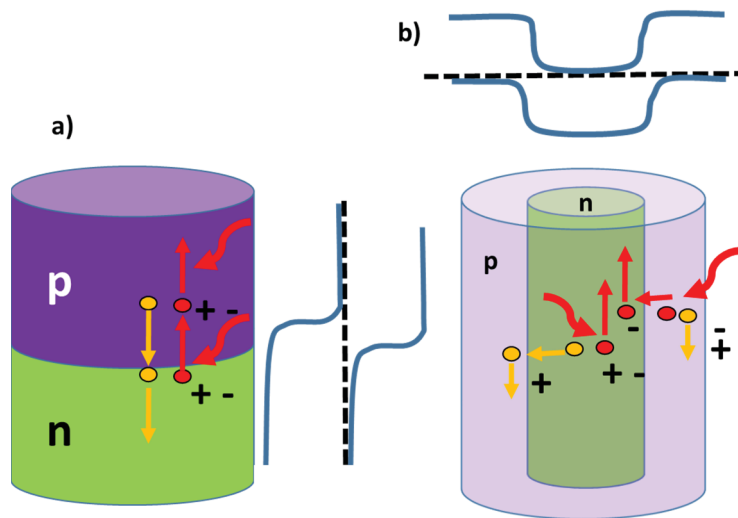


Figura 4.6 a) Nanocolumnas con estructura axial o b) radial para la formación de uniones p-n<sup>86</sup>.

De enorme interés resulta también el uso de estas nanoestructuras como células solares de tercera generación<sup>24,46</sup>, ya que permiten desacoplar los procesos de absorción de fotones y de transporte eléctrico. Por ejemplo, las estructuras 1D deben permitir incrementar la longitud de difusión de los electrones, suministrando caminos directos para la recolección de los electrones fotogenerados. Las estructuras radiales *core/shell*, además, permiten que la separación de portadores tenga lugar a lo largo de la dirección radial, mucho más corta que la axial, incrementando así la eficiencia de colección de la carga, fig. 4.7a-b. Por otro lado, los efectos de la gran superficie de estas estructuras son muy interesantes para conseguir una mayor absorción de los fotones, siendo interesantes sobre todo las estructuras con configuraciones jerárquicas, fig. 4.7c-d<sup>47,48</sup>.



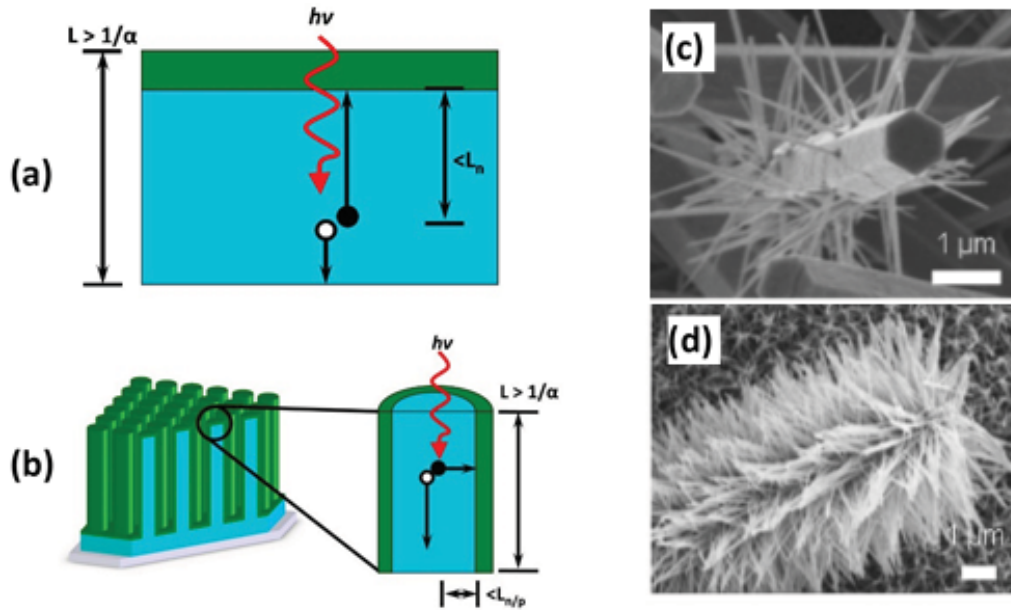


Figura 4.7 a) Estructuras planares de unión p-n frente a b) estructuras radiales en NWs; c-d) imágenes de estructuras jerárquicas ramificadas de NWs de ZnO.

Otra interesante aplicación, en el caso concreto de nanoestructuras de ZnO y GaN, tiene en cuenta el fuerte campo piezoeléctrico que aparece en estructuras cristalinas tipo wurzita no-centro-simétrica, como previamente se comentó en el capítulo 3, efecto especialmente notorio en el caso de pozos cuánticos. Este efecto produce separación de cargas, por lo que puede ser explorado en el campo de la generación de energía. Por otra parte, dicho campo piezo-eléctrico puede servir para controlar el transporte de carga en las uniones, mecanismo muy interesante para dispositivos electrónicos. Todo ello puede ser usado en dispositivos electrónicos que pueden ser activados o controlados por una fuerza o presión, con uso para sensores, unidades lógicas, memorias, etc., dentro del campo conocido como piezotrónica. Por último, cabe destacar que también se están investigando diferentes nanohilos terminados en una punta muy fina, entre otros de ZnO, para utilizarlos en aplicaciones relacionadas con la emisión de campo de electrones<sup>49</sup>.

## **4.4 Estructuras 1D de GaN y ZnO**

A pesar de las grandes similitudes entre ZnO y GaN, existen importantes diferencias entre ambos materiales, también en lo que se refiere a las nanoestructuras obtenidas a partir de ambos. En concreto, el ZnO ofrece una gran tendencia a auto-organizarse y formar nanoestructuras en una gran variedad de formas y tamaños, incluso sin necesidad de utilizar un catalizador<sup>50,51</sup>. Por el contrario, la realización de nanoestructuras 1D de GaN es bastante más compleja, requiriendo por lo general de técnicas de epitaxia costosas.

### **4.4.1 Nanohilos de ZnO**

Los nanohilos de ZnO son especialmente interesantes debido a su facilidad de crecimiento, su elevada calidad cristalina y sus buenas características eléctricas. Los nanohilos de ZnO crecen prácticamente libres de defectos, son mono-cristalinos y tienen una baja concentración de impurezas. Las técnicas de crecimiento más habituales de nanoestructuras de ZnO son transporte en fase vapor<sup>52</sup> y deposición química de vapor<sup>53</sup>.

Estas nanoestructuras son especialmente interesantes en aplicaciones ópticas, debido al elevado gap del ZnO y la alta energía del excitón libre. Esto hace que sean muy interesantes para la fabricación de LEDs en el UV y en el visible (emisión debida a defectos profundos), aunque como ya se ha comentado, uno de los mayores inconvenientes de cara a la realización de dispositivos electro-ópticos se refiere a la dificultad del dopado estable tipo p del ZnO. Esto ha motivado el desarrollo de dispositivos LED híbridos, mediante la fabricación de heterouniones conteniendo ZnO tipo n y un semiconductor tipo p, tal como Si, SiC, GaN, etc., mediante técnicas tales como MBE, HVPE o MOVPE de cara a obtener estructuras de elevada calidad cristalina<sup>46</sup>.

Un campo prometedor para las estructuras 1D de ZnO es el de la fotodetección; sus buenas propiedades estructurales, ópticas y eléctricas lo convierten en un material muy adecuado para la fabricación de detectores en el UV con alto rendimiento, gran rapidez de respuesta y alta sensibilidad. Además, tales detectores pueden ser de bajo coste, resistentes a la radiación y estables químicamente. Existen, de hecho, un gran

número de trabajos sobre fotodetectores de ZnO incluyendo fotoconductores, fotodetectores metal-semiconductor-metal, fotodiodos Schottky y fotodiodos de unión p-n<sup>54</sup>.

Una de las características más notables de las estructuras 1D de ZnO es su gran reactividad en superficie, lo que supone que sus propiedades eléctricas son fuertemente dependientes del entorno y pueden variar notablemente cuando se adhieren moléculas a su superficie. La gran relación superficie/volumen de las estructuras 1D de ZnO las hace así especialmente interesantes como sensores de luz UV y gas<sup>55</sup>. Se ha observado, en concreto, un incremento de los estados de superficie con la disminución del tamaño; además, la concentración de portadores puede verse afectada de forma significativa por los estados de superficie<sup>56</sup>. Se ha visto también una relación directa entre el incremento de las emisiones profundas (en concreto de la emisión en el verde) cuando se reduce el diámetro de los nanohilos, lo que se atribuye a una mayor densidad de defectos en superficie, junto con el incremento de las recombinaciones no radiativas en superficie<sup>57</sup>. También se ha observado que la conductancia de nanohilos de ZnO es extremadamente sensible a la exposición UV, pasando de un estado aislante a conductor, ideal para usar estas estructuras 1D como conmutadores<sup>58</sup>. También se utilizan como sensores de gas, detectores de Hidrógeno, medidas del pH, etc.<sup>59</sup>, debido a su alta relación superficie-volumen, que hace que sus propiedades eléctricas sean extremadamente sensibles a las diferentes especies absorbidas en la superficie. Cabe mencionar también su aplicación como bio-sensores<sup>60</sup>, debido a las excelentes propiedades del ZnO por su no toxicidad, siendo químicamente estable y electro-químicamente activo, habiéndose empezado a explorar, por ejemplo, las posibilidades que abre como sensor de glucosa<sup>61</sup>.

#### 4.4.2 Nanocolumnas de GaN

El enorme interés del GaN (y en general de los compuestos III-nitruros) se ha demostrado en el desarrollo de los diodos azules. No obstante, las dificultades para obtener este material libre de dislocaciones, como se comentó en el capítulo 3, limita la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de alta potencia. Por ello, la disminución de dislocaciones observada en nanoestructuras presenta un enorme atractivo, habiéndose demostrado recientemente que se pueden sintetizar nanocolumnas de GaN con una elevada calidad cristalina y libres de dislocaciones, incluso sobre sustratos con un fuerte

desajuste de red como Si(111) o zafiro, mediante el uso de técnicas de crecimiento como MBE, MOCVD, HVPE, etc.<sup>62,63</sup>. Este efecto se debe a la propia geometría de las estructuras 1D, impidiendo la propagación de dislocaciones deslizantes como consecuencia de las superficies libres correspondientes a las terminaciones laterales de las mismas, lo que permite la relajación de las tensiones<sup>64</sup>. En un principio se podrían crecer nanohilos infinitamente largos sin dislocaciones, siempre que su diámetro sea menor que un determinado diámetro crítico. Este descubrimiento es especialmente interesante para conseguir GaN libre de defectos y con tamaño escalable. En particular, esta relajación lateral posibilita la integración de nanohilos de GaN de alta calidad en circuitos basados en Si, cuya tecnología está muy desarrollada<sup>65</sup>.

Otro de los grandes alicientes de las estructuras 1D de GaN se encuentra en la posibilidad de evitar los efectos piezoeléctricos típicos de los compuestos III-Nitruros. Como se comentó en el capítulo 3, debido a la simetría de la estructura wurtzita, en los compuestos binarios como GaN se origina espontáneamente un dipolo orientado según el eje  $c$  ( $[0001]$ ), apuntando desde el átomo de nitrógeno hacia el átomo metálico. Esta polarización espontánea ( $P_{sp}$ ) es máxima a lo largo del eje  $c$  y nula en los planos no polares,  $m$  (1-100), y  $a$  (11-20). En aplicaciones optoelectrónicas, la separación entre huecos y electrones debido al campo eléctrico interno en el material, conocido como efecto *Stark* de confinamiento cuántico (*Quantum-Confined Stark Effect*, QCSE), causa la separación espacial de las funciones de onda de los portadores, lo que supone una disminución de la eficiencia de la recombinación radiativa, fig. 4.8a. Este efecto se puede evitar en nanoestructuras *core/shell* (conteniendo por ejemplo QWs InGaN/GaN) crecidas a lo largo de las facetas no-polares de las caras  $m$  o  $a$ , ya que se elimina el efecto QCSE y se mejora el solapamiento de las funciones de onda, dando lugar a mejores eficiencias ópticas, fig. 4.8b, siendo así estructuras muy prometedoras para diseñar emisores LED con una mayor eficiencia<sup>66,67</sup>.

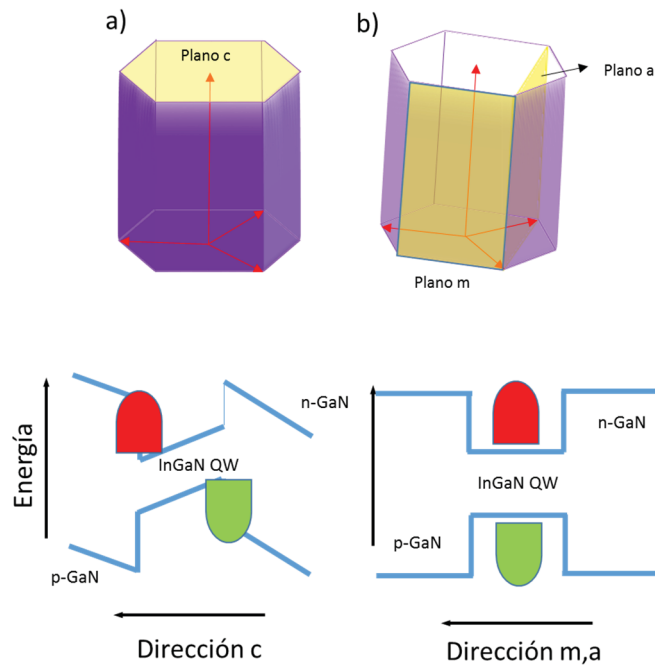


Figura 4.8 Efecto del campo de polarización en la separación de portadores (electrones representados en rojo y huecos representados en verde) para a) pozos cuánticos InGaN/GaN crecidos en un plano *c* o b) en un plano *m* o *a*.

#### 4.5 Nanoestructuras analizadas

En este capítulo se exponen los resultados de los análisis de CL efectuados en estructuras 1D de ZnO y GaN sobre muestras suministradas en colaboración con distintos centros de investigación; en particular, se han estudiado los siguientes conjuntos de muestras:

- Nanohilos de ZnO crecidos por CVD, usando Au como catalizador, en un proceso VLS (vapor-líquido-sólido) (Dpto. de Electrónica, Universidad Barcelona).
- Nanohilos de ZnO crecidos por MOCVD sin el uso de catalizador (Dpto. de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universidad de Valencia).
- Nanohilos de ZnO crecidos por oxidación de láminas de Zn depositadas sobre diferentes sustratos (Dpto. Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid).
- Nanoestructuras *core/shell* de GaN dopadas con Mg (Glo).

Se detallan aquí los métodos de crecimiento empleados para cada conjunto de muestras y las principales características de las nanoestructuras obtenidas, poniendo énfasis en el interés del análisis de sus características ópticas y las ventajas que aporta la técnica de la CL.

#### 4.5.1 Nanohilos de ZnO crecidos por CVD, usando Au como catalizador, en un proceso VLS

Este conjunto de muestras están crecidas mediante la técnica de depósito por evaporación, a partir de ZnO en polvo, utilizando como catalizadores partículas metálicas en un proceso VLS. Este proceso se divide en dos grandes etapas, fig. 4.9: i) la formación de pequeñas gotas metálicas líquidas y ii) la aleación, nucleación y crecimiento de los NWS<sup>68,69</sup>.

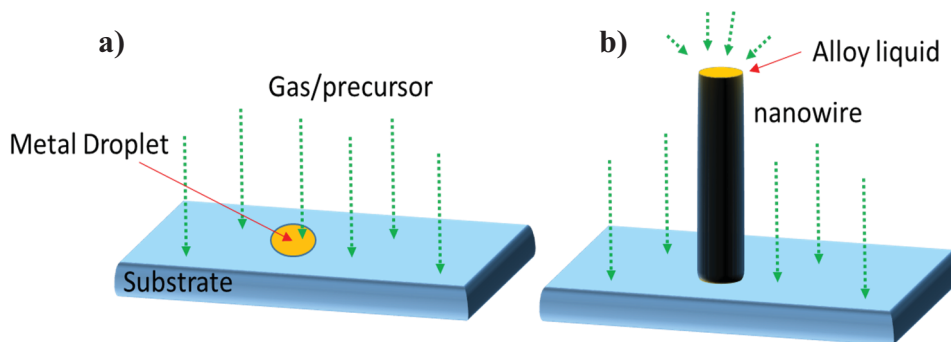


Figura 4.9 Crecimiento por VLS de NWs: a) el sustrato, recubierto con gotas metálicas, se expone a los precursores reactivos; b) NW crecido hacia fuera, con la gota metálica actuando como catalizador.

El crecimiento se realiza sobre un sustrato con superficie limpia y libre de defectos, empleando normalmente obleas semiconductoras o materiales como el zafiro o incluso un vidrio. En primer lugar se realiza el depósito de una capa metálica de espesor muy pequeño, que dará lugar posteriormente a agrupamientos (*clusters*) metálicos sobre la superficie. Una vez que los sustratos están preparados se introducen en un horno, de forma que por calentamiento se forman los *clusters* metálicos, consistentes en pequeñas gotas líquidas con diámetros normalmente inferiores a 100 nm, que actuarán como

catalizadores. Existen diferentes técnicas para conseguir el alineamiento de tales *clusters*, como el uso de litografía por haz de electrones para diseñar máscaras, lo que permite obtener NWs bien alineados<sup>70</sup>

Dado que se requiere la formación de una fase líquida en la superficie, se seleccionan como catalizadores elementos que presenten una temperatura eutéctica relativamente baja, como el Au y el Al. Las temperaturas de crecimiento se encuentran en el rango entre 300 y 1100°C, dependiendo del diagrama de fases binario entre el metal y el material que se quiere crecer. Para un crecimiento epitaxial de los NWs se debe asegurar un contacto directo entre la estructura cristalina del sustrato y las gotas metálicas.

En un segundo paso, se introducen en la cámara, a través de un tubo de reacción, los gases precursores. La superficie de la gota líquida tiene un mayor coeficiente de adhesión que el sustrato sólido (efecto catalizador), por lo que los átomos precursores se depositan en la superficie del líquido y forman una aleación. La incorporación continua de átomos precursores a las gotas líquidas lleva a una sobresaturación del compuesto semiconductor, teniendo como consecuencia el crecimiento de cristales por precipitación en la interfase sólido-líquido, comenzando así el crecimiento del NW. El diámetro del NW viene determinado por el tamaño de la gota metálica, mientras que la tasa de crecimiento depende mucho de las condiciones de sobresaturación, influenciadas por la concentración de vapor del precursor y la temperatura del sustrato. La gota metálica permanece en la punta del NW durante el crecimiento en la mayoría de los casos, fig. 4.9b. La orientación de los NWs está determinada por la constante de red de la superficie del sustrato.

Conviene indicar que el uso de un catalizador metálico puede influenciar las propiedades (eléctricas, ópticas, etc.) de los NWs, habiéndose observado, por ejemplo, que en algunos casos las partículas de Au dan lugar a la aparición de un centro profundo en la banda prohibida en el caso de NWs de Si, reduciendo drásticamente el tiempo de vida medio de los portadores, o la posibilidad de que el Au difunda en la superficie de los NWs, modificando las propiedades de estos<sup>71</sup>.

- **Nanohilos de ZnO crecidos por VLS analizados en esta tesis**

Los NWs analizados se crecieron utilizando como catalizador partículas de Au mediante un proceso VLS, utilizando sustratos de Si, que debido a la oxidación ambiente



se transforman en SiO<sub>2</sub>/Si. Se utilizaron *clusters* de Au de diferente tamaño, depositados por *sputtering*. La síntesis de los NWs se llevó a cabo en un tubo horizontal de cuarzo, a 900°C, utilizando como precursor ZnO en polvo mezclado con polvo de grafito, usando Ar como gas de transporte<sup>72</sup>.

Variando el espesor de la capa de Au depositada se pueden obtener NWs de diferentes dimensiones. Los NWs fabricados pueden presentar tamaños que varían entre 0.4 y 40 μm de longitud y diámetros entre 30 y 300 nm. La densidad de NWs viene determinada también por el espesor de la capa de Au. Los NWs obtenidos no crecen alineados verticalmente, sino en direcciones aleatorias, debido a la falta de compatibilidad de los parámetros de red entre el ZnO y el SiO<sub>2</sub> amorfo, fig. 4.10a.

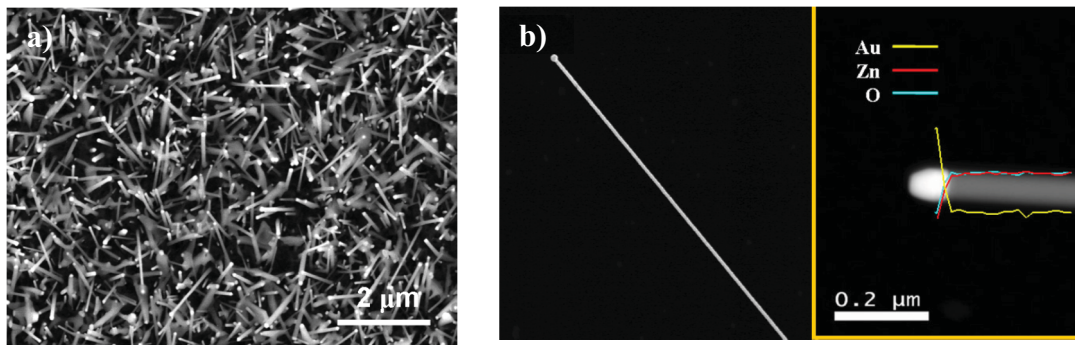


Figura 4.10 a) NWs de ZnO crecidos por evaporación sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> por VLS, usando Au como catalizador; b) detalle de un NW individual y análisis EELS de la interfase entre un NW y la partícula de Au.

Manteniendo el espesor de la lámina de Au e incrementando el tiempo de crecimiento se pueden obtener NWs de mayor longitud, sin que apenas varíe la densidad o el diámetro de los mismos. Los análisis mediante espectroscopía electrónica por pérdida de energía (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) permiten analizar la composición de los NWs, observando que la concentración de Au en la punta del NW y a lo largo del mismo está por debajo del límite de detección (de aproximadamente 1%), así como que la concentración de Zn y O es prácticamente nula en la partícula de Au, fig. 4.10b. Los análisis TEM muestran que los NWs son mono-cristalinos y presentan una elevada calidad estructural. La dirección de crecimiento predominante es la [0001], fig. 4.11a. La superficie libre correspondiente a la terminación lateral de los NWs tiene una rugosidad muy baja, prácticamente de una capa atómica (panel superior izquierdo de la fig. 4.11a).



El panel inferior izquierdo de la fig. 4.11a muestra el diagrama de difracción correspondiente a la dirección [1-210] de la estructura wurzita del ZnO, demostrando la elevada calidad cristalina de los NWs. La fig. 4.11b muestra una imagen TEM de alta resolución correspondiente a la interfase entre el NW y la partícula de Au, permitiendo observar un salto abrupto y una elevada calidad cristalina a lo largo de todo el NW.

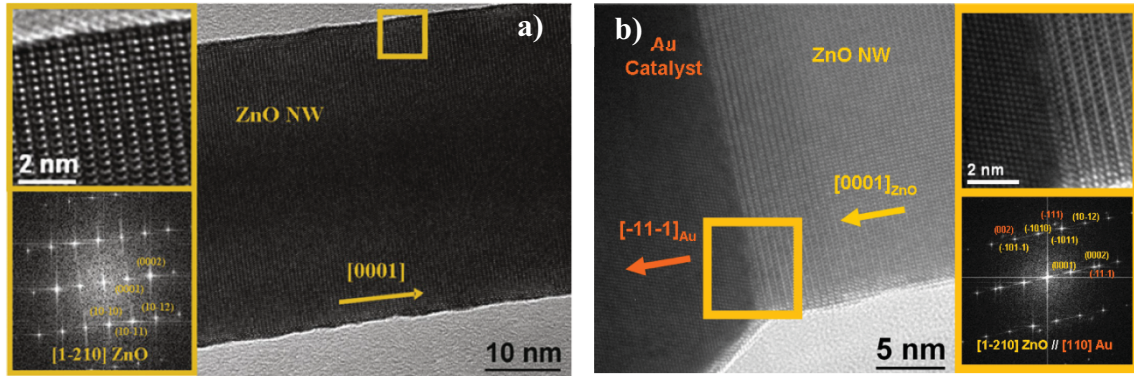


Figura 4.11 Análisis TEM de NWs de ZnO crecidos mediante evaporación sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> por VLS usando Au como catalizador: a) detalle de la rugosidad; b) detalle de la interfase entre un NW y la partícula de Au.

Se han estudiado NWs de diferentes diámetros, para lo que se usaron diferentes espesores de la lámina de Au, tal y como se resume en la tabla 4.1, donde se muestran también los tamaños promedio (diámetros y longitud) de los NWs resultantes. La fig. 4.12 muestra imágenes SEM correspondientes a estas muestras.

Tabla 4.1 Parámetros geométricos de los NWs de ZnO crecidos por VLS analizados.

Espesor de la lámina de Au (nm)	Diámetro de los NWs (nm)	Longitud de los NWs (μm)
3.5	40	0.5
10.5	50	0.8
20.8	65	1.2
41.6	80	1.0
62.4	120	1.6

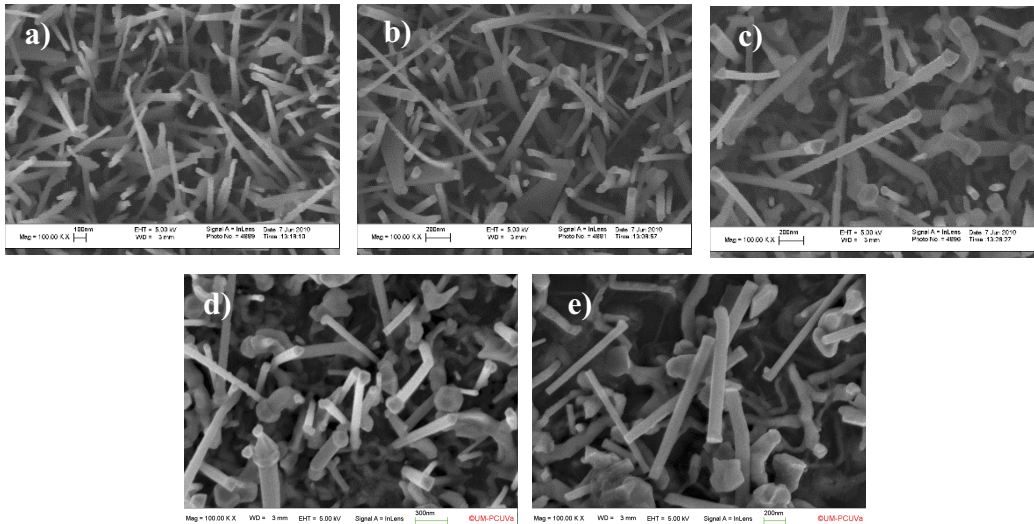


Figura 4.12 Imágenes SEM de NWs de ZnO crecidos por VLS con diferentes diámetros nominales: a) 3.5 nm, b) 10.5 nm, c) 20.8 nm, d) 41.6 nm y e) 62.4 nm.

Para un estudio más detallado de las propiedades ópticas de los NWs mediante CL, se realizó también una deposición de los NWs sobre rejillas de Cu típicas para análisis TEM. Para ello, se coloca la rejilla de Cu sobre la muestra conteniendo los NWs y se frota suavemente, con lo que se consigue arrancar algunos NWs, que quedan adheridos a la rejilla de Cu. La fig. 4.13a muestra la imagen SEM de una rejilla de Cu conteniendo varios NWs aislados. Como puede verse en la fig. 4.13c, la imagen pancromática correspondiente a un NW aislado presenta importantes inhomogeneidades, lo que se relaciona con la distribución de los NRRCs, como se describe en los resultados.

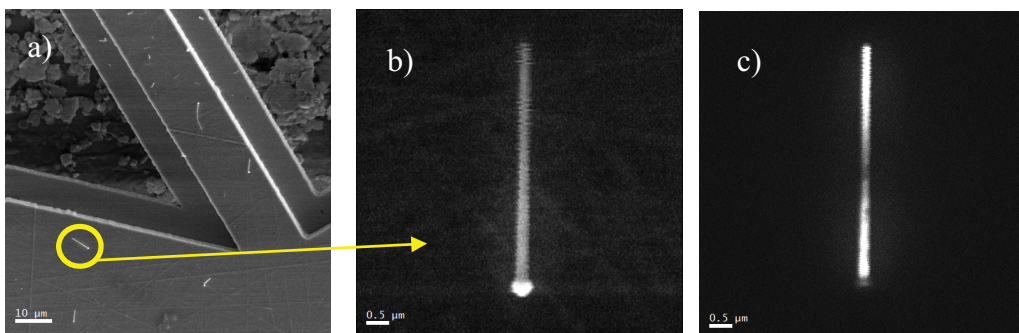


Figura 4.13 a) Imagen SEM de una rendija conteniendo varios NWs; b) imagen SEM de un NW aislado; c) imagen pancromática CL del mismo NW.

#### 4.5.2 Nanocolumnas de ZnO crecidas por MOCVD sin uso de catalizador

La epitaxia MOVPE, también denominada como MOCVD, es un método de deposición en fase vapor de alta calidad con el que se produce un crecimiento epitaxial de compuestos semiconductores donde al menos alguno de los precursores es un compuesto metal-orgánico. Es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para el crecimiento epitaxial de películas delgadas semiconductoras y dispositivos a escala comercial, permitiendo obtener capas epitaxiales y estructuras multicapa de muy alta calidad con espesores tan delgados como unas pocas capas atómicas, siendo especialmente usada para el crecimiento de semiconductores compuestos III-V<sup>73</sup>.

En este método, cada precursor en estado gaseoso se transporta de manera independiente hasta el reactor por medio de un flujo de gas inerte, con el fin de evitar que los precursores reaccionen químicamente entre sí antes de llegar al reactor. Una vez que los precursores se encuentran dentro del reactor, se producen diferentes procesos físico-químicos caracterizados por la dinámica de transporte de los precursores hacia el sustrato y la interacción de éstos sobre la superficie cristalina, fig. 4.14: i) transferencia de los precursores hacia el sustrato; ii) adsorción de los precursores en la superficie del sustrato; iii) procesos de superficie: difusión de los precursores, reacciones químicas e incorporación de moléculas a la red cristalina; iv) desorción de los productos residuales; v) transferencia de los productos residuales al gas de transporte; vi) evacuación de los productos residuales del reactor.

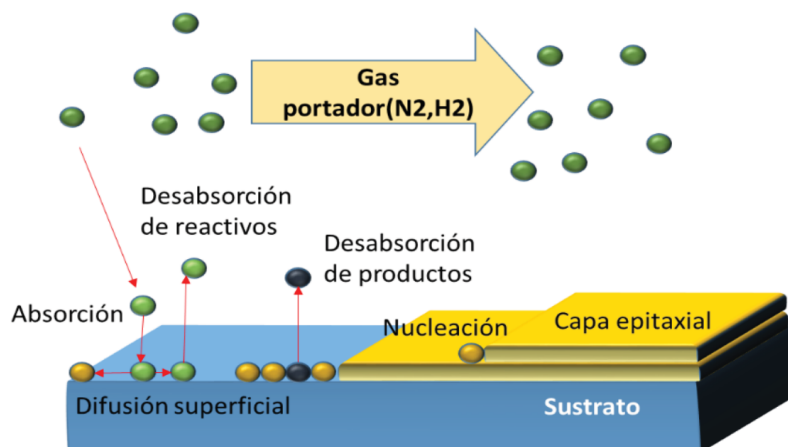


Figura 4.14 Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento MOCVD.

La formación de la capa epitaxial se produce, por tanto, por pirólisis de los productos químicos constitutivos de la capa a formar. El proceso no se desarrolla en completo vacío, sino en una atmósfera de gas a presiones moderadas (de 2 a 100 kPa). Uno de los inconvenientes de esta técnica es el gran número de parámetros que hay que controlar para asegurar una buena uniformidad y reproducibilidad en el proceso de crecimiento, por lo que es una técnica compleja. Los principales parámetros a controlar en el crecimiento de semiconductores compuestos son la temperatura de depósito, la relación de flujos de los precursores y la presión.

- **Nanocolumnas de ZnO crecidas por MOCVD analizadas en esta tesis**

En esta tesis se han analizado mediante CL NRs de ZnO verticalmente alineados crecidos por el Dpto. de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universidad de Valencia (España), usando un reactor atmosférico MOCVD. El crecimiento se llevó a cabo sin utilizar catalizadores, usando como sustratos obleas de zafiro orientadas según el eje *c*, habiéndose analizado dos situaciones: i) crecimiento directo sobre el sustrato, y ii) uso de una capa buffer de ZnO. Como precursor de Zn se utilizó el compuesto metal-orgánico DMZn-TEN (dimetil zinc trietilenamina). La capa buffer se creció a 450°C durante 30 minutos usando hidrógeno como gas portador y *t*-BuOH (terbutanol) como precursor de oxígeno. Los arrays de NRs de ZnO fueron sintetizados a 800°C usando helio como gas portador y N<sub>2</sub>O como precursor de oxígeno.

Para analizar la influencia de los parámetros de crecimiento sobre la calidad de los NRs se variaron las tasas de flujo de los precursores individuales (flujo de N<sub>2</sub>O entre 300 y 900 sccm / flujo de DMZn-TEN entre 15 y 95 sccm), variando también de esta forma la relación de tasas,  $R_{VI/II}$ , entre 80 y 300. También se ha analizado el efecto del tiempo de crecimiento de los NRs, variando este parámetro entre 5 y 15 minutos para NRs crecidos directamente sobre el sustrato, y entre 10 y 40 minutos para NRs crecidos usando capa buffer. La influencia de los diferentes parámetros sobre las características geométricas de los NRs es muy clara<sup>74</sup>, fig. 4.15. En esta tesis se analizó, adicionalmente, la influencia sobre las propiedades ópticas de los NRs.

Los análisis de CL se realizaron sobre los arrays de NRs, fig. 4.16, así como sobre NRs aislados sobre rejillas de Cu. Como se observa en la Fig. 4.16b, la emisión de luminiscencia presenta fuertes inhomogeneidades locales, siendo necesario el análisis



local de sus propiedades, para lo que es especialmente interesante la alta resolución espacial de la CL.

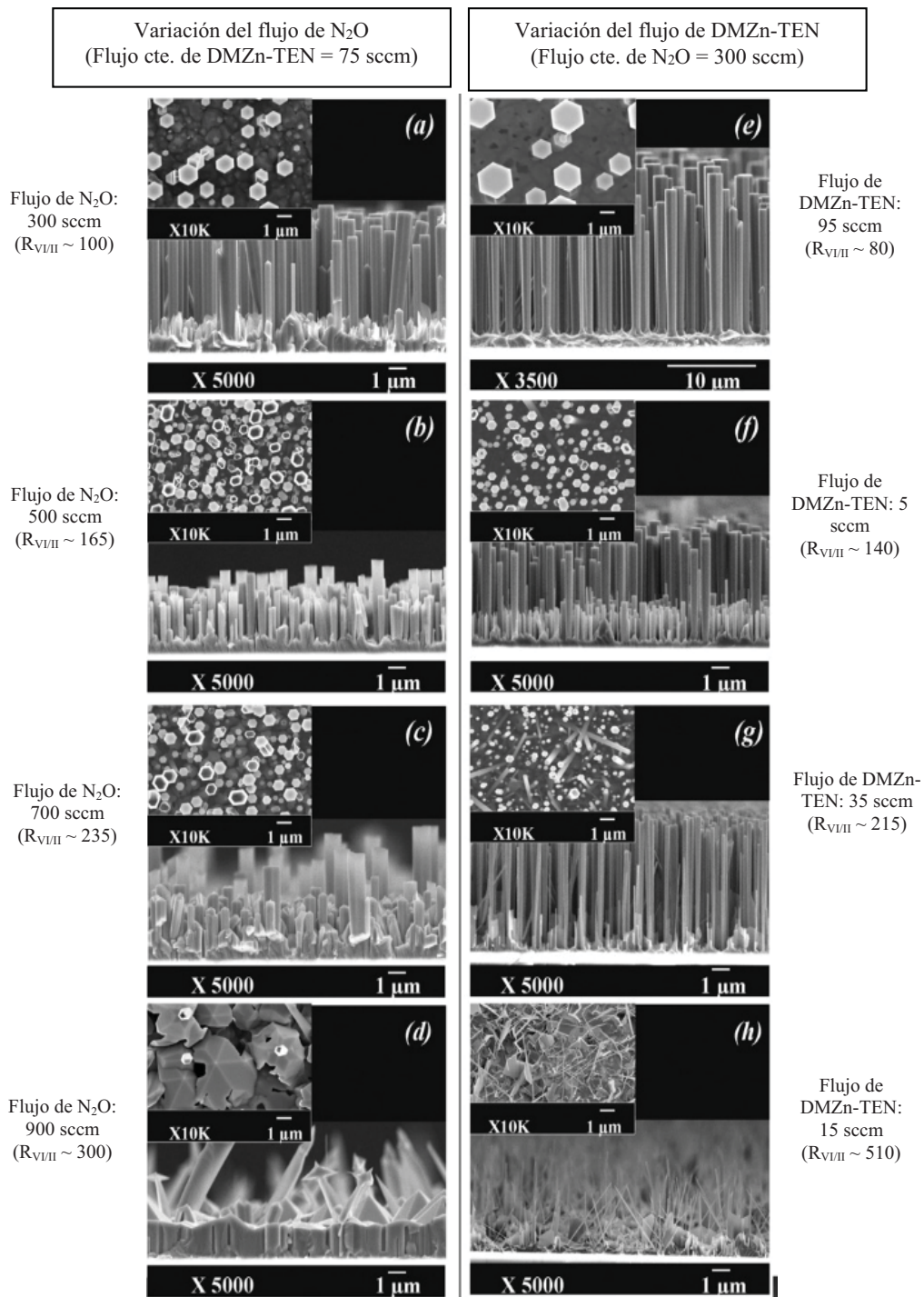


Figura 4.15 Imágenes SEM en sección transversal y en sección plana (recuadro) de NRs de ZnO crecidos con diferentes tasas VI/II: a) 100, b) 165, c) 235, d) 300, e) 80, f) 140, g) 215 y h) 510.

En este estudio fue especialmente interesante la correlación entre los resultados de CL y los obtenidos mediante espectroscopía micro-Raman, técnica que aporta información sobre los niveles vibracionales (fonones) y permite identificar modos asociados a defectos.

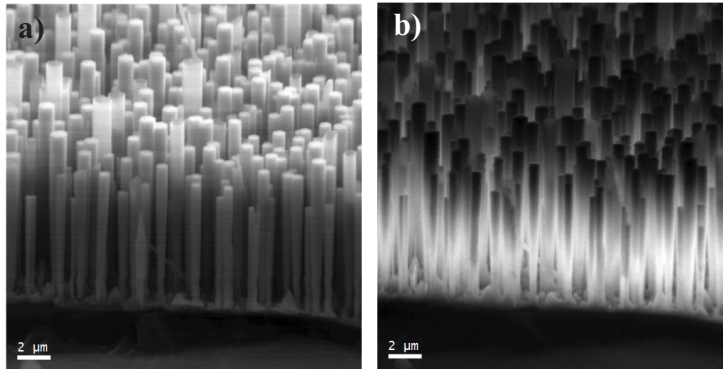


Figura 4.16 a) Imagen SEM e b) imagen pancromática de NRs de ZnO crecidos por MOCVD sin catalizador.

### 4.5.3 Nanohilos de ZnO crecidos por oxidación de láminas de Zn depositadas sobre diferentes sustratos

También se han analizado en esta tesis NWs de ZnO crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales (LCC) del Dpto. de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid por un proceso de oxidación térmica de láminas de Zn, en un proceso mucho más sencillo y económico que los mencionados anteriormente, CVD y MOCVD. Para este crecimiento se ha seguido el método desarrollado por Wang y colaboradores para la deposición de láminas de ZnO de alta calidad sobre sustratos de Si<sup>75</sup>. Una de las grandes ventajas de este método es que dichas láminas pueden obtenerse a temperaturas relativamente bajas (en torno a 400°C) lo que es un requisito necesario si se quiere utilizar durante el proceso de fabricación de algún tipo de dispositivo sobre sustratos tales como vidrios.

El proceso de obtención de una lámina de ZnO consta de dos etapas: a) deposición, mediante evaporación térmica, de una lámina policristalina de Zn metálico; b) posterior oxidación de esta lámina en condiciones atmosféricas a baja temperatura (400-500°C). El

equipo de deposición es relativamente sencillo y básicamente consta de un sistema de vacío y un horno horizontal móvil<sup>76</sup>.

Este proceso de fabricación de láminas de ZnO se ha realizado sobre diversos sustratos (GaSb, CdTe, KBr y LiNbO<sub>3</sub>) y para diferentes condiciones de deposición y oxidación. En la primera fase de deposición de Zn, se coloca la fuente (Zn Metálico 3N) en el extremo inferior de una cápsula de cuarzo – que se mantiene en vacío dinámico,  $\sim 10^{-5}$  Torr –, colocando el sustrato en la boca de la misma. A continuación, el horno se desplaza de manera que cubra la cápsula. Se ha observado que generalmente la temperatura óptima de evaporación del Zn metal está en torno a 800°C. Los tiempos de deposición empleados oscilan entre 3 y 5 minutos, consiguiéndose espesores de la capa de Zn de 10-30  $\mu\text{m}$ . Las láminas metálicas conseguidas mediante este método son policristalinas, observándose siempre la estructura hexagonal del Zn en los microcristales formados, fig. 4.17a. Durante esta deposición el sustrato se calienta muy poco (60-80°C), observándose que este ligero aumento de temperatura parece resultar inocuo en cuanto a producir contaminación de la lámina de Zn por difusión de las especies presentes en el sustrato, tal y como demuestran los análisis de composición de la lámina de Zn realizados mediante EDX-SEM, fig. 4.17b.

Posteriormente a la deposición de la lámina de Zn, se procede a su oxidación en condiciones ambientales a temperaturas entre 400 y 500°C, con tiempos de oxidación que abarcan desde unas pocas horas hasta varios días. Este proceso da lugar a la formación de una capa de ZnO, cuyo espesor depende del espesor de la lámina de Zn previamente depositada y de las condiciones de oxidación. En algunos casos, adicionalmente a la formación de la lámina de ZnO se ha observado la formación de NWs.

- **NWs de ZnO crecidos por oxidación de láminas de Zn analizados en esta tesis**

En el caso concreto de la deposición de láminas de Zn y su posterior oxidación sobre sustratos de CdTe, KBr y LiNbO<sub>3</sub>, adicionalmente a la capa de ZnO se ha observado la formación de nanohilos de ZnO, fig. 4.18. Por el contrario, no se ha observado la formación de ningún tipo de nanoestructuras en el caso de la deposición sobre otro tipo de sustratos, como por ejemplo GaSb.

El análisis mediante HRTEM de los NWs de ZnO obtenidos muestra que son estructuras monocristalinas, de alta calidad y con muy baja densidad de defectos cristalinos.

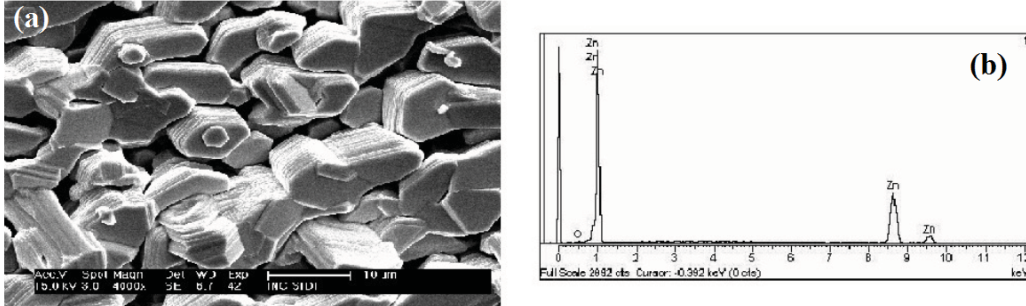


Figura 4.17 a) Imagen SEM y b) espectro EDX de una lámina metálica policristalina de Zn depositada mediante evaporación de Zn a 800°C sobre un sustrato de CdTe.

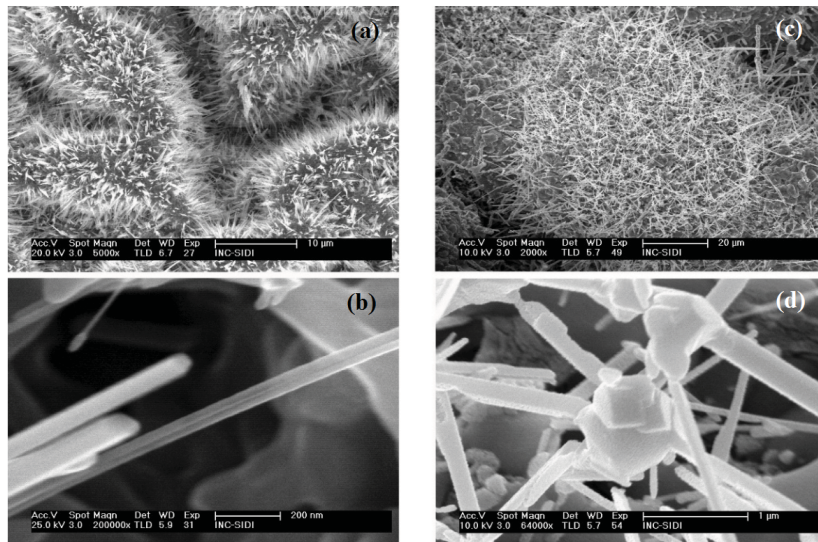


Figura 4.18 Imágenes SEM a diferentes aumentos de NWs de ZnO (a-b) crecidos sobre sustratos de CdTe o (c-d) sobre sustratos de KBr.

Por otro lado, se observan importantes diferencias entre los NWs formados dependiendo del tipo de sustrato. En la fig. 4.18 se muestra un ejemplo de estas diferencias en NWs obtenidos sobre sustratos CdTe y KBr. Los NWs obtenidos usando sustratos de CdTe son mucho más delgados, con espesores en el rango de 40-80 nm, mientras que sobre KBr presentan una mayor dispersión de diámetros, con tamaños que van de 70 nm a 300 nm. Así mismo, la densidad de nanohilos es mucho mayor en la



muestra de CdTe respecto a la de KBr para las mismas condiciones de crecimiento. Estos resultados parecen indicar que el sustrato no es únicamente un soporte donde depositar y oxidar el Zn, sino que debe jugar un papel más activo en la formación y desarrollo de los nanohilos de ZnO. En este sentido, parece que tanto la posible estructura de la lámina inicial de Zn como la difusión de diferentes elementos procedentes del sustrato hacia la lámina pueden afectar de manera crítica tanto a la morfología como a las propiedades físicas de los hilos formados, fig. 4.19.

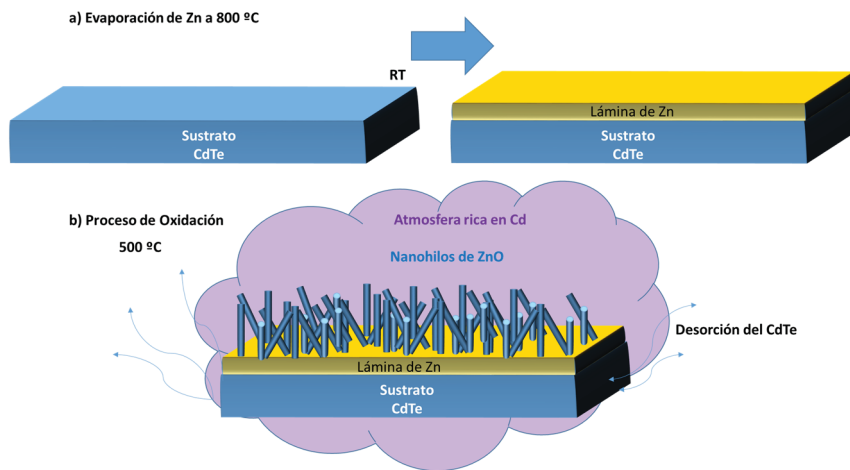


Figura 4.19 Proceso de crecimiento de NWs por oxidación térmica a baja temperatura de una capa de Zn evaporada previamente sobre un sustrato de CdTe.

Estas observaciones coinciden con las realizadas por otros investigadores, habiéndose observado por lo general que la oxidación térmica de láminas de Zn da lugar a la obtención de láminas o nanoestructuras de ZnO dependiendo de las condiciones de crecimiento tales como temperatura, tiempo, uso de catalizadores, gas de la atmósfera de oxidación, etc.<sup>77</sup>.

También se han analizado las propiedades de luminiscencia de los NWs tras un proceso de irradiación con iones de  $\text{Ar}^+$  de baja energía, estudiando los cambios en las emisiones NBE y DLE antes y después de la irradiación.

#### 4.5.4 Nanoestructuras *core/shell* de GaN dopadas con Mg crecidas por MOCVD

Como se ha mencionado previamente, la técnica MOCVD permite la deposición de gran calidad de capas delgadas y nanoestructuras semiconductoras, siendo también ampliamente utilizada para el crecimiento de nanoestructuras III-N, con enormes expectativas en aplicaciones optoelectrónicas. En particular, y como ya se ha comentado, las estructuras 1D basadas en GaN presentan un elevado interés para superar las limitaciones de los dispositivos optoelectrónicos basados en capas epitaxiales de GaN crecidas sobre sustratos foráneos, ya que estas poseen una elevada densidad de dislocaciones, así como efectos de polarización, siendo ambos perjudiciales de cara al rendimiento final y tiempo de vida de los dispositivos. Hoy en día es posible fabricar nanoestructuras de GaN de muy elevada calidad cristalina, libres de dislocaciones, con la ventaja adicional de poder crecer, sobre las caras no polares, heteroestructuras radiales conteniendo pozos cuánticos, siendo estructuras muy prometedoras para la fabricación de LEDs, por ejemplo.

En la actualidad, uno de los métodos más empleados para este tipo de crecimientos de nanoestructuras de III-N es el crecimiento sobre áreas seleccionadas (*Selective Area Growth*, SAG)<sup>78</sup>. La principal ventaja de la técnica SAG es que permite el crecimiento espacial controlado de capas epitaxiales a través de aperturas en un sustrato (en el que previamente se han definido los motivos geométricos), fig. 4.20.

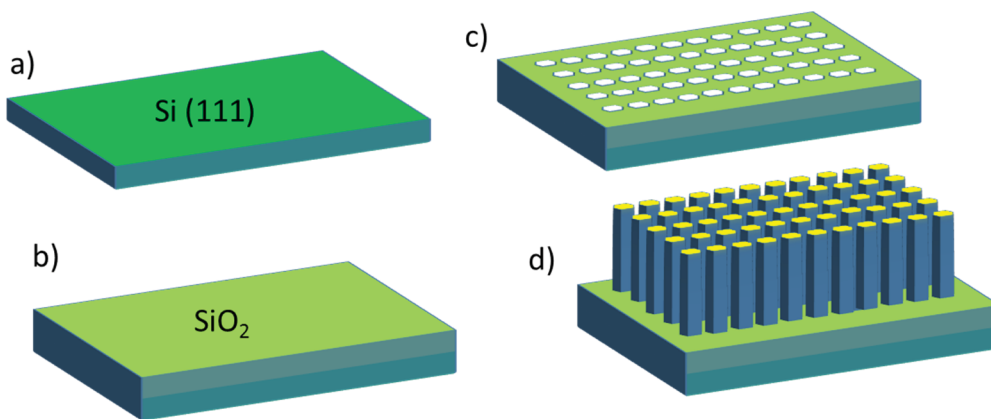


Figura 4.20 Esquema de un proceso de crecimiento de nanoestructuras mediante la técnica SAG: partiendo de un sustrato de Si (a) se deposita una capa dieléctrica (b) sobre la que se realizan aperturas mediante litografía por haz de electrones (c) y el posterior crecimiento de las nanoestructuras por MOCVD (d).

La técnica SAG combina la litografía y el crecimiento por MOVPE. El proceso consiste en el depósito de una máscara dieléctrica en un sustrato mediante un proceso de fotolitografía o litografía por haz de electrones. El propósito de la máscara dieléctrica es el de introducir zonas que bloqueen el crecimiento sobre el sustrato para el posterior proceso MOVPE. Así, los precursores que llegan en fase gaseosa a la superficie del sustrato no cristalizan en las zonas con máscara dieléctrica; las especies gaseosas, por el contrario, difunden hasta las zonas sin máscara en contacto con el sustrato, sobre las que se produce el crecimiento epitaxial. En un crecimiento SAG la difusión de especies reactivas se puede categorizar en tres tipos: difusión vertical en fase vapor, difusión lateral en fase vapor y migración superficial desde las zonas enmascaradas. Un crecimiento SAG óptimo es aquel en el que se produce sólo crecimiento en las regiones expuestas y no se produce ningún crecimiento parásito, generalmente policristalino, sobre las zonas de máscara. Las condiciones de crecimiento selectivo óptimo dependen de las condiciones de crecimiento, específicamente de la temperatura, presión y fracción molar de las especies reactivas.

Por otra parte, un proceso fundamental en la fabricación de dispositivos LED a partir de nanoestructuras de III-N es la obtención de la unión p-n en la propia nanoestructura. En el caso del crecimiento MOVPE esto se puede conseguir cambiando las especies reactivas, siendo posible obtener uniones p-n axiales o radiales, fig. 4.21.

En el caso concreto del GaN, el material crece de forma nativa tipo n, si bien un control preciso de la densidad de electrones se puede realizar mediante el dopado con Si, donde el  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  es una impureza donora. En el caso concreto de la técnica MOCVD se puede controlar la concentración de electrones introduciendo silano ( $\text{SiH}_4$ ) y controlando su flujo. Por otro lado, para el dopado tipo p del GaN se han empleado diferentes impurezas aceptoras, siendo el Mg la única impureza que ha permitido resultados reproducibles y por ello el mejor candidato encontrado hasta la fecha. El  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  es un aceptor relativamente profundo; los primeros pasos con el Mg no fueron fáciles por dos razones: en primer lugar, el H (que está siempre presente en las técnicas de crecimiento MOCVD y HVPE), pasiva al Mg formando complejos eléctrica y óptimamente inactivos<sup>79</sup>, y en segundo lugar se produce una auto-compensación en las muestras cuando aumenta la concentración de Mg por encima de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La conversión de la alta resistividad del GaN:Mg hidrogenado en conductividad tipo p se consigue mediante un tratamiento térmico

posterior al crecimiento que se puede realizar por ejemplo con un recocido a temperaturas por encima de 600°C o por la irradiación con un haz de electrones<sup>80</sup>.

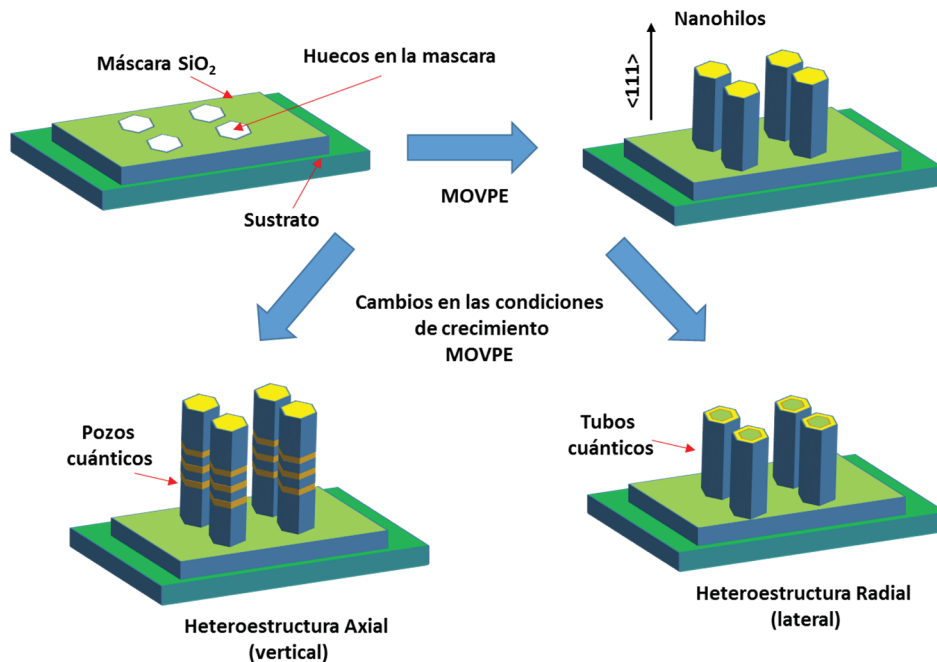


Figura 4.21 Estructuras axiales y radiales obtenidas variando las condiciones de crecimiento en un proceso SAG.

El dopado tipo p del GaN mediante la incorporación de Mg sigue siendo en realidad un proceso complicado, más aún en el caso de nanoestructuras. En realidad no se conoce con gran certeza qué niveles de defectos aparecen en el GaN como resultado del dopado con Mg. Sí se sabe que introduce un aceptor  $Mg_{Ga}$  con energías de ionización de 200 meV<sup>81</sup>. Debido a esta elevada energía de activación, se precisa de una elevada concentración de Mg (cercana al límite de solubilidad) para alcanzar concentraciones adecuadas de huecos libres ( $>10^{17}cm^{-3}$ ). La incorporación de Mg como aceptor depende de la relación de flujos de los precursores III/V, de la naturaleza de los precursores, de la temperatura de crecimiento y del flujo del propio precursor del Mg, generalmente di-etil Mg o di-metil Mg. Por otro lado, también es conocida la influencia de las caras cristalográficas (facetas) en la incorporación de impurezas<sup>78</sup>. Sin embargo, y a pesar de su gran interés, el dopado con Mg de las caras semipolares y/o no polares del GaN se ha

estudiado muy escasamente. Más aún, aunque la incorporación de Mg es crucial para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, no es fácil determinar el nivel de dopado efectivo en estructuras de dimensiones reducidas, debido a que las técnicas de caracterización eléctricas usadas habitualmente para este propósito (efecto hall, medidas CV) son difíciles de aplicar en nanoestructuras. En este sentido, las técnicas de luminiscencia permiten una ruta alternativa para estudiar la incorporación de Mg en el caso de estructuras de dimensiones nanométricas. En particular, la CL resuelta espectralmente permite la obtención de espectros con una muy elevada resolución espacial, comparada con otras técnicas ópticas como la  $\mu$ PL. Esto hace que la CL sea una técnica única para la caracterización de nanoestructuras de GaN dopadas con Mg, ya que permite el estudio de las posibles diferencias en la incorporación de Mg en las diferentes facetas, así como analizar en detalle la homogeneidad de las nanoestructuras.

En el espectro de luminiscencia de una muestra de GaN dopada con Mg aparece una emisión DAP en 3.26 eV, seguida de sus réplicas fonónicas LO<sup>82</sup>. Sin embargo, para ciertos niveles de dopado los picos de la región UV se ensanchan, se desplazan hacia el rojo y aparentemente se transforman en una única banda estructurada en torno a 3.16-3.2 eV<sup>83</sup>. Además para concentraciones de Mg superiores a  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> se observa una banda azul en torno a 2.7-2.9 eV. Se ha observado que cuando esta banda azul emerge como transición dominante, la concentración de huecos satura (disminuyendo para contenidos mayores de Mg), produciéndose un proceso de auto-compensación<sup>84</sup>. Varias investigaciones señalan, por otra parte, que las fluctuaciones de potencial – que aparecen en semiconductores fuertemente dopados o altamente compensados como resultado de una distribución aleatoria de las impurezas cargadas – pueden ser sustanciales en el GaN fuertemente dopado<sup>85</sup>.

- **Nanocolumnas de GaN crecidas por MOCVD analizadas en esta tesis**

En esta tesis se analizaron nanocolumnas de GaN crecidas mediante SAG en un reactor MOVPE. El trabajo se hizo en colaboración con el Instituto Jaume Almera (CSIC), Barcelona. Las muestras consisten en estructuras coaxiales n-p distribuidas homogéneamente sobre un sustrato de Si (conteniendo una capa *buffer* de GaN), crecidas utilizando como precursores trimetilgalio y amoníaco. Las nanocolumnas poseen un núcleo interno tipo n, una subcapa tipo n fuertemente dopada y una capa p exterior, fig. 4.22. La capa externa que rodea el núcleo no dopado es de unos 150 nm de espesor en el

lateral prismático de la nanocolumna, con un espesor de 25-30 nm en las caras piramidales. Estas nanocolumnas contienen planos laterales no polares (planos m), planos polares (1000) (plano de la base) y planos semipolares r al estar terminadas en una punta piramidal hexagonal.

En concreto, en esta tesis se analizaron mediante CL un conjunto de muestras en las que se varió el flujo de Mg/Ga, con la idea de introducir diferentes concentraciones de Mg. La activación del Mg se realizó mediante un tratamiento térmico posterior al crecimiento a 700°C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 15 minutos. Mediante el análisis llevado a cabo se pudo determinar la distribución espacial en las nanocolumnas de los aceptores de Mg y de las emisiones asociadas a defectos. En concreto, como se explicita en los resultados obtenidos, las emisiones de luminiscencia no están distribuidas homogéneamente en las nanoestructuras. Los patrones de luminiscencia observados, junto con el análisis espectral detallado de cada región, permiten obtener una indicación de la incorporación y activación de los aceptores de Mg en las distintas caras (no polares y semi-polares), así como del efecto de modificar el flujo Mg/Ga y del efecto del tratamiento térmico posterior.

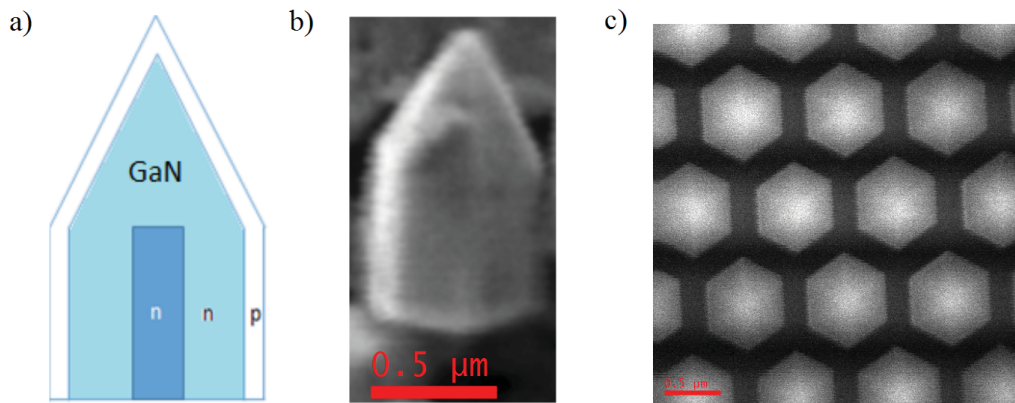


Figura 4.22 a) Esquema de la estructura de las nanocolumnas de GaN analizadas; b) imagen SEM de una nanocolumna en sección transversal; c) imagen SEM en vista superior de varias nanocolumnas.

Debido al tamaño nanométrico de las nanoestructuras analizadas en este capítulo, es preciso utilizar siempre, por lo general, bajos voltajes de aceleración, persiguiendo con ello obtener una mayor resolución (tal y como se explicó en el capítulo 2). La fig. 4.23 muestra las simulaciones realizadas con el programa Casino para dos valores diferentes

del voltaje de aceleración (5 y 20 kV), considerando un análisis de CL en vista superior de los NRs de GaN. En la figura se muestra de forma esquemática las dimensiones de una nanoestructura y la profundidad de penetración del haz de electrones.

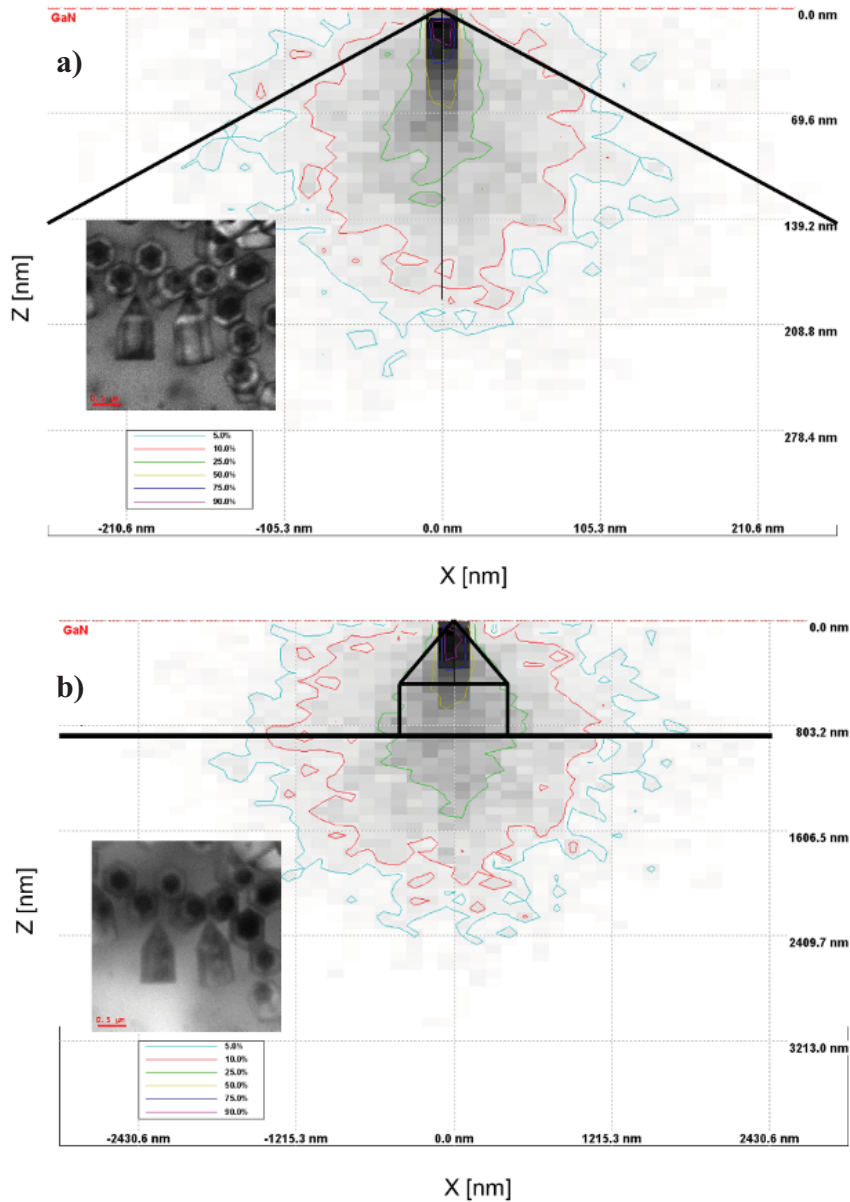


Figura 4.23 Simulaciones mediante el programa Casino de la dispersión de electrones en las nanoestructuras de GaN analizadas en esta tesis: a)  $E_b=5$  kV; b)  $E_b=20$  kV. Se muestra también la imagen pancromática obtenida con cada voltaje de aceleración.



Como se comprueba en las simulaciones, para poder caracterizar de forma aislada las diferentes facetas de las estructuras es necesario usar bajos voltajes de aceleración. Esto mismo se corrobora en las imágenes pancromáticas, fig. 4.23. Con un voltaje de aceleración de 20 kV se excitan no sólo los NRs sino también las capa inferiores (capa buffer de GaN y el sustrato), de forma que en este caso resulta imposible distinguir de dónde procede la emisión de luminiscencia. La imagen pancromática obtenida a 5 kV permite resolver muchos más detalles, como los defectos asociados a las aristas y a la punta de las nanocolumnas en la luminiscencia, donde puede intuirse la presencia de NRRCs. En este caso resultó especialmente interesante la combinación de los análisis CL con análisis TEM de alta resolución, fig. 4.24, donde puede observarse la acumulación de defectos cristalinos en ambas regiones (facetas laterales y punta). Un inconveniente de la técnica HRTEM es que las nanocolumnas no son transparentes al haz de electrones en toda su sección, por lo que solo se aprecian con claridad los defectos en las zonas más delgadas de las nanoestructuras.

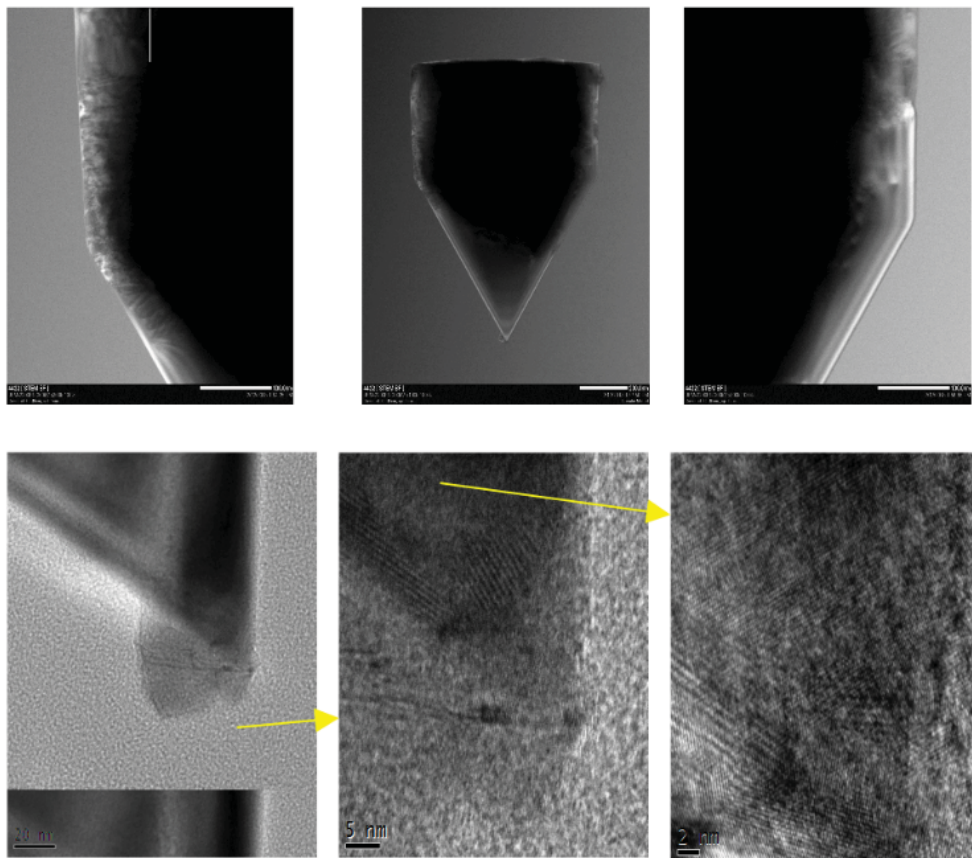


Figura 4.24 Imagen TEM de alta resolución de las nanocolumnas de GaN analizadas, observándose defectos en las aristas y en la punta.



## 4.6 Bibliografía

- <sup>1</sup> M. Law, J. Goldberger, and P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 83 (2004).
- <sup>2</sup> R.N. Musin and X.Q. Wang, *Phys. Rev. B* **74**, 1 (2006).
- <sup>3</sup> A. Surendiran, S. Sandhiya, S.C. Pradhan, and C. Adithan, *Indian J. Med. Res.* **130**, 689 (2009).
- <sup>4</sup> S. Nie, Y. Xing, G.J. Kim, and J.W. Simons, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **9**, 257 (2007).
- <sup>5</sup> Jun Wang and Peter J. Dortman, *Aust. Government, Dep. Def. DSTO-TN-05*, 1 (2004).
- <sup>6</sup> A. Globus, D. Bailey, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, R. Merkle, and D. Srivastava, *J. Br. Interplanet. Soc.* **51**, 145 (1998).
- <sup>7</sup> F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A.C. Ferrari, *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- <sup>8</sup> J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C.S. Lee, and S.T. Lee, *Nano Today* **5**, 313 (2010).
- <sup>9</sup> J. Ramsden, *Essentials of Nanotechnology* (2012).
- <sup>10</sup> J. Xu, D. Convey, D. Yuchi, and J. Liu, *Microsc. Microanal.* **19**, 1980 (2013).
- <sup>11</sup> A. Gustafsson, M.-E. Pistol, L. Montelius, and L. Samuelson, *J. Appl. Phys.* **84**, 1715 (1998).
- <sup>12</sup> A. Hayashida, T. Sato, S. Hara, J. Motohisa, K. Hiruma, and T. Fukui, *J. Cryst. Growth* **312**, 3592 (2010).
- <sup>13</sup> H. Yang, X. Wang, H. Shi, S. Xie, F. Wang, X. Gu, and X. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 5144 (2002).
- <sup>14</sup> T. Oku, T. Nakayama, M. Kuno, Y. Nozue, L.R. Wallenberg, K. Niihara, and K. Suganuma, *Mater. Sci. Eng. B* **74**, 242 (2000).
- <sup>15</sup> B.Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
- <sup>16</sup> D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, S. T. Lee, *Science* **299**, 1874 (2003).
- <sup>17</sup> S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, and V. V Moshchalkov, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 174 (2008).
- <sup>18</sup> M.W. Dashiell, U. Denker, C. Müller, G. Costantini, C. Manzano, K. Kern, and O.G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1279 (2002).
- <sup>19</sup> D. Schleuning, R. Pathak, C. Luong, E. Weiss, T. Hasenberg, *Proc. of SPIE* **7198**, 719802 (2009).
- <sup>20</sup> H.Y. Ryu, K.H. Ha, S.N. Lee, T. Jang, H.K. Kim, J.H. Chae, K.S. Kim, K.K. Choi, J.K. Son, H.S. Paek, Y.J. Sung, T. Sakong, O.H. Nam, and Y.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 3 (2006).

- <sup>21</sup> J.C. Wang, C.H. Fang, Y.F. Wu, W.J. Chen, D.C. Kuo, P.L. Fan, J.A. Jiang, and T.E. Nee, *J. Lumin.* **132**, 429 (2012).
- <sup>22</sup> L. Schmidt-Mende and J.L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today* **10**, 40 (2007).
- <sup>23</sup> J.L. Pau, C. Bayram, P. Giedraitis, R. McClintock, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 2006 (2008).
- <sup>24</sup> J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M.H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H.Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, and M.T. Borgström, *Science* **339**, 1057 (2013).
- <sup>25</sup> D. Bayerl and E. Kioupakis, *Nano Lett.* **14**, 3709 (2014).
- <sup>26</sup> S. Tans, A. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* **672**, 669 (1998).
- <sup>27</sup> N. Tansu, J.Y. Yeh, and L.J. Mawst, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4038 (2003).
- <sup>28</sup> S.H. Lee, *Advances in Materials Research* **12**, 459 (2009).
- <sup>29</sup> Y. Da Lin, S. Yamamoto, C.Y. Huang, C.L. Hsiung, F. Wu, K. Fujito, H. Ohta, J.S. Speck, S.P. Denbaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **3**, 1 (2010).
- <sup>30</sup> S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai, Y.Y. Chen, C.C. Chen, S.G. Shyu, and M.S. Seehra, *Phys. Rev. B* **71**, 6 (2005).
- <sup>31</sup> M. Shaygan, T. Gemming, V. Bezugly, G. Cuniberti, J. Lee, and M. Meyyappan, *Physical Chemistry C* **118**, 15061 (2014).
- <sup>32</sup> E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, **64**, 747 (2002).
- <sup>33</sup> Y. Cui and C.M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001).
- <sup>34</sup> W. Park, J. Kim, G. Yi, M. Bae, and H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5052 (2004).
- <sup>35</sup> Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C.M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 101 (2002).
- <sup>36</sup> H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, and M. Meyyappan, *Nano Lett.* **4**, 1247 (2004).
- <sup>37</sup> S.C. Rustagi, N. Singh, W.W. Fang, K.D. Buddharaju, S.R. Omampuliyur, and S.H.G. Teo, *Pulse* **28**, 1 (2007).
- <sup>38</sup> A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Nature* **451**, 163 (2008).
- <sup>39</sup> O. V. Yazyev, *Nano Lett.* **8**, 1011 (2008).
- <sup>40</sup> T. Westover, R. Jones, J.Y. Huang, G. Wang, E. Lai, A. Talin, *Nano Lett.* **9**, 257 (2009).
- <sup>41</sup> X.H. Liu and F. Liu, *Chinese J. Clin. Rehabil.* **9**, 126 (2005).
- <sup>42</sup> Z.L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R829 (2004).
- <sup>43</sup> Zhiyong Fan, Jia G. Lu, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5** 1561 (2005).

- <sup>44</sup> K. Hiruma, K. Tomioka, P. Mohan, L. Yang, J. Noborisaka, B. Hua, A. Hayashida, S. Fujisawa, S. Hara, J. Motohisa, and T. Fukui, *Nanotechnol.* **2012**, 1 (2012).
- <sup>45</sup> M.C. Jeong, B.Y. Oh, M.H. Ham, S.W. Lee, and J.M. Myoung, *Small* **3**, 568 (2007).
- <sup>46</sup> W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, and P. Bhattacharya, *Nano Lett.* **10**, 3356 (2010).
- <sup>47</sup> C.P. Grigoropoulos and H.J. Sung, *Nano Lett.* **11**, 666 (2010).
- <sup>48</sup> J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V. A. L. Roy, W. Zhang, and C. Lee, *Nano Lett.* **11**, 4138 (2011).
- <sup>49</sup> S. J. Pearton and F. Ren, *Nanomater. Nanotechnol.* **3**, 1 (2013).
- <sup>50</sup> Z.W. Pan, Z.R. Dai, and Z.L. Wang, *Science* **291**, 1947 (2001).
- <sup>51</sup> M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Lorenz, B.Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H.S. Kwack, J. Guinard, and D. Le Si Dang, *Nanotechnology* **20**, 332001 (2009).
- <sup>52</sup> D. Yu, T. Trad, J.T. McLeskey, V. Craciun, and C.R. Taylor, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1333 (2010).
- <sup>53</sup> H. Wan and H.E. Ruda, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **21**, 1014 (2010).
- <sup>54</sup> K. Liu, M. Sakurai, and M. Aono, *Sensors* **10**, 8604 (2010).
- <sup>55</sup> Q. Chen, H. Ding, Y. Wu, M. Sui, W. Lu, B. Wang, W. Su, Z. Cui, and L. Chen, *Nanoscale* **5**, 4162 (2013).
- <sup>56</sup> D. Wang and N. Reynolds, *Condens. Matter Phys.* **2012**, 1 (2012).
- <sup>57</sup> I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B* **69**, 1 (2004).
- <sup>58</sup> H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002).
- <sup>59</sup> A. Fulati, S.M. Usman Ali, M. Riaz, G. Amin, O. Nur, and M. Willander, *Sensors* **9**, 8911 (2009).
- <sup>60</sup> A. Choi, K. Kim, H. Il Jung, and S.Y. Lee, *Sensors and Actuators B* **148**, 577 (2010).
- <sup>61</sup> R. Yu, C. Pan, J. Chen, G. Zhu, and Z.L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5868 (2013).
- <sup>62</sup> S.H. Lee, Y.H. Mo, K.S. Nahm, E.K. Suh, and K.Y. Lim, *Phys. Stat. Sol. C*, 148 (2002).
- <sup>63</sup> T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco, *Nanotechnology* **22**, 095603 (2011).
- <sup>64</sup> E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, T.D. Sands, *J. Appl. Phys.* **97**, 114325 (2005).
- <sup>65</sup> F. Glas, *Phys. Rev. B* **74**, 2 (2006).
- <sup>66</sup> J.R. Riley, S. Padalkar, Q. Li, P. Lu, D.D. Koleske, J.J. Wierer, G.T. Wang, and L.J. Lauhon, *Nano Lett.* **13**, 4317 (2013).

- <sup>67</sup> H.J. Fan, P. Werner, and M. Zacharias, *Small* **2**, 700 (2006).
- <sup>68</sup> N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng.* **60**, 1 (2008).
- <sup>69</sup> S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, and P. Caroff, *Nanotechnology* **22**, 275602 (2011).
- <sup>70</sup> J.B. Hannon, S. Kodambaka, F.M. Ross, and R.M. Tromp, *Nature* **440**, 69 (2006).
- <sup>71</sup> F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Superlattices Microstruct.* **45**, 271 (2009).
- <sup>72</sup> T. Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications* (2004).
- <sup>73</sup> D.N. Montenegro, A. Souissi, C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, and V. Sallet, *J. Cryst. Growth* **359**, 122 (2012).
- <sup>74</sup> Y.G. Wang, S.P. Lau, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X.H. Zhang, and H.H. Hng, *J. Appl. Phys.* **94**, 354 (2003).
- <sup>75</sup> J.L. Plaza, O. Martínez, S. de Dios, J. Olvera, and E. Diéguez, *J. Cryst. Growth* **312**, 64 (2009).
- <sup>76</sup> M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, R. Mosca, M. Mazzera, L. Lazzarini, and L. Zanotti, *Nanotechnology* **19**, 325603 (2008).
- <sup>77</sup> K. Choi, M. Arita, and Y. Arakawa, *J. Cryst. Growth* **357**, 58 (2012).
- <sup>78</sup> M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 1 (2005).
- <sup>79</sup> J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1829 (1996).
- <sup>80</sup> B. Monemar, P.P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, J.P. Bergman, T. Kawashima, H. Amano, I. Akasaki, T. Paskova, S. Figge, D. Hommel, and A. Usui, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 10 (2009).
- <sup>81</sup> S.C. Cruz, S. Keller, T.E. Mates, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
- <sup>82</sup> G. Callsen, M.R. Wagner, T. Kure, J.S. Reparaz, M. Bügler, J. Brunmeier, C. Nenstiel, A. Hoffmann, M. Hoffmann, J. Tweedie, Z. Bryan, S. Aygun, R. Kirste, R. Collazo, and Z. Sitar, *Phys. Rev. B* **86**, 1 (2012).
- <sup>83</sup> D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **312**, 3131 (2010).
- <sup>84</sup> M.A. Reshchikov, J. Xie, L. He, X. Gu, Y.T. Moon, Y. Fu, and H. Morkoç, *Phys. Status Solidi C* **2**, 2761 (2005).
- <sup>85</sup> B. Dierre, X. Yuan, and T. Sekiguchi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 043001 (2010).
- <sup>86</sup> K. Sun, A. Kargar, N. Park, K.N. Madsen, P.W. Naughton, T. Bright, Y. Jing, and D. Wang, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 1033 (2011).

## 4.7 Resultados

Luminescence studies of isolated ZnO nanowires grown by the vapor-liquid-solid method, O. Martínez, F. Güell, V. Hortelano, J. Jiménez, A. Cornet, and J.R. Morante, *Phys. Status Solidi C* 9, 1537 (2012).

Luminescence studies of ZnO nanowires for photovoltaic applications: effect of size diameter, O. Martínez, V. Hortelano, J. Anaya J. Jiménez, F. Güell, A. Cornet and J.R. Morante, *Proceedings of the E-MRS* (2001).

Luminescence related features of the wurzite and cubic phases of ZnO visualized directly on isolated nanowires, O. Martínez, F. Güell, V. Hortelano, J. Jiménez, A. Cornet, and J.R. Morante (2015). Enviado a *Journal Apply physics*.

Non radiative recombination centers in catalyst-free ZnO nanorod grown by atmospheric-MOCVD, D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M.C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé and J. Jiménez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 235302 (2013).

Influence of metal organic chemical vapour deposition growth conditions on vibrational and luminescent properties of ZnO nanorod, D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M.C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé and J. Jiménez, *Journal of Applied Physics* 113, 14513 (2013).

Growth of ZnO nanowires through thermal oxidation of metallic zinc films on CdTe substrates, O. Martínez, V. Hortelano, J. Jiménez, J.L. Plaza, S. de Dios, J. Olvera, E. Diéguez, R. Fath, J.G. Lozano, T. Ben, D. González, J. Mass, *J. Alloy. Comp.* 509, 5400 (2011).

Modification of the optical and structural properties of ZnO nanowires by low-energy Ar<sup>+</sup> ion sputtering, R. Fath, T. Ben, D. González, V. Hortelano, O. Martínez, J.L. Plaza, *Nanoscale Research Letters* 8, 162 (2013).

Cathodoluminescence study of core Mg-doped shell GaN nanorods, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, L. Artús (2015). Enviado a *Journal Apply physics*.



# Luminescence studies of isolated ZnO nanowires grown by the vapour-liquid-solid method

Oscar Martínez\*,<sup>1</sup> Frank Güell<sup>2</sup>, Vanesa Hortelano<sup>1</sup>, Juan Jiménez<sup>1</sup>, Albert Cornet<sup>2</sup>,  
and Joan Ramon Morante<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Optronlab Group, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

<sup>3</sup> IREC, Institut de Recerca en Energia de Catalunya, C/Josep Pla 2, 08019 Barcelona, Catalunya, Spain

Received 7 September 2011, accepted 11 February 2012

Published online 30 May 2012

**Keywords** ZnO, nanowires, luminescence

\* Corresponding author: e-mail [oscar@fmc.uva.es](mailto:oscar@fmc.uva.es), Phone: +34 983 184956, Fax: +34 983 184956,  
Web: [alba.eis.uva.es](http://alba.eis.uva.es)

In this work we analysed, by means of Spectral Imaging Cathodoluminescence, the luminescence properties of individual ZnO nanowires (NWs) grown by chemical vapour deposition. The NWs show a general increase of the radiative recombination channels, and a decrease of the relative intensity of the visible band respect to the bound

exciton emission, pointing to a high crystal quality. Local changes in the peak position and intensity of the near band edge were found by studying the luminescence of individual NWs, which have been ascribed to structural changes along them.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** ZnO presents a high potential as an optoelectronic material because of its wide direct band-gap (3.37 eV), and large free exciton binding energy (60 meV) [1]. Furthermore, it can be grown with different nanostructured shapes, which should permit the development of novel devices, because of the influence of size and shape on the optical and electrical properties of those nanostructures [2]. A very important question regarding ZnO is the role of point defects, which control both the electrical and optical properties of the material.

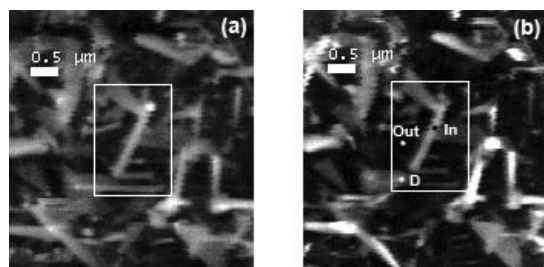
Luminescence studies have been extensively carried out in order to clarify the role of both point and extended defects. Some times, these studies are performed using the photoluminescence (PL) technique [3, 4]. In those cases the analysis are not performed on individual NWs, but on bundles of NWs, being several NWs simultaneously studied, because the lateral resolution does not allow probing the contribution of individual NWs. Much higher spatial resolution can be obtained when using the Cathodoluminescence (CL) technique. In this case the lateral resolution is affected by several factors; among them, the beam energy and intensity, although, in the case of the NWs, it is primarily determined by their dimensions. Several recent

CL studies on ZnO NWs are reported in the literature, see for instance references [5, 6]. Even more information can be obtained by using CL spectrum imaging (CL-SI). In this case, a CCD camera detector allows CL-SI mode operation, consisting of the collection of the full CL spectrum at each pixel of a selected region of interest, which allows building spatial distribution images of the spectral parameters of the different luminescence bands. In this work we investigate, by means of CL-SI technique, the luminescence signatures of individual ZnO NWs. In our set-up, we combined the CL-SI mode with a field emission scanning electron microscope (FESEM), allowing to distinguish the luminescence emission from differentiated regions of individual NWs.

**2 Experimental and samples** The ZnO NWs studied in this work were grown on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by the vapor-liquid-solid (VLS) method using Au as catalyst [7]. The Au catalysts were prepared by sputtering thin Au layers, which turned into high-density Au clusters upon heating (900 °C). ZnO powder was mixed with graphite powder and the NWs synthesis was carried out in a horizontal quartz tube. The furnace was heated up to 900 °C



with Ar as the carrier gas. Dense arrays of ZnO NWs were grown. The ZnO NWs do not grow vertically aligned due to the lack of lattice compatibility between the ZnO and the amorphous SiO<sub>2</sub> substrate, being randomly oriented, see Fig. 1. Other structures apart from the NWs can also be observed, but with sizes larger than the NWs. Moreover, a seed ZnO layer was also deposited beneath the NWs. High-resolution transmission electron microscopy revealed that the ZnO NWs are high quality wurtzite single crystals, growing preferentially along the [0001] crystal direction [7]. Morphological characterization was performed by field-emission scanning electron microscopy (FESEM) with a LEO 1530 (Carl Zeiss) microscope. CL measurements were carried out with a Gatan XiCLOne system attached to the LEO 1530 FESEM. The measurements were carried out at 80 K with e-beam voltages varying from 5 to 15 kV.

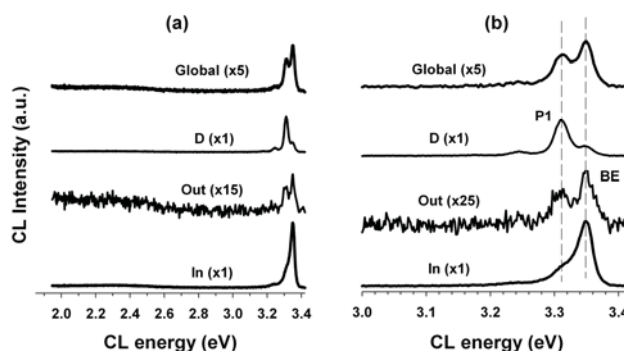


**Figure 1** a) SEM image of a portion of one of the samples; b) panCL image of the same region. The CL-SI study was performed on the  $\sim 1.5 \times 2.0 \mu\text{m}^2$  rectangular region shown (using a 30x40 pixellated area).

**3 Results and discussion** Figures 1a and b show the SEM and panchromatic (panCL) images of a portion of one of the samples. We will focus our attention on the individual NW located in the central part ( $\sim 1.5 \times 2.0 \mu\text{m}^2$  rectangular region). As observed from the panCL image, the NWs present a high CL contrast with respect to their neighbourhood. A CL-SI, consisting of a 30x40 pixelated area — therefore with a step size of  $\sim 50$  nm, both in *X* and *Y* directions — was performed in the selected rectangular region. The high lateral resolution allows to probe individual NWs, with well defined contrast with respect to their surrounding, containing other bigger structures and the background layer.

Typical CL spectra obtained at different regions (marked in Fig. 1b) are shown in Fig. 2. The main band in the NBE regions is located at  $\sim 3.36$  eV, which is typically observed in ZnO and corresponds to bound-exciton (BE) transitions; since the measurements were carried out at 80 K, this band is the convolution of several donor bound excitonic bands, also the free excitonic (FX) band is enclosed in the high energy tail [8, 9]. A band at  $\sim 3.31$  eV (labelled as P1) is also observed; the origin of this band is a matter of controversy [10]; it has been associated with a donor-acceptor pair (DAP) transition, but the nature of the defects involved was not elucidated; it is also identified with the first phonon replica of the free exciton transition, FX-1LO

band; also, a band related to structural defects was reported around such energy; it has been also associated with mechanically induced defects [11], and e-irradiation induced defects [12]. A weak band is also observed at 3.24 eV; this band is separated by nearly 72 meV (the LO phonon energy in ZnO) away from the P1 one, thus likely corresponding to its LO phonon replica (P1-1LO). Regarding the visible emission, a broad band, consisting of at least two sub-bands, is observed from 2.0 to 2.6 eV, which is typically ascribed to deep levels [13, 14].



**Figure 2** a) CL spectra obtained inside (In) and outside (Out) a NW. The CL spectra of a defective region (D) as well as the CL-global spectrum (see text) are also shown. (The studied points have been marked in Fig. 1b.) b) CL spectra in the NBE spectral region.

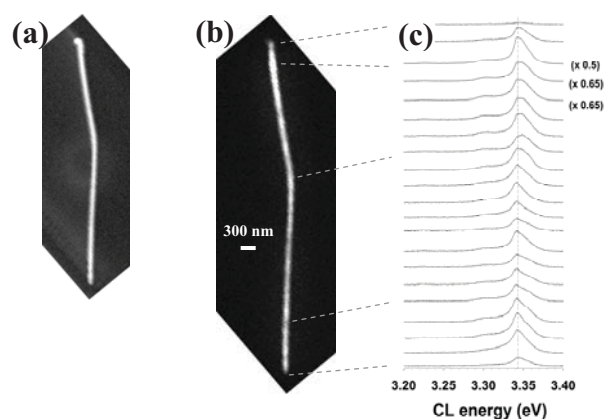
The individual NW presents specific luminescence features, as inferred from these spectra and the corresponding CL-SI analysis: the intensities of the BE, P1 and visible bands increase in the NW with respect to the surrounding media. The increase of the three emission bands in the NWs is a signature of their good crystal quality in terms of reduced concentration of non radiative recombination centers (NRRC). Despite the general increase of the luminescence in the NW, the relative intensities  $I_{P1}/I_{BE}$  and  $I_{vis}/I_{BE}$  show a strong decrease in the NWs with respect to the surroundings. The general increase of all radiative recombination channels observed in the NWs is accompanied by a relative decrease of the deep level recombination centres, thus accounting for an improved crystal quality of the NWs. Regarding the P1 band, outside the NWs (point “Out” in Fig. 2) its intensity is nearly equal to that of the BE emission, but it strongly decreases inside the NWs (point “In”). Eventually, one observes a very high P1 band intensity, point labelled D, significantly more intense than the BE emission, which was never observed inside the NWs. This strong emission is accompanied by two phonon replicas at  $\sim 3.24$  and  $3.17$  eV (Fig. 2b); moreover, the peak position of this band is shifted from 3.32 eV (inside the NWs) to 3.31 eV (defect areas). All these observations point to a defect origin of this band. Recently, Schirra et al. attributed a band close to 3.31 eV to stacking faults [10].



Figure 2 shows also the CL global spectra obtained by integrating the contributions of all the spectra collected for the rectangular area under study. This provides essentially the same information as a  $\mu$ PL measurement, since the probed surface for a  $\mu$ PL measurement is of the order of 1 to 2  $\mu\text{m}^2$ . This spectrum does not reproduce the true luminescence features of the individual NWs, since it is the average over several NWs and the surrounding structures. In fact, comparing this spectrum to the local spectra obtained inside the NWs one observes differences, showing that the particular features of the NW luminescence cannot be induced from the global CL ( $\mu$ PL) spectrum.

In order to obtain more information of the spectral variations along a NW, the NWs were isolated. Figure 3 shows the results of the CL-SI analysis of an isolated NW. Figures 3a and b show the SEM and panchromatic (panCL) images of an isolated NW. The length of this NW is  $\sim 11 \mu\text{m}$ , it presents a kink around the mid length. The average diameter of the NW is 150 nm, being not completely uniform, but it is slightly increased nearby the Au catalyst particle. The panCL image reveals inhomogeneous luminescence intensity along the NW, showing zones of lower emission. Detailed local spectral information is obtained by CL-SI, the CL spectra are acquired along the NW; The CL map was built up recording the spectra with a step size of 0.3  $\mu\text{m}$  both in  $X$  and  $Y$  directions. The small beam size providing the high lateral resolution of the map is demonstrated by the fact that the CL intensity drops suddenly when the probed point falls out of the NW. The CL spectra along the NW are shown in Fig. 3c. These spectra evidence that besides the intensity fluctuations revealed in the panCL image, Fig. 3b, local spectral changes also occur. The spectra are contributed by two main bands, at  $\sim 3.356$  and  $\sim 3.345$  eV, whose intensities fluctuate along the NW. The predominant band all along the NW is the 3.345 eV band, although the contribution of the 3.356 eV band increases in the end tail of the NW, which corresponds to the slightly thicker zone of the NW. Tentatively, such variations can be ascribed to the structural differences along the NW, related to the change in the diameter, although it is not possible to conclude at present if the differences are related to crystallographic defects, stress variations, different incorporation of point defects, etc. A different behaviour is observed for the kink part of the NW, where the CL spectra shifts respect to the straight parts of the NW, which might be related to strain.

In conclusion, the luminescence features of specific regions of individual NWs have been studied by means of CL-SI, observing intensity and spectral fluctuations along the NWs. The NBE emission changes along the NWs, likely related to structural differences. The band at 3.31 eV, tentatively associated with the formation of stacking faults, is not observed inside the NW.



**Figure 3** a) SEM and b) panCL image of an individual NW. c) CL spectra obtained along the NW.

**Acknowledgements** This work was supported by the CI-CyT National Project MOSEN: MAT2007-66741-C02-01 and MAT2007-66741-C02-02, the NanoSci-ERA European Project NAWACS: NAN2006-28568-E, and the CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT.

## References

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] Z.L. Wang, *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 33 (2009).
- [3] L. Wischmeier, T. Voss, I. Rückmann, and J. Gutowski, *Nanotechnology* **19**, 135705 (2008).
- [4] J.B. Cui and M.A. Thomas, *J. Appl. Phys.* **106**, 033518 (2009).
- [5] B.Q. Cao, J. Zuñiga-Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Nanotechnology* **20**, 305701 (2009).
- [6] L. Lazzarini, G. Salviati, F. Fabbri, M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, T. Sekiguchi, and B. Dierre, *ACS Nano* **3**, 3158 (2009).
- [7] F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Superlattices Microstruct.* **45**, 271 (2009).
- [8] H.J. Ko, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, and H. Uchiki, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1905 (2000).
- [9] M.W. Cho, C. Harada, H. Suzuki, T. Minegishi, T. Yao, H. Ko, K. Maeda, and I. Nikura, *Superlattices Microstruct.* **38**, 349 (2005).
- [10] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
- [11] J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Mater. Res.* **22**, 3526 (2007).
- [12] M. Avella, O. Martínez, J. Jiménez, B. Wang, P. Drevinsky, and D. Bliss, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1201**, 1201-H05-09 (2010).
- [13] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, and S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103107 (2006).
- [14] F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Nanotechnology* **20**, 315701 (2009).



# Luminescence studies of ZnO nanowires for photovoltaic applications: effect of size diameter

O. Martínez<sup>1</sup>, V. Hortelano<sup>1</sup>, J. Anaya<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>1</sup>, F. Güell<sup>2</sup>, A. Cornet<sup>2</sup>, J.R. Morante<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Optronlab Group, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> M-2E, IN2UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

<sup>3</sup> IREC, Institut de Recerca en Energia de Catalunya, C/Josep Pla 2, 08019 Barcelona, Catalunya, Spain

## Abstract

In this work we analysed, by means of Spectral Imaging Cathodoluminescence and microphotoluminescence techniques, the luminescence properties of ZnO nanowires (NWs) with different average diameters, grown by chemical vapour deposition. We show the necessity to go to high spatial resolution techniques to obtain information of the individual properties of the NWs. In particular, the defect-related luminescence band around 3.31 eV has been observed to increase with the diameter of the NWs.

## 1 Introduction

ZnO presents a high potential as an optoelectronic material because of its wide direct band-gap (3.37 eV), and large free exciton binding energy (60 meV) [1]. Furthermore, it can be grown under different nanostructured shapes, which should permit the development of novel devices, because of the influence of size and shape on the optical and electrical properties of those nanostructures [2]. A very important question regarding ZnO is the role of point defects, which control both the electrical and optical properties of the material. Luminescence studies have been extensively carried out in order to clarify the role of both point and extended defects. Some times, these studies are performed using the photoluminescence (PL) technique [3, 4]. In those cases the analysis are not performed on individual NWs, but on bundles of NWs, being several NWs simultaneously studied, because the lateral resolution does not allow probing the contribution of individual NWs. Much higher spatial resolution can be obtained when using the Cathodoluminescence (CL) technique. In this case the lateral resolution is affected by several factors; among them, the beam energy and intensity, although, in the case of the

NWs, it is primarily determined by their dimensions. Some recent CL studies on ZnO NWs are reported in the literature [5, 6].

In this work we investigate, by means of micro-Photoluminescence ( $\mu$ PL) and CL techniques, the luminescence signatures of ZnO NWs with different diameters. In our set-up, we combined the CL mode with a field emission scanning electron microscope (FESEM), allowing to distinguish the luminescence emission from differentiated regions of individual NWs.

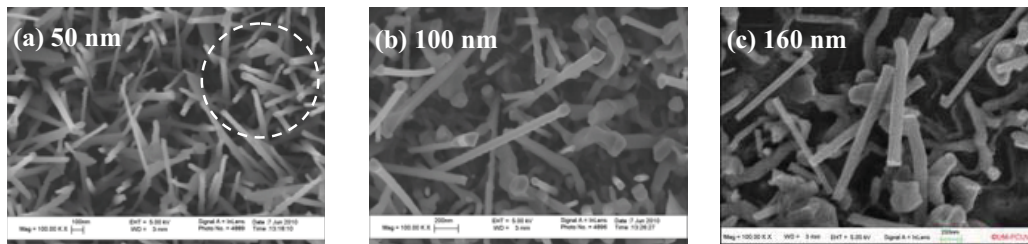
## 2 Experimental and samples

The ZnO NWs studied in this work were grown on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates by the vapor–liquid–solid (VLS) method using Au as catalyst [7]. The Au catalysts were prepared by sputtering thin Au layers, which turned into high-density Au clusters upon heating ( $900^\circ\text{C}$ ). ZnO powder was mixed with graphite powder and the NWs synthesis was carried out in a horizontal quartz tube. The furnace was heated at  $900^\circ\text{C}$  with Ar as the carrier gas. Dense arrays of ZnO NWs were grown. The diameter of the NWs can be varied by varying the thickness of the Au layers, see Fig. 1. The ZnO NWs do not grow vertically aligned due to the lack of lattice compatibility between the ZnO and the amorphous  $\text{SiO}_2$  substrate, being randomly oriented. Other structures apart from the NWs can also be observed, but with sizes larger than the NWs. Moreover, a seed ZnO layer was also deposited beneath the NWs. High-resolution transmission electron microscopy revealed that the ZnO NWs are high quality wurtzite single crystals, growing preferentially along the [0001] crystal direction [7].

$\mu$ PL measurements were performed both at RT and 80 K by means of a Labram UV-HR 800 spectrometer from Jobin Yvon. The excitation was done with an He-Cd laser ( $\lambda=325$  nm) using a 40X UV objective. CL measurements were carried out with a Gatan XiCLOne system attached to a LEO 1530 (Carl Zeiss) FESEM. The measurements were carried out at 80 K with e-beam voltages varying from 5 to 15 kV.

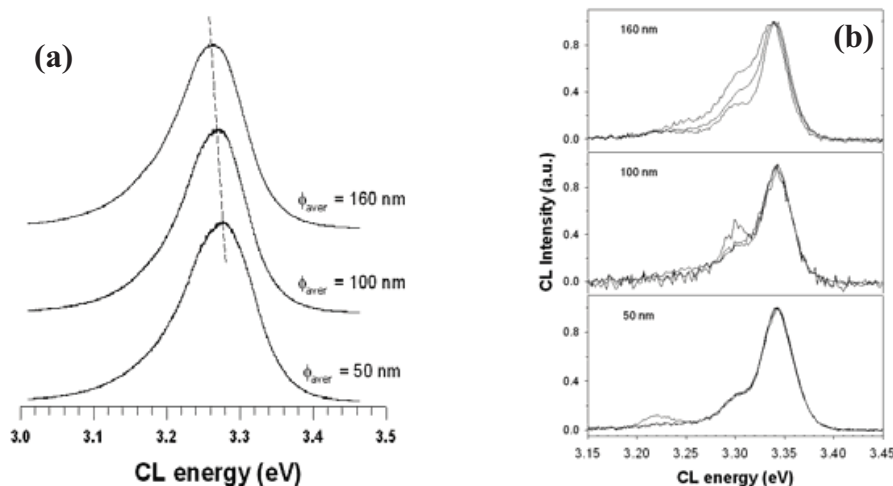
## 3 Results and discussion

The RT luminescence spectrum of ZnO mainly consists on a near band edge emission (NBE) at  $\sim 3.26$  eV; besides, a broad visible band extending from green to red, associated with deep level radiative recombinations is usually observed [8]. Different contributions in the high energy region of the spectrum can be discriminated at low temperatures: in the NBE region, several free and bound excitonic transitions are observed [9], while the spectral region between 3.33 and 3.0 eV features the phonon replicas of the excitonic emissions, free to bound, and donor acceptor pair transitions.



**Figure 1** (a-c) FESEM images of ZnO NWs with different average diameters. The circle in figure (a), 1  $\mu\text{m}$  in diameter, represents the typical size of a laser beam spot focused on the sample surface, as usually done in  $\mu\text{PL}$  experiments.

The RT  $\mu\text{PL}$  spectra of samples with ZnO NWs of different average diameters are depicted in Fig. 2a. The NBE emission is blue shifted as the diameter of the NWs decreases. This could be barely ascribed to the confinement effect, due to the large dimensions of the studied NWs. Other possible causes such as different contributions to the NBE from surface effects, structural defect contributions, etc. should be considered. In any case, there is a clear effect of the mean average diameter of the NWs, although the exact assignation of the observed effect is difficult to be performed with the  $\mu\text{PL}$  data, due to the low lateral resolution of the  $\mu\text{PL}$  measurements. In fact, the laser spot size focused onto the sample surface is  $\sim 1 \mu\text{m}$  for the 40X microscope objective used, which means that several NWs, as well as the contributions coming from the background, are being probed simultaneously.



**Figure 2** a) PL spectra recorded at RT on the different samples. b) Global CL spectra (recorded at three different regions for each sample) collected at 80 K.

Fig. 2b shows also the CL spectra (global mode) obtained for the three studied samples (80 K); three different regions were analysed for each sample – the spectra have been normalized for a better comparison. As observed, there are some discrepancies depending on the analysed area, the discrepancies being higher for

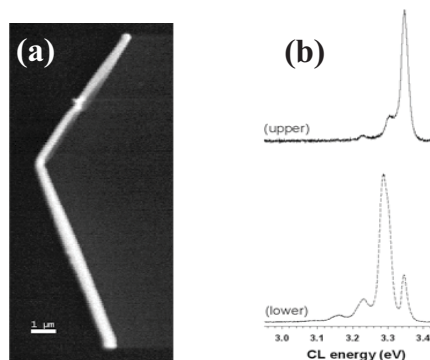
the sample with the large average diameter of the ZnO NWs. This could be due to variations of the diameter of the NWs depending on the studied area, or also due to the different contributions coming from the background. The main emission observed for the three samples peaks at  $\sim 3.36$  eV. This emission is typically observed in ZnO and corresponds to bound-exciton (BE) transitions; since the measurements were carried out at 80 K, this band is the convolution of several donor bound excitonic bands, also the free excitonic (FX) band is enclosed in the high energy tail [9, 10]. A weaker band at  $\sim 3.31$  eV is also observed. The origin of the 3.31 eV band is a matter of controversy [11]; it has been associated with a donor-acceptor pair (DAP) transition, which the nature of the defects involved was not elucidated; it is also identified with the first phonon replica of the free exciton transition, FX-1LO band; also, a band related to structural defects was reported around such energy; it has also been associated with mechanically induced defects [12], and e-irradiation induced defects [13]. It should be noted that the discrepancies among the spectra (once normalized) concern the intensity of the 3.31 eV band, and that these discrepancies increase as the average diameter of the NWs increases. In any case, it seems evident that the intensity of this band increases as the diameter of the NWs increases. This effect would also explain the  $\mu$ PL data at RT: the increase of the intensity of the emission band at 3.31 eV for large diameters would lead to a higher contribution of the low energy tail of the spectrum (NBE region), thus resulting in a red shift of the PL spectra at RT.

The large inhomogeneities observed in the global CL spectra indicate the necessity to study the individual NWs in order to obtain their real luminescence emission. A specific study on isolated NWs has thus been performed. Fig. 3a shows the SEM image of an isolated double NW, the averaged diameter of the NW changing from  $\sim 250$  nm to  $\sim 400$  nm from the upper to the lower part. This would allow for an easy comparison of the CL emissions of NWs with quite different average diameters. The CL spectra change completely from the upper to the lower part of the NW, Fig.3b. For the lower and thicker NW, the intensity of the 3.31 eV emission drastically increases, surpassing that of the BE emission – this emission is observed all along the lower NW. This result seems to confirm the increase of the intensity of the 3.31 eV emission band for increasing diameter of the NWs. Considering the attribution of an intense 3.31 eV to the presence of stacking faults in ZnO, following ref. [11], it could be tentatively postulated that the increase of the diameter of the NWs is related to an increase of the presence of stacking faults. Additional structural measurements (TEM, etc.) are being performed at present to elucidate its origin.

In conclusion, the luminescence features of ZnO NWs with different diameters have been studied by means of  $\mu$ PL and CL techniques. The NBE emission at RT is observed to red shift as the diameter of the NWs increases. This has been also correlated to the increase of the 3.31 eV defective band. CL studies on individual NWs have also been performed, showing the specific luminescence features of



isolated NWs. The band at 3.31 eV highly increases for thick NWs, being tentatively associated with the formation of stacking faults for such large diameters.



**Figure 3** a) SEM image of an isolated double NW. b) CL spectra (80 K) recorded in the upper and lower NWs.

**Acknowledgments** This work was supported by the CICyT National Project MOSEN: MAT2007-66741-C02-01 and MAT2007-66741-C02-02, the NanoSci-ERA European Project NAWACS: NAN2006-28568-E, and the CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT.

## References

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] Z.L. Wang, *Mat. Sci. Eng. R* **64**, 33 (2009).
- [3] L. Wischmeier, T. Voss, I. Rückmann, and J. Gutowski *Nanotech.* **19**, 135705 (2008).
- [4] J.B. Cui and M.A. Thomas, *J. Appl. Phys.* **106**, 033518 (2009)
- [5] B.Q. Cao, J. Zuñiga-Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Nanotechnology* **20**, 305701 (2009).
- [6] L. Lazzarini, G. Salviati, F. Fabbri, M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, T. Sekiguchi, and B. Dierre, *ACS Nano* **3**, 3158 (2009).
- [7] F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Superlat. Micros.* **45**, 271 (2009).
- [8] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, and S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103107 (2006).
- [9] H.J. Ko, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, and H. Uchiki, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1905 (2000).
- [10] M.W. Cho, C. Harada, H. Suzuki, T. Minegishi, T. Yao, H. Ko, K. Maeda, and I. Nikura, *Superlat. Microstr.* **38**, 349 (2005).
- [11] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, *Phys. Rev. B*, **77**, 125215 (2008).
- [12] J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Mater. Res.* **22**, 3526 (2007).
- [13] M. Avella, O. Martínez, J. Jiménez, B. Wang, P. Drevinsky, and D. Bliss, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1201**, 1201-H05-09 (2010).





# Luminescence related features of the wurzite and cubic phases of ZnO visualized directly on isolated nanowires

O. Martínez<sup>1\*</sup>, F. Güell<sup>2</sup>, V. Hortelano<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>1</sup>, D. Prades<sup>3</sup>, A. Cornet<sup>3</sup>, J.R. Morante<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Optronlab Group, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> M-2E, IN<sup>2</sup>UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spain)

<sup>3</sup> MIND, IN<sup>2</sup>UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spain)

<sup>4</sup> IREC, Institut de Recerca en Energia de Catalunya, C/Josep Pla 2, 08019 Barcelona (Spain)

\* E-mail: oscar@fmc.uva.es. Tlf. / Fax: +34 983 184956

**Abstract**— *ZnO nanowires (NWs) are very promising structures for different applications such as optical and electromechanical devices due to the optoelectronic properties of ZnO and the novel properties of 1D structures. In this work, we investigate the luminescence spectral features of conveniently isolated ZnO NWs grown by CVD using Au as a catalyst by micro photoluminescence and cathodoluminescence spectral imaging (CL-SI). The emission from individual wurzite ZnO NWs evidences a main band at 3.36 eV ascribed to bound excitonic emissions, as well as the phonon replicas of the free exciton emission, accounting for a very good crystal quality. Intensity fluctuations and peak position variations along the NWs are observed, related to small changes in the structural parameters. An intense defective band, located at ~3.31 eV, was found together with the luminescence related features of the cubic ZnO phase.*

**Keywords:** ZnO, nanowires, cubic phase, photoluminescence, cathodoluminescence, 3.31 eV defective band.

## I. INTRODUCTION

One dimensional systems such as nanowires (NWs) present very interesting electrical, optoelectronic or electromechanical properties<sup>1</sup>, just to cite only some of them, and constitutes exciting systems to be studied and developed into practical devices. In particular, ZnO NWs combines the exciting properties of the 1D nanostructures with the material ones, since this semiconductor presents a large direct band-gap (3.37 eV) and a large free exciton binding energy (60 meV)<sup>2</sup>. Combined with UV emission, this material presents transparency, high conductivity and piezoelectricity, which makes it very promising for UV lasers, LED's, UV photodetectors, field-effect transistors, etc<sup>3,4</sup>. An important question regarding the development of these devices concerns the material properties related to the structure of the NWs. Diameters in the nanometric range with a large aspect ratio and high crystallinity are needed.

In order to characterize the optical properties of ZnO NWs, luminescence techniques with very high resolution are needed. Scanning Near Optical Microscopy (SNOM) can achieve, theoretically, very high resolutions (50 – 100 nm)<sup>5</sup>, but the luminescence signal is generally quite poor and very few works (compared to the expected impact of the technique) can be found in the literature<sup>5,6</sup>. Quite large spatial resolutions can be obtained by means of the Cathodoluminescence technique (CL)<sup>7,8</sup>, the resolution being affected by several factors, among

them the beam energy and intensity, being as low as 200 – 300 nm. An important drawback is, however, the fact that to achieve very high resolutions it is necessary to go to very low voltages (<3 – 5 keV), for which the signal to noise ratio is usually very much reduced. Moreover, such excitation conditions are not well suited since very energetic electrons (for instance 3000 eV, to be compared to the band gap of the material of ~ 3.4 eV) are used, which means not only the creation of electron-hole pairs but, for instance, a large excitation of the lattice, as well as the injection of very large electron densities, which produces important charging effects. On the other hand, in the micro-photoluminescence technique ( $\mu$ PL) the resolution is limited by the diffraction limit, so it is lower than in CL, arriving to ~ 0.7 – 1  $\mu$ m<sup>9</sup>. However, in spite of the lower resolution, the excitation conditions are more convenient, due to the fact the light is nearly being absorbed completely by the nanostructures, moreover if working in nearly resonant conditions – which is the case if we use a laser line with energy higher but very close to the band gap of the material. This can be used to study the luminescence features of ZnO NWs if they are sufficiently isolated.

In this work we investigate, by means of  $\mu$ PL and CL, the luminescence signatures of conveniently isolated ZnO NWs. Changes in the luminescence associated to changes in the structural parameters such as NW diameter or strain are highlighted. In particular, the luminescence features of the wurzite and cubic phases are visualized. A defect-related emission band at 3.31 eV, associated to stacking faults, has been observed to appear related to the presence of the cubic phase.

## II. SAMPLES DESCRIPTION

The ZnO NWs studied in this work were grown on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by the vapor–liquid–solid (VLS) method using Au as a catalyst<sup>6,10</sup>. The Au catalysts were prepared by sputtering thin Au layers, which turned into high-density Au clusters upon heating (900°C). ZnO powder was mixed with graphite powder and the NWs synthesis was carried out in a horizontal quartz tube. The furnace was heated at 900 °C with Ar as the carrier gas. Dense arrays of ZnO NWs with average length of ~1.7  $\mu$ m and diameter between ~50 to ~400 nm, were grown (see fig. 1a). The ZnO NWs do not grow vertically aligned due to the lack of lattice compatibility between the ZnO and the amorphous SiO<sub>2</sub> substrate, being randomly oriented. Such a growth do not allow for a detailed study of the specific features of the individual NWs, since the probed volumes of the CL and  $\mu$ PL techniques will provide more global information. To carry

out a detailed analysis of the luminescence features of individual ZnO NWs, conveniently isolated NWs were also grown by the CVD method but using isolated Au clusters, see figure 1b.

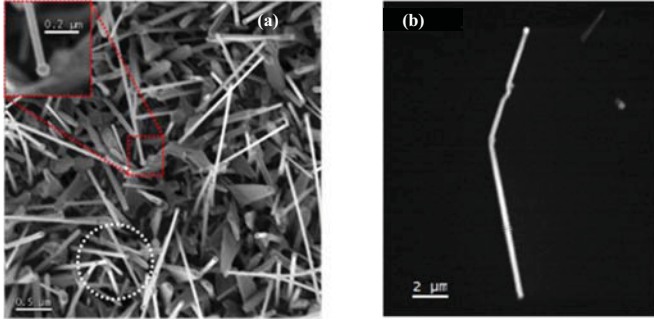


Fig. 1. a) FESEM image of bundles of ZnO NWs. The inset shows an enlarged view of one of the NWs, with the Au catalyst particle at the end; b) FESEM image of an isolated bended ZnO NW.

Morphological characterization of the NWs was performed by field-emission scanning electron microscopy (FESEM) with a LEO 1530 (Carl Zeiss) microscope. CL measurements were carried out with a Gatan XiCLOne system attached to the LEO 1530 FESEM. A CCD camera detector allows SI mode operation, consisting on the collection of the CL spectrum at each pixel of the selected region of interest. The measurements were carried out at 80 K with e-beam voltages between 5 and 15 kV.  $\mu$ PL measurements were performed using a HRLabRam spectrometer (Jobin Yvon) attached to a metallographic microscope, exciting the sample with an He-Cd laser (at 325 nm). The detection was done with a liquid nitrogen cooled CCD camera. The measurements were carried out at 80 K.

### III. EXPERIMENTAL RESULTS

The NBE luminescence spectrum of ZnO is contributed by several free excitonic (FX) and bound excitonic (BE) transitions<sup>11</sup>, the spectral region between 3.33 and 3.0 eV, featuring the phonon replicas of the excitonic emissions, and donor acceptor pair (DAP) transitions. Fig. 2 show the results of the CL study on an isolated ZnO NW. The panCL image (Fig. 2a) shows some fluctuations of the luminescence signal along the NW (see the profiles in the insets). Excluding the top-end of the NW, the variation in intensity is  $\sim 15\%$ . The top-end of the NW presents a large increase of the CL intensity. A possible explanation for this increase can be ascribed to plasmonic effects due to the Au particle located at this end.

The spectra are dominated by a broad emission centred at 3.35–3.36 eV, ascribed to a BE transitions; since the measurements were carried out at 80 K, this band is the convolution of several donor bound excitonic bands, also the FX band is enclosed in the high energy tail<sup>11,12</sup>. Intensity variations of this emission along the NW are well marked, see for instance points (1) and (2). Some broadening as well as an increase of a contribution in the high energy side of this band is observed for the second half of the NW, starting from the elbow.

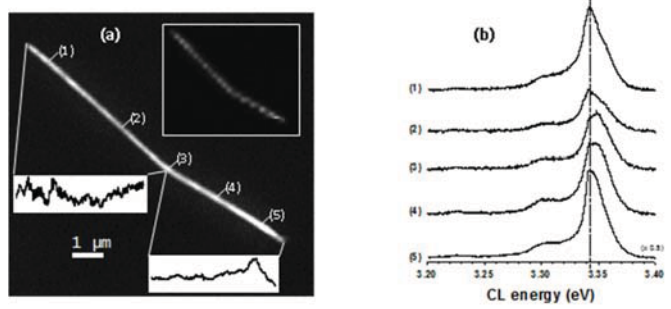


Fig. 2. a) PanCL image of an isolated ZnO NW. The intensity variations along both sections of the NW are also shown (insets at the bottom). A CL-SI study was performed using a 33x26 pixellated area, with a step size of 280 nm both in X and Y directions (inset at the top) ( $E_b = 15$  keV). b) Spectra along the marked points (selected pixels) in the NW.

The spectral changes can be attributed to small changes in the structural quality along the NW, for instance small variations of the NW diameter, strain values, etc. The observed band at  $\sim 3.31$  eV is situated at the position of the first phonon replica of the FX transition, FX-1LO band<sup>12</sup>, the second phonon replica can be also distinguished (with very small intensity) at  $\sim 3.23$  eV. The above mentioned spectra were observed, with small noticeable variations, for all the studied NWs (with diameters ranging from 50 to 300 nm) and correspond to the typical emission of wurzite ZnO NWs.

A clear effect of strain variations in a curved isolated NW with a constant diameter of  $\sim 150$  nm is shown in Fig. 3. The main emission at  $\sim 3.36$  eV is shifted in the curved parts of the NWs respect the straight section of the NW (point #1). There is also a diminution of the intensity in the strained regions respect to the straight section of the NW, the diminution being mostly marked in the bendest part of the NW (point #3). The selected  $E_b$  value of 10 keV is large for good spatial resolution, but was selected in order to have signal. In spite of this, very low values of the CL intensities were obtained for this narrow isolated NW, which are a consequence of the non-ideal conditions of the CL excitation, as previously discussed.

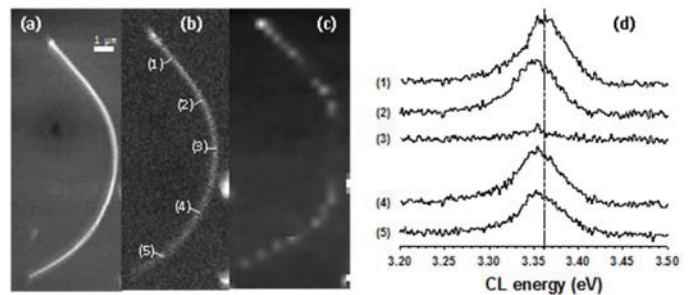


Fig. 3. SEM (a), panCL (b) and spectral (c) images of a curved isolated ZnO NW with nearly constant diameter ( $\sim 150$  nm). The CL-SI study was performed using a 17x39 pixellated area, with a step size of 320 nm both in X and Y directions ( $E_b = 10$  keV). d) Spectra along the marked points (selected pixels) in the NW.

A challenging result was achieved thanks to an isolated bended NW with two different sections, see the SEM image in Fig. 1b. The diameter changes from  $\sim 300$  nm in the upper section to  $\sim 500$  nm in the bottom section. Both CL and  $\mu$ PL measurements at 80 K were carried out in this NW, the results are shown in Fig. 4. The CL spectrum at different points, Fig. 4b, extracted from the corresponding CL-SI (not shown), changes completely from the upper to the bottom section, the change starts to be noticeable at the elbow. The CL spectrum in the upper section shows exactly the same features as mentioned before, with the predominant donor-bound excitonic emission at  $\sim 3.36$  eV, and the emissions at  $\sim 3.31$  and  $\sim 3.24$  eV, matching the positions of the 1LO-FX and 2LO-FX. The spectra present two new important contributions in the bottom section of the NW, which are not very well resolved in these CL spectra. Higher spectral resolution has been obtained by means of a  $\mu$ PL mapping. In spite of the lower spatial resolution of this technique, thanks to the complete isolation of the studied NW, the inert contribution of the Si substrate and the complete absorption of the incident light due to the resonant conditions, it is possible to detect and map the NW and to extract rich spectral information. Fig. 4c shows the spectra at the upper and bottom sections of the NW, extracted from the  $\mu$ PL map (also shown in the inset). The PL spectrum at the upper section shows clearly the contribution of the FX emission, which is observed as a shoulder of the main emission at 3.36 eV. This PL spectrum allows to corroborate the assignment of the peaks at 3.31 eV and 3.24 eV as the FX-1LO and FX-2LO, respectively. The PL spectrum at the bottom section of the NW shows clearly the FX emission at 3.37 eV, which is now well resolved. The emission at  $\sim 3.36$  eV (which is much lower than for the upper section) is now resolved in two emissions at 3.358 and 3.354 eV. Two new contributions at the position of the FX-1LO emission are now observed with very high intensities, at 3.31 and 3.29 eV. Obviously, the emission at 3.31 eV cannot be only contributed by the FX-1LO, since the FX-1LO emission should have a much lower intensity. The origin of the high emission band at 3.31 eV is a matter of controversy. Excluded its origin as the FX-1LO replica, it has been associated with a donor-acceptor pair (DAP) transition<sup>11,13</sup>, which the nature of the defects involved was not elucidated; also, a band related to structural defects was reported around such energy<sup>14</sup>; it has been also associated with mechanically induced defects<sup>15</sup>, and e-irradiation induced defects<sup>16</sup>.

The strong emission at 3.31 eV in the bottom section of the NW is always accompanied here by an emission band at 3.29 eV, which has been attributed to the cubic phases of ZnO structure<sup>8</sup>. Phonon replicas of the emissions at 3.31 and 3.29 eV are well distinguished at 3.239 and 3.219 (1LO) and 3.169 and 3.15 eV. The very intense band at 3.31 eV with well-defined phonon replicas is likely related to a defect band. Recently, Schirra et al. attribute a band at  $\sim 3.31$  eV to stacking faults<sup>14</sup>. Our observations in this bended NW point to the simultaneous apparition of the band associated to the cubic phase of ZnO and the apparition of the band associated to stacking faults. Likely, the growth of the NW has developed in such a way that due to the bending, the growth changes from the wurzite to the cubic phase. It is important to note that the defect-emission band at 3.31 eV was never observed for the wurzite phases of the studied NWs, just only the small FX-1LO contribution has been

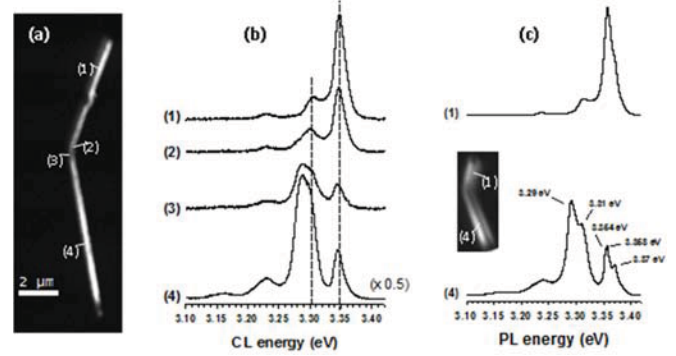


Fig. 4. a) PanCL image of the isolated bended NW shown in Fig. 1b. b) CL spectra at the points marked on (a) extracted from a CL-SI analysis ( $E_b=10$  kV). c)  $\mu$ PL spectra extracted from a  $\mu$ PL map (inset) showing the spectral features of the upper and bottom sections of the NW.

observed in those cases. The defect band at 3.31 eV associated to stacking faults has been observed only related to the cubic phase of ZnO.

#### IV. CONCLUSION

In conclusion, the luminescence particularities of individual ZnO NWs have been studied by means of the  $\mu$ PL and CL-SI techniques, which provides very useful information about specific features of isolated NWs. NWs with the wurzite ZnO phase present just the bound excitonic emission at  $\sim 3.36$  eV, together with phonon replicas of the FX emission, accounting for a very good crystal quality of the NWs. A cubic ZnO phase has been also observed, which introduces the defective band at 3.31 eV, associated to stacking faults.

#### Acknowledgment

This work was supported by the CICYT National Project MOSEN: MAT2007-66741-C02-01 and MAT2007-66741-C02-02, the NanoSci-ERA European Project NAWACS: NAN2006-28568-E, and the CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT.

#### References

- [1] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, and A. Romano-Rodriguez, *Prog. Mater. Sci.* 55, 563 (2010).
- [2] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [3] Z.L. Wang, *Mat. Sci. Eng. R* 64, 33 (2009).
- [4] Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Pearton, and J.R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng., R-Rep.* 47, 1 (2004).
- [5] J.W.P Hsu, *Mat. Science Eng.* 33, 1 (2001).
- [6] F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Nanotech.* 20, 31570 (2009).
- [7] B.Q. Cao, J. Zuñiga-Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Nanotechnology* 20, 305701 (2009).

- [8] L. Lazzarini, G. Salviati, F. Fabbri, M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, T. Sekiguchi, and B. Dierre, *ACS Nano* 3, 3158 (2009).
- [9] C.W. Cheng, E.J. Sie, B. Liu, C.H. Huan, T.C. Sum, H.D. Sun, and H.J. Fan, *Appl. Phys. Lett.* 96, 071107 (2010).
- [10] F. Güell, J.O. Ossó, A.R. Goñi, A. Cornet, and J.R. Morante, *Superlat. Micros.* 45, 271 (2009).
- [11] H.J. Ko, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, and H. Uchiki, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1905 (2000).
- [12] M.W. Cho, C. Harada, H. Suzuki, T. Minegishi, T. Yao, H. Ko, K. Maeda, and I. Nikura, *Superlat. Microstr.* 38, 349 (2005).
- [13] T.B. Hur, G.S. Jeon, Y.H. Hwang, and H.K. Kim, *J. Appl. Phys.* 94, 5787 (2003).
- [14] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, R. Sauer, and K. Thonke, *Physica B* 401-402, 362 (2007).
- [15] J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Mater. Res.* 22, 3526 (2007).
- [16] M. Avella, O. Martínez, J. Jiménez, B. Wang, P. Drevinsky, and D. Bliss, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1201, 1201-H05-09 (2010).



# Influence of metal organic chemical vapour deposition growth conditions on vibrational and luminescent properties of ZnO nanorods

D. N. Montenegro,<sup>1,a)</sup> V. Hortelano,<sup>2</sup> O. Martínez,<sup>2</sup> M. C. Martínez-Tomas,<sup>1</sup> V. Sallet,<sup>3</sup> V. Muñoz-Sanjosé,<sup>1</sup> and J. Jiménez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

<sup>2</sup>*GdS-Optronlab, Departamento de Física de la Materia Condensada, Edificio I + D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011, Valladolid, Spain*

<sup>3</sup>*Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC), CNRS-Université de Versailles St-Quentin, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France*

(Received 28 January 2013; accepted 27 March 2013; published online 12 April 2013)

A detailed optical characterization by means of micro Raman and cathodoluminescence spectroscopy of catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition has been carried out. This characterization has allowed correlating the growth conditions, in particular the precursors partial-pressures and growth time, with the optical properties of nanorods. It has been shown that a high Zn supersaturation can favor the incorporation of nonradiative recombination centers, which can tentatively be associated with  $Zn_I$ -related defects. Characterization of individual nanorods has evidenced that  $Zn_I$ -related defects have a tendency to accumulate in the tip part of the nanorods, which present dark cathodoluminescence contrast with respect to the nanorods bottom. The effect of a ZnO buffer layer on the properties of the nanorods has been also investigated, showing that the buffer layer improves the luminescence efficiency of the ZnO nanorods, revealing a significant reduction of the concentration of nonradiative recombination centers. © 2013 AIP Publishing LLC [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4801534>]

## I. INTRODUCTION

One-dimensional ZnO nanostructures have attracted intensive research interest due to its wide variety of technological applications.<sup>1,2</sup> In particular, ZnO-based light emitting nanodiodes (LEDs) have been a matter of interest due to the large spectral range they could cover.<sup>3,4</sup> The properties of ZnO such as the direct band-gap energy (3.37 eV at room temperature) and the large free exciton binding energy (60 meV), in addition to the presence of deep centers coming from intrinsic and/or extrinsic defects, allow ZnO nanostructures to exhibit light emitting in violet, blue, green, yellow, and orange-red spectral ranges, covering almost the whole visible spectral window.<sup>5,6</sup> Nevertheless, the intrinsic and/or extrinsic defects can also promote the formation of non-radiative recombination centers (NRRCs) which significantly reduce the internal quantum efficiency of luminescence emission.<sup>7</sup> Many studies have evidenced the influence of the growth method or/and growth conditions on the optical properties of ZnO nanostructures.<sup>8,9</sup> Although extensive information of ZnO defects can be found in the literature,<sup>10,11</sup> the origin of the deep level luminescence emission (DLE) and NRRCs in ZnO still continues to be a matter of controversy and study. Therefore the control of the defect incorporation in ZnO nanorods or nanowires during the growth process is a main concern to be understood in order to improve the performance of ZnO-based nanodevices.

ZnO nanorod and nanowire arrays have been synthesized using several growth methods involving in most cases the transport of precursors in the vapour phase<sup>12–14</sup> or wet chemistry processes.<sup>15–17</sup> The simplicity of some of the used growth methods allows to reduce the costs, which constitutes a relevant industrial advantage. However, in some cases, the control of the growth conditions is considerably limited, and the synthesis of ZnO nanowire and nanorod arrays, with good crystalline quality and reproducibility, is difficult to achieve. Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) is a method allowing an accurate control of the growth parameters in addition to be highly adaptable to the synthesis of vertically well aligned ZnO nanorod arrays with good structural properties, controllable aspect ratio (length/width), and high reproducibility,<sup>18,19</sup> without renouncing to its industrial vocation.

In this work, we present a comprehensive study of the influence of MOCVD-growth parameters on the optical properties of free-catalyst ZnO nanorod arrays, characterized by micro-Raman and cathodoluminescence (CL) spectroscopy. We have analyzed the effect of the precursor's partial-pressure ratio ( $R_{VIII}$ ), growth time, and the use of a ZnO buffer layer on the synthesis process. Global characterization of ZnO nanorod arrays by means of both types of spectroscopic tools has allowed to correlate the observed red-shift of the DLE luminescence in the CL spectrum and the existence of NRRCs associated with the presence of  $Zn_I$ -related defects.

Likewise, the characterization of individual nanorods has allowed to focus on the location and distribution of these defects along the nanorods. The effect of the deposition of a

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: Diana.Montenegro@uv.es. Tel.: +34 9635 44908. Fax: +34 9635 43146.

buffer layer, previous to the growth of the nanorods, on their optical properties has revealed that this layer seems to reduce significantly the incorporation of Zn-related defects, improving the internal quantum efficiency.

## II. EXPERIMENTAL SECTION

Vertically well aligned ZnO nanorods were grown on *c*-sapphire substrates with and without a ZnO buffer layer in an atmospheric MOCVD reactor. The buffer layer was grown using hydrogen as carrier gas and DMZn-TEN and *t*-BuOH as zinc and oxygen precursors, respectively. ZnO nanorods arrays were synthesized using helium as carrier gas and N<sub>2</sub>O as oxygen precursor. The ZnO buffer layer was grown at 450 °C during 30 min. A wide variation of the  $R_{V/III}$  (80 to 300) was made by changing individually the precursors' flow-rates. In sample series #1, the N<sub>2</sub>O flow-rate was changed from 300 to 900 sccm, being the DMZn-TEN flow-rate kept constant at 75 sccm. For the sample series #2, the DMZn-TEN flow-rate was varied from 15 to 95 sccm, while the N<sub>2</sub>O flow-rate was set at 300 sccm. On the other hand, the sample series #3 corresponds to the simultaneous variation of both precursors' flow-rates while keeping constant the  $R_{V/III}$  at 100. Morphological characteristics and details of growth mechanisms of this type of samples can be found in our previous work.<sup>20</sup> The growth time for nanorods grown on a buffer layer on *c*-sapphire was varied from 10 to 40 min, while for nanorods grown on bare substrates it was varied from 5 to 15 min. All the ZnO nanorods were synthesized at 800 °C.

The Raman spectra were acquired at room temperature using the 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG laser. The scattered light was analyzed by means of a Raman spectrometer (Labram HR800 UV from Horiba-Jobin-Yvon) equipped with a LN<sub>2</sub>-cooled charge-coupled device (CCD) detector. CL measurements were carried out at 80 K with a Gatan MonoCL2 system attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM) (LEO 1530). The acceleration voltage of the e-beam was varied between 3 and 20 kV. The CL spectra were acquired using a Peltier cooled

CCD as a detector. The morphology of ZnO nanorods was assessed using scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi 4800).

## III. RESULTS AND DISCUSSION

This section has been divided into two subsections, in which we analyze the ZnO nanorods grown on *c*-sapphire substrates, without (Subsection III A) and with (Subsection III B) a ZnO buffer layer. In the first subsection, the effect of the precursor partial-pressure ratio and the growth time on the optical properties of the nanorods is studied, while the second subsection concerns the effect of the ZnO buffer layer.

### A. $R_{V/III}$ and growth time

#### 1. Raman characterization

Wurtzite-type ZnO belongs to the space group  $C_{6v}^4$  with two formula units in the primitive cell. The optical phonons at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone correspond to the irreducible representation:  $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ .<sup>21</sup> The polar modes  $A_1$  and  $E_1$  are split out into transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) phonons, both modes are Raman and infrared active.  $E_2$  modes are non-polar and are only Raman active.  $B_1$  modes are Raman and infrared silent modes.

Figure 1(a) shows a typical Raman spectrum of ZnO nanorods arrays grown on *c*-sapphire substrates under a precursor partial-pressure ratio  $R_{V/III} \sim 100$  (corresponding to a N<sub>2</sub>O flow-rate of 300 sccm and a DMZn-TEN flow-rate of 75 sccm). A set of well-defined peaks can be observed in this spectrum. The peaks at 333 and 437 cm<sup>-1</sup> are commonly assigned to second order and  $E_2^{(high)}$  modes, respectively.<sup>22,23</sup> The additional peaks at 275, 510, and 643 cm<sup>-1</sup> are not attributed to ZnO normal modes. These peaks have been related to intrinsic defects or impurities in the material, although their exact origin still remains under debate. The peak around 580 cm<sup>-1</sup> has been ascribed to the  $E_1(LO)$  mode of ZnO, allowed for the  $x(z\bar{y})\bar{x}$  and  $x(z\bar{y})y$  scattering geometries.<sup>23</sup> However, some authors have observed this peak in

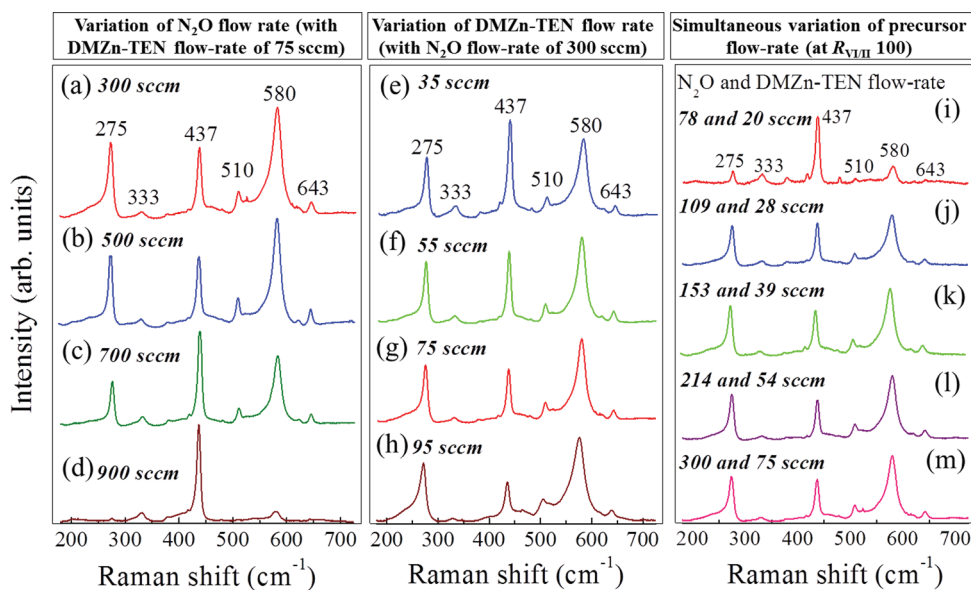


FIG. 1. Raman spectra of ZnO nanorod arrays grown with: (a)–(d) different  $R_{V/III}$  due to the variation of N<sub>2</sub>O flow-rate (series #1); (e)–(h) different  $R_{V/III}$  due to the variation of DMZn-TEN flow-rate (series #2) and (i)–(m) the same  $R_{V/III} \approx 100$  but different precursors' flow-rates (series #3).





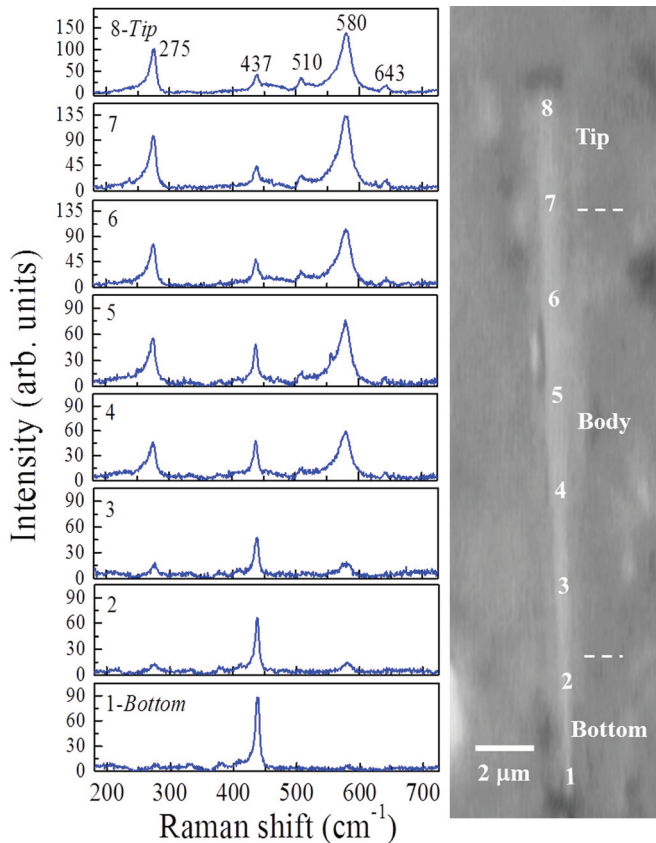


FIG. 3. (a) Micro-Raman spectra at different spatial positions along the length of a nanorod grown on bare *c*-sapphire.

can be seen, the relative intensities increase with the flow rate of zinc precursor until they reach a threshold from which they saturate. It is known that the variation of the precursor flow-rate has a direct influence on the growth rate of a material. Hence, from the observed behavior, we can extract two fundamental conclusions: (1) low precursor flow-rates (which give rise to low growth rates) tend to prevent or reduce the incorporation of  $Zn_I$ -related defects; (2) there is a threshold precursor flow-rate (which can be associated with a threshold growth rate), from which the incorporation of  $Zn_I$ -related defects seems to saturate.

The previous study has been carried out exciting arrays of nanorods. However, a complementary study focused on individual nanorods offers additional and relevant information on these nanostructures. Indeed, Figure 3 shows the Raman spectra acquired at different positions along the length of a single ZnO nanorod grown on a bare *c*-sapphire substrate. As it can be seen, the Raman spectrum changes along the nanorod. The intensities of defect-related peaks are gradually enhanced from bottom to top of the nanorod, suggesting that  $Zn_I$ -defect complexes are present in higher concentration at the nanorod tip. This result will be analyzed in correlation with the CL characterization.

## 2. CL characterization

A CL characterization has been made in order to correlate the growth conditions of nanorods to their luminescent properties. Figures 4(a) and 4(b) show CL spectra of samples of series #1 and #2. Typically, the luminescence spectrum of ZnO can be separated in three spectral sections:  $E > 3.33$  eV corresponding to the near band edge (NBE) emission governed by the excitonic transitions,  $3.33$  eV  $> E > 3.00$  eV, which corresponds to free to bound, donor acceptor pair (DAP) transitions, and  $E < 3.0$  eV, which includes the DLE. The relevance of the different spectral contributions depends on the presence of impurities and defects.

For all the CL spectra recorded, two main peaks around 3.34 and 3.31 eV are observed. The other peaks, with lower intensity, correspond to phonon replicas of the 3.31 eV peak. In wurtzite-type ZnO, the peaks located between 3.32 and 3.36 eV are attributed to bound exciton transitions, being the most prominent lines labeled as I4, I6, and I9.<sup>32</sup> The spectral resolution of our CL equipment could not resolve adequately these bound exciton transitions because the spectra were acquired at 80 K, being thus observed a relatively broad band around 3.34 eV, which includes the different bound excitonic transitions and the free exciton emission in the high energy flank. The origin of the peak around 3.31 eV remains controversial. It has been associated with the first LO phonon replica of the free exciton (1LO-FX);<sup>33,34</sup> with a DAP

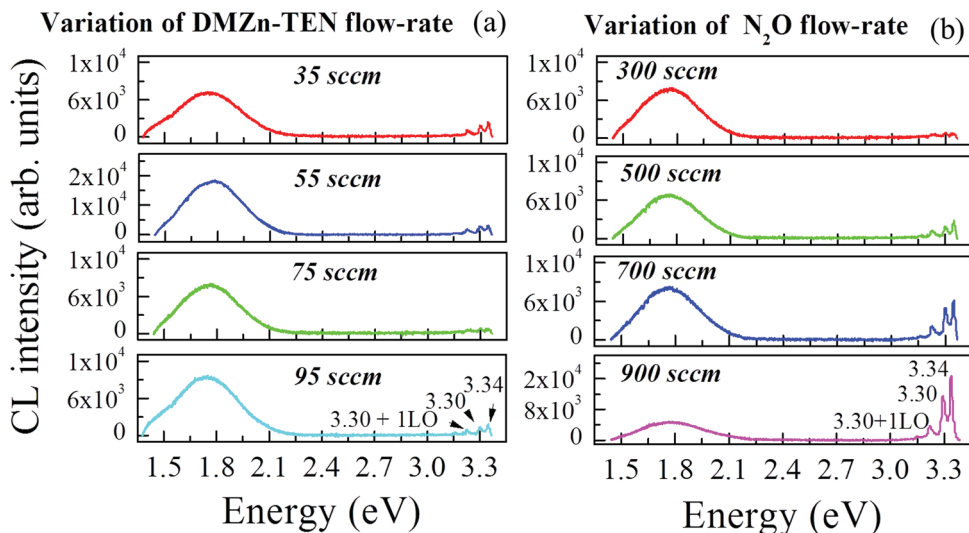


FIG. 4. CL spectra of ZnO nanorod arrays grown with different  $R_{DMZn}$  (a) due to the variation of DMZn-TEN flow-rate (series #2); (b) due to the variation of  $N_2O$  flow-rate (series #1).

transition;<sup>35</sup> with a free to neutral acceptor ( $e-A^0$ ) band<sup>36</sup> and with an exciton bound to extended defects (dislocations and stacking faults).<sup>37</sup>

The DLE refers to a broad band extending from 2.8 eV to 1.5 eV. The nanorods present all of them an unstructured broad band peaking at around 1.75 eV. The luminescence emission in the same spectral range has been previously reported in commercial ZnO bulk crystals, although the origin of this band is not fully understood.<sup>38</sup> This red luminescence is not usually the dominant DLE in ZnO, which normally presents a broad emission in the green-orange spectral range ( $\sim 2$ – $2.5$  eV). Therefore, the DLE emission centered at 1.75 eV is really characteristic of our nanorods. Although an extended debate remains about the origin of DLE luminescence in ZnO, usually it is admitted that the green luminescence is associated with oxygen deficiency, namely, oxygen vacancies ( $V_O$ ),<sup>39</sup> the yellow-orange emission is usually associated with Zn deficiency, namely, zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) complexes or oxygen interstitials ( $O_I$ ).<sup>40</sup> ZnO light emission in the red spectral range has been related to Fe- and N-impurities.<sup>41,42</sup> In N-doped ZnO, the 1.9 eV band has been associated with a shallow donor to deep N acceptors transition;<sup>43</sup> it has been also mentioned that  $Zn_I$  is involved in the red emission,<sup>44</sup> it could be the shallow donor of the DAP transition. Recent works have related the red luminescence to  $V_{Zn}$  defects.<sup>10,45</sup> In our nanorod samples, the presence of  $Zn_I$  is largely consistent with the Raman results previously discussed, in which defect related local vibration modes were tentatively associated with the presence of  $Zn_I$ -related defects in the ZnO nanorods.

A relevant aspect to remark is the significant reduction of the NBE emission in the nanorods grown under high zinc precursor flow-rate. Following the evolution of the CL spectra with the variation of DMZn-TEN (Figure 4(a)), it can be observed that the intensity of the NBE emission is reduced for increasing zinc precursor flow-rate. Meanwhile, the intensity of the NBE emission increases with increasing the oxygen precursor flow-rate (Figure 4(b)). Nevertheless, increasing further the VI/II ratio leads to an evolution of the nanowires morphology towards 2D films.<sup>20</sup>

Moreover, the panchromatic CL images of the nanorods show that the nanorod bottom luminescence is bright and is progressively quenched when approaching the nanorod tip, Figure 5(a). This image reveals a strong change of the internal quantum efficiency along the nanorod. Monochromatic images centered at 3.34 and 1.75 eV of an individual nanorod and acquired under different acceleration voltages (5 and 15 kV) are shown in Figure 5(b), both bands indistinctly decrease its intensity along the nanorod, indicating an increase of the NRRCs from bottom to tip.

NRRCs in ZnO have been related with the presence of defects such as  $V_{Zn}$ , which have been commonly invoked to produce NRRCs in the form of  $V_{Zn}$ -defect complexes, and/or surface defects or structural damage on the material.<sup>7</sup> In our ZnO nanorods, the CL efficiency decreased with increasing DMZn-TEN flow-rate, and increased with increasing the  $N_2O$  flow-rate, which suggests that the NRRCs are related to excess Zn. On the other hand, from the micro-Raman characterization of individual ZnO nanorods, it has been concluded

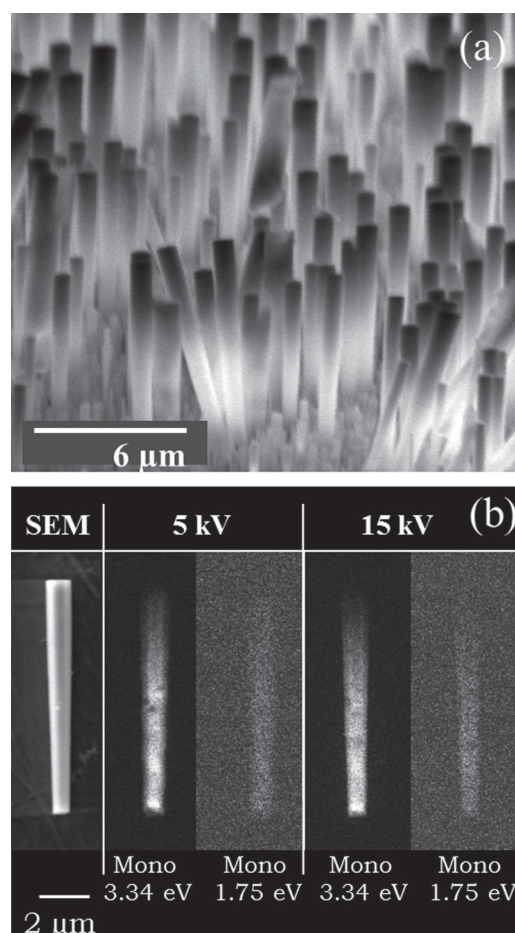


FIG. 5. (a) Panchromatic CL cross images of the ZnO nanorods arrays grown on bare *c*-sapphire; (b) SEM image and monochromatic CL images at 3.34 and 1.75 eV of a single ZnO nanorod grown on bare *c*-sapphire acquired under 5 and 15 kV.

that  $Zn_I$ -defect complexes are mainly located at the nanorod's tip. Thus, it can be inferred that the strong reduction of the luminescence at nanorods tips could be related to the  $Zn_I$ -defect complexes, which will be the NRRCs. The other possibility is the formation of structural defects at the top part; however, HRTEM measurements did not reveal the presence of structural defects.<sup>46</sup>

Figure 6 shows the evolution of the CL spectrum along the length of two nanorods grown under different DMZn-TEN flow-rates, 35 and 95 sccm, keeping constant the  $N_2O$  flow-rate (300 sccm), Figures 6(a) and 6(b), respectively. A similar evolution of the luminescence along both nanorods is observed: the intensity of the NBE emission is strongly damped at nanorods tips while the relative intensities of CL peaks are not significantly changed. However, the FWHM of the peaks and the signal/noise ratio are larger in the spectra belonging to the bigger nanorod (Figure 6(b)), which was grown under a higher zinc precursor flow-rate. The emission profiles along the length of both nanorods demonstrate that the emission efficiency is strongly reduced when the growth of these structures is made under high zinc supersaturation conditions, Figure 6(c).

In a previous work, we have demonstrated that high zinc supersaturation conditions favor the lateral growth of ZnO



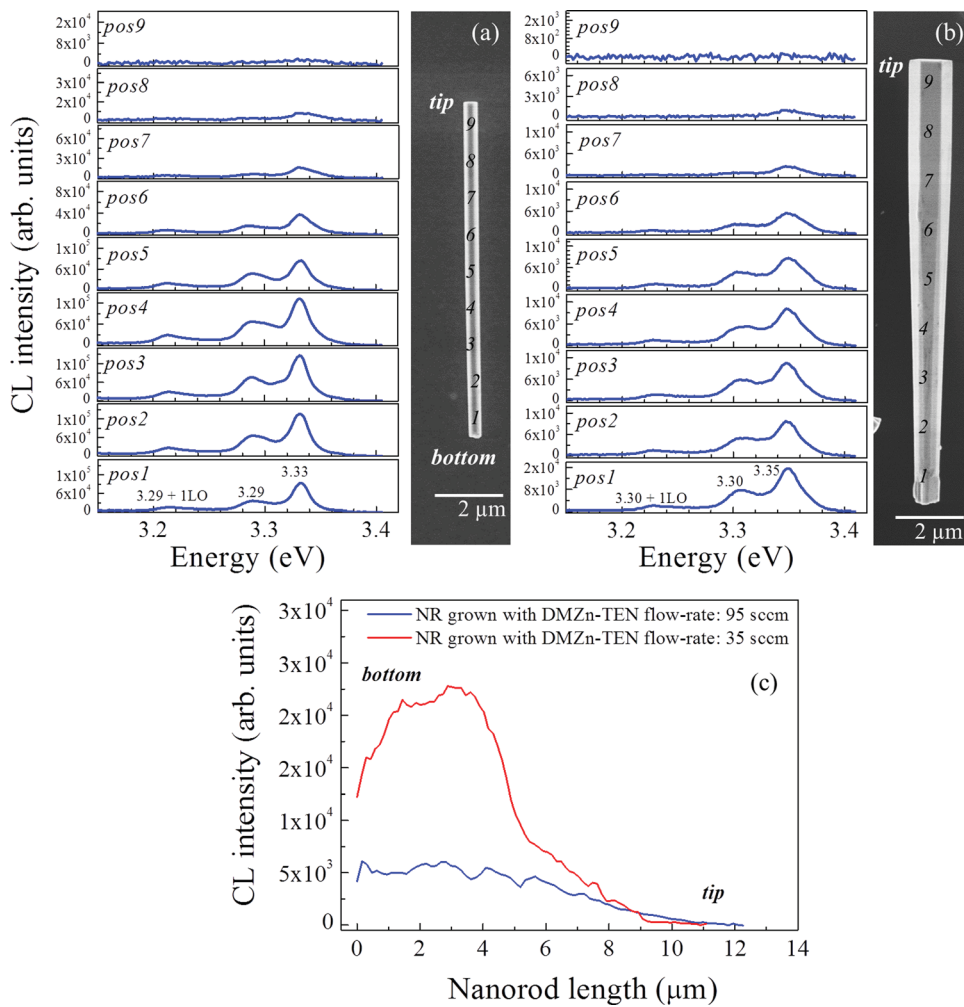


FIG. 6. CL spectra at different spatial positions along a nanorod grown on bare *c*-sapphire under  $N_2O$  flow-rate of 300 sccm and DMZn-TEN flow-rates of (a) 35 sccm and (b) 95 sccm. (c) CL intensity profile along the length of these nanorods.

nanorods reducing their aspect ratio (length/width).<sup>20</sup> In addition, on nanorods grown on bare sapphire we have observed that the lateral growth-rate at the nanorod tip is faster than at the nanorod bottom, giving rise to inverted conical nanorods for high Zn precursor flow-rates (Figure 6(b)), rather than the typical columnar nanorods (Figure 6(a)). In this frame, the accumulation of  $Zn_I$ -related defects at nanorods tips seems to be favored in this observed morphology of inverted cones. In order to go deeper into the correlation between the morphological evolution of nanorods and the incorporation of  $Zn_I$ -defects complex, a CL characterization of ZnO nanorods arrays synthesized for different growth times was done.

Figure 7 shows the cross sectional SEM (left) and panchromatic images (right) of ZnO nanorods grown under  $R_{VIIII} \sim 100$  ( $N_2O$  flow-rate: 300 sccm and DMZn-TEN flow-rate: 75 sccm) during 2, 5, and 15 min (up to down). The panchromatic images show remarkable changes on the luminescence of the ZnO nanorods depending on the growth time. For low growth time (2 min, Figure 7(d)), a homogeneous luminescence is observed along the synthesized ZnO nanorods. When the growth time is increased to 5 min (Figure 7(e)), some dark nanorod tips can be distinguished, making evident the incorporation of NRRCs. Finally, under the larger growth time (15 min, Figure 7(f)), the whole ensemble of grown nanorods exhibits dark tips. Figure 8(a)

shows the CL intensity of the peak around 3.34 eV as a function of the growth time. This graph reveals that the incorporation of NRRCs increases along the growth run; because the NRRCs seem to be related to excess Zn, it could be argued that there is an effective increase of the Zn flow rate along the growth run. This is coherent with the observed CL intensity profile along the nanorod for two different DMZn-TEN flow-rates shown in Figure 6(c); we can observe a CL intensity decrease from bottom to tip, consequence of the enhanced incorporation of NRRCs, as well as lower CL intensity along the nanorod for the higher DMZn-TEN flow-rate. Only in the quenched region close to the tip the intensities are equivalent for the two nanorods. Note that the change in the effective flow-rate could be a consequence of the morphologic evolution of the ZnO nanorods during the growth process. Simultaneously, a decrease of the 3.31 eV band can be detected, see the spectra along the nanorods in Figures 6(a) and 6(b), which accounts for the overall defect presence, in agreement with the decrease of the  $E_2^{(high)}$  Raman band, Figure 3.

The insets in the SEM images, Figures 7(a)–7(c), show the morphology evolution of nanorods with the growth time. It can be observed that the evolution of the nanorods diameter is not uniform, i.e., the lateral growth at the nanorod tip is faster than at the bottom. This behavior demonstrates that the morphologic evolution of the nanorods with respect to the

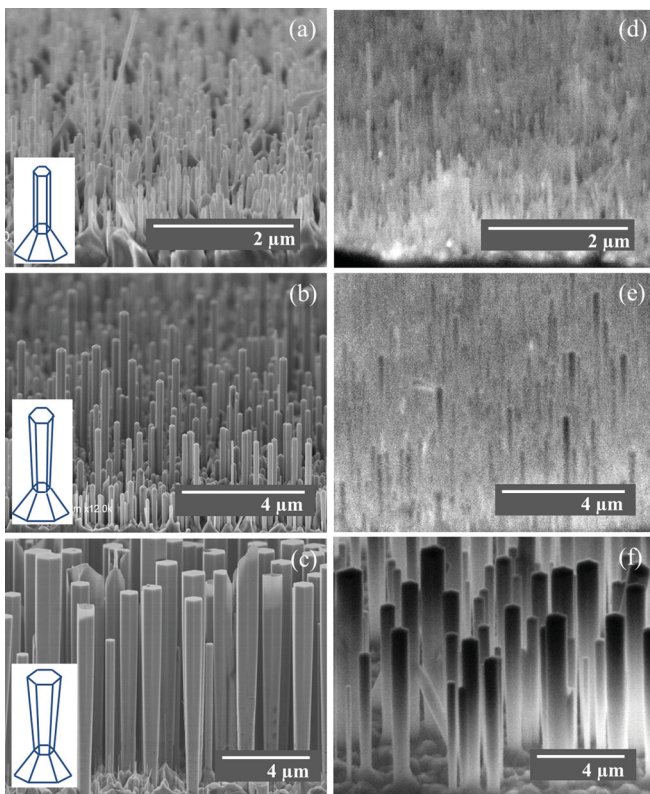


FIG. 7. SEM (left) and panchromatic CL (right) cross view images of ZnO nanorod arrays grown with a  $R_{V/H} \approx 100$  at different growth times, 2 (a), (d); 5 (b), (e); and 15 (c), (f) minutes.

growth time is similar to the evolution shown with respect to the zinc precursor flow-rate. The evolution of the aspect ratio (length/width) of ZnO nanorods as a function of growth time is also plotted in Figure 8(a). In this case, only the diameter of nanorods tips has been taken into account as a reference for the variation of the nanorods width. The decreasing

aspect ratio as the growth time increases shows that during the early growth stages ( $t_g \leq 2$  min) the growth rate in the  $c$ -plane direction is dominant against the lateral growth. During this time (2 min), nanorods reach lengths of about 1–2 μm and only small diameters between 80 and 150 nm. Afterwards, when the growth time is increased, the lateral growth rate of the nanorod tip acquires more relevance and after 15 min the nanorods reach a diameter at the tip as large as 1–1.5 μm, while the length has only increased to 9 μm.

Lateral growth is enhanced for long growth times and seems to be responsible for the formation and accumulation of  $Zn_I$ -related defects at nanorods tips. In an attempt to explain this, the anisotropic growth that gives rise to the formation of nanorods must be considered. In ZnO, longitudinal growth involves  $C$ -plane, and lateral growth,  $M$ - (or  $A$ -) plane. Assuming that growth processes, i.e., adsorption of molecules, mobility and incorporation of atoms, depend on the surface orientation, a growing  $M$ -plane could incorporate more  $Zn_I$  defects than a growing  $C$ -plane surface, as it can be the case when doping a semiconductor with an impurity. Then, a higher level of NRRC can be found at the tip of the nanorod where lateral growth was predominant.

## B. ZnO buffer layer effect

It is commonly admitted that the use of a ZnO buffer layer in the growth process of ZnO nanorods arrays improves their morphological and structural properties.<sup>47,48</sup> In this subsection, we analyze the luminescence properties of ZnO nanorods arrays grown using a ZnO buffer layer.

Figure 8(b) shows the Raman spectra of ZnO nanorods arrays grown with and without a ZnO buffer layer during 20 min under  $N_2O$  flow-rate of 800 sccm and DMZn-TEN of 30 sccm. The spectrum from nanorod arrays grown on the ZnO buffer layer (buffered sapphire) does not exhibit the defect-related peaks at 275, 510, 580, and 643  $cm^{-1}$ , while they

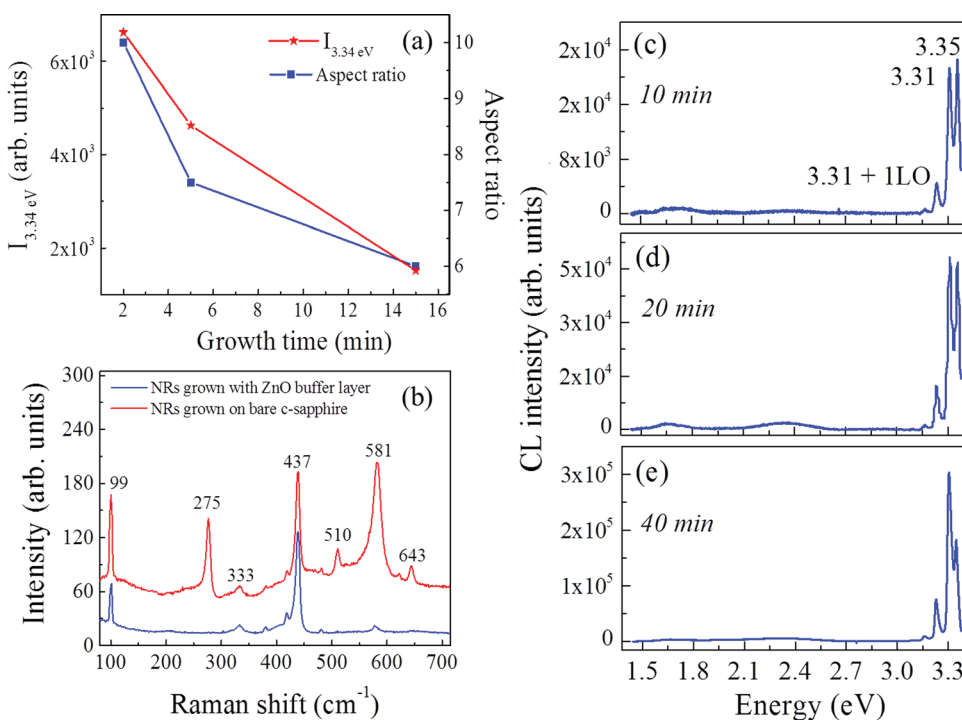


FIG. 8. (a) CL intensity of the 3.34 eV peak and aspect ratio of ZnO nanorod arrays as a function of growth time; (b) Raman spectra of ZnO nanorod arrays grown with and without a ZnO buffer layer on  $c$ -sapphire. CL spectra of ZnO nanorod arrays grown with a ZnO buffer layer at (c) 10, (d) 20, and (e) 40 min.

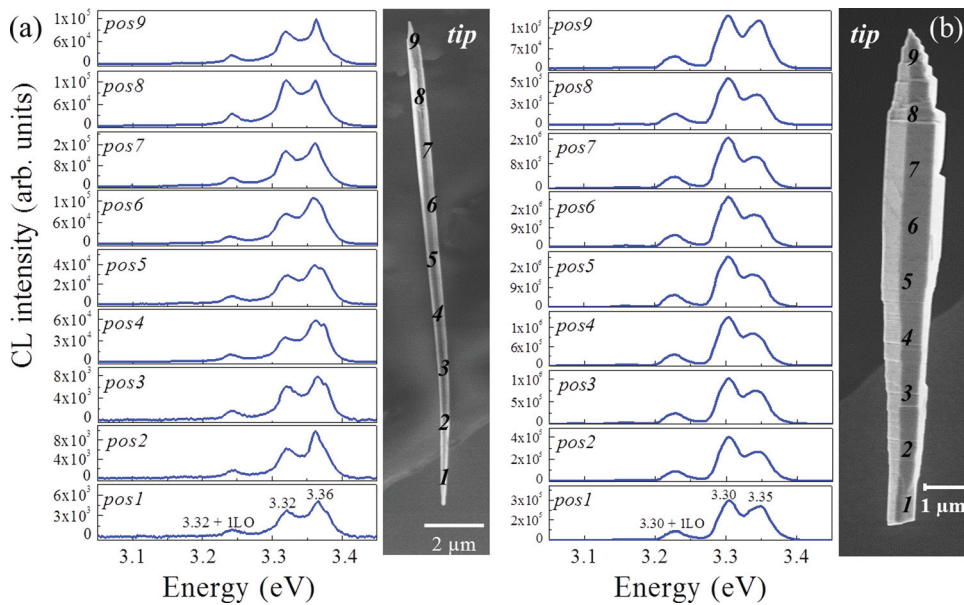


FIG. 9. CL spectra at different spatial positions along the length of individual nanorod grown on a ZnO buffer layer with different growth times (a) 10 and (b) 40 min.

were present in the spectrum of nanorods grown on bare sapphire substrates. This suggests that the use of a ZnO buffer layer tends to significantly reduce the incorporation of the defects responsible for these peaks, namely,  $Zn_I$ -related defects.

Typical CL spectra of the ZnO nanorods grown on buffered sapphire during 10, 20, and 40 min are shown in Figure 8(c). Similarly to the CL spectra of nanorods grown on bare sapphire, they exhibit the NBE emission peaks around 3.34 and 3.31 eV with the respective phonon replicas. It is worth to remark that the 3.31 eV band and its phonon replicas present a high intensity, which suggests a lower concentration of defects.<sup>49</sup>

Furthermore, the intensity of the DLE luminescence is much lower than the NBE luminescence, showing a very significant reduction in comparison with the DLE luminescence from ZnO nanorods grown on bare *c*-sapphire. In addition, this band denotes a shift towards high energies, from red to the yellow spectral range ( $\sim 2.24$  eV). A shift of the DLE bands can be associated with a change in the nature of the defects responsible for the DLE luminescence. The very low red emission in nanorods grown on buffered sapphire corroborates the substantial reduction in the incorporation of a Zn excess, responsible for the formation of  $Zn_I$ -related defects. Yellow-orange luminescence has been associated with  $V_{Zn}$ ,<sup>40</sup> however, the low intensity of this band in the spectra from nanorods grown on buffered sapphire and the high NBE emission suggest a low incorporation of defects in these nanorods.

Figure 9 shows SEM images and the CL spectra obtained along two individual nanorods grown on buffered sapphire during 10 and 40 min, Figures 9(a) and 9(b), respectively. Homogeneous intensity of the NBE emission is observed along the length of both nanorods. This behavior suggests a significant suppression of NRRCs. These figures show that the luminescence is not quenched at the nanorod tip in comparison with the large volume of quenched luminescence observed in samples grown on sapphire substrates.

Both Raman and CL spectra point to a substantial reduction in the incorporation of  $Zn_I$ -defect complexes; improving thus the luminescence properties of ZnO nanorods, and the crystal quality, in terms of defect concentration, as observed from the intense phonon replicas all along the nanorods.

From the SEM image of Figure 9(b), it is possible to observe that the morphology of nanorods grown on a ZnO buffer layer is clearly different from that observed in nanorods directly grown on bare sapphire substrates. It is known that the shape of the ZnO nanostructures strongly depends on the structural characteristics of the ZnO nucleation/interfacial layer on which they grow. Therefore, the use of a ZnO buffer layer instead of a bare sapphire substrate during the synthesis process could substantially modify the growth mode of ZnO nanorods and consequently reduce the formation of  $Zn_I$ -related defects.

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

A combined characterization of micro-Raman and CL spectroscopy has been used to investigate the influence of precursors partial-pressures ratio ( $R_{V/III}$ ) and growth time on the optical properties of ZnO nanorods grown by atmospheric pressure MOCVD. The analysis of the optical measurements made on a large series of ZnO nanorod arrays, grown under different oxygen- and zinc-rich conditions, has allowed to conclude that the NRRCs, which substantially affect the light emission in the visible spectral range of our nanorods, can be ascribed to  $Zn_I$ -related defects. Indeed, it has been shown that Zn supersaturation reduces the luminescence efficiency. The characterization of individual nanorods, grown on bare sapphire substrates, has allowed to focus on the spatial location of these defects that seem to be principally located at the nanorod tips. The measurement of individual nanorods permits to detect inhomogeneities, showing that the excess  $Zn_I$  defects accumulate in a region extending a few micrometers below the tip. The local CL and Raman spectra reveal the incorporation of defects in that region.



The use of a ZnO buffer layer in the growth process has allowed to change the morphological, luminescent, and vibrational characteristics of the ZnO nanorods. There is a substantial improvement of the optical quality of nanorods. Thus, the use of the ZnO buffer layer has allowed to substantially reduce, even for large growth times, the concentration of NRRCs, tentatively associated with  $Zn_I$ -related defects.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge Spanish Government for financial support under the Projects MAT2007-66129, MAT-2010-20441-C02, MAT-2010-16116, and TEC2011-28076-C02-02, and Generalitat Valenciana under the projects Prometeo/2011-035 and ISIC/2012/008, Institute of Nanotechnologies for Clean Energies of the Generalitat Valenciana. The authors, D. N. Montenegro, V. Hortelano, and V. Sallet thank specially to Spanish MICINN, the European Social Fund (ESF) and Universitat de Valencia, respectively, for the financial support.

- <sup>1</sup>Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, *Proc. IEEE* **98**, 1255 (2010).
- <sup>2</sup>S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, and A. Romano-Rodríguez, *Prog. Mater. Sci.* **55**, 563 (2010).
- <sup>3</sup>M. Willander *et al.*, *Nanotechnology* **20**, 332001 (2009).
- <sup>4</sup>A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191 (2010).
- <sup>5</sup>M. Willander, O. Nur, J. Rana Sadaf, M. Israr Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, and I. Hussain, *Materials* **3**, 2643 (2010).
- <sup>6</sup>A. B. Djurišić and Y. H. Leung, *Small* **2**, 944 (2006).
- <sup>7</sup>S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.* **99**, 093505 (2006).
- <sup>8</sup>H. A. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *J. Appl. Phys.* **105**, 013502 (2009).
- <sup>9</sup>K. M. Wong, Y. Fang, A. Devaux, L. Wen, J. Huang, L. De Cola, and Y. Lei, *Nanoscale* **3**, 4830 (2011).
- <sup>10</sup>A. B. Djurišić *et al.*, *Nanotechnology* **18**, 095702 (2007).
- <sup>11</sup>A. Janotti and C. G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* **287**, 58 (2006).
- <sup>12</sup>J. Conradt *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3539 (2011).
- <sup>13</sup>A. C. Mofor, A. S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen, and A. Waag, *Appl. Phys. A* **88**, 17 (2007).
- <sup>14</sup>B. Ling, Y. Wang, X. W. Sun, Z. L. Dong, and N. X. Yang, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 801 (2011).
- <sup>15</sup>F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, and Y. Liu, *J. Solid State Electrochem.* **14**, 63 (2010).
- <sup>16</sup>C. Li, Z. Du, H. Yu, and T. Wang, *Thin Solid Films* **517**, 5931 (2009).
- <sup>17</sup>W.-C. Liu and W. Cai, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3162 (2008).
- <sup>18</sup>W. I. Park, *Met. Mater. Int.* **14**, 659 (2008).
- <sup>19</sup>D. J. Park, D. C. Kim, J. Y. Lee, and H. K. Cho, *Nanotechnology* **17**, 5238 (2006).
- <sup>20</sup>D. N. Montenegro, A. Souissi, M. C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, and V. Sallet, *J. Cryst. Growth* **359**, 122 (2012).
- <sup>21</sup>C. A. Arguello, D. L. Rosseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- <sup>22</sup>J. M. Calleja and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- <sup>23</sup>R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, and M. J. Callahan, *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).
- <sup>24</sup>F. Friedrich and N. H. Nickel, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111903 (2007).
- <sup>25</sup>A. Kaschner, U. Habocek, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909 (2002).
- <sup>26</sup>L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, and A. Sommer, *Thin Solid Films* **515**, 5282 (2007).
- <sup>27</sup>A. Marzouki *et al.*, *Mater. Lett.* **64**, 2112 (2010).
- <sup>28</sup>C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1974 (2003).
- <sup>29</sup>F. J. Manjóna, B. Marí, J. Serrano, and A. H. Romero, *J. Appl. Phys.* **97**, 053516 (2005).
- <sup>30</sup>F. Friedrich, M. A. Gluba, and N. H. Nickel, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 141903 (2009).
- <sup>31</sup>N. H. Nickel and M. A. Gluba, *J. Electron. Mater.* **40**, 440 (2011).
- <sup>32</sup>B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S62 (2005).
- <sup>33</sup>D. W. Hamby, D. A. Lucca, and M. J. Klopstein, *J. Appl. Phys.* **97**, 043504 (2005).
- <sup>34</sup>Y. Z. Zhang, H. P. He, Y. Z. Jin, B. H. Zhao, Z. Z. Ye, and H. P. Tang, *J. Appl. Phys.* **104**, 103529 (2008).
- <sup>35</sup>T. B. Hur, G. S. Jeon, Y. H. Hwang, and H. Y. Kim, *J. Appl. Phys.* **94**, 5787 (2003).
- <sup>36</sup>A. Dadgar, A. Krtischil, F. Bertram, S. Giemsch, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oleynik, R. Clos, J. Christen, and A. Krost, *Superlattices Microstruct.* **38**, 245 (2005).
- <sup>37</sup>M. Schirra, R. Shneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
- <sup>38</sup>M. A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, and A. Osinsky, *Physica B* **401–402**, 358 (2007).
- <sup>39</sup>K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- <sup>40</sup>M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).
- <sup>41</sup>T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, E. Rita, and E. Alves, *J. Appl. Phys.* **93**, 8995 (2003).
- <sup>42</sup>Y. F. Mei, G. G. Siu, K. Y. Fu Ricky, K. W. Wong, K. Chu Paul, C. W. Lai, and H. C. Ong, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **237**, 307 (2005).
- <sup>43</sup>M. C. Tarum, M. Zafar Iqbal, and M. D. McCluskey, *AIP Adv.* **1**, 022105 (2011).
- <sup>44</sup>M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **42**, 481 (2003).
- <sup>45</sup>K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. C. Farlow, B. G. Svensson, and A. Y. Kuznetsov, *Phys. Rev. B* **86**, 121203R (2012).
- <sup>46</sup>V. Sallet, S. Agouram, F. Falyouni, A. Marzouki, N. Haneche, C. Sartet, A. Lussion, S. Enouz-Vedrenne, V. Muñoz-Sanjose, and P. Galtier, *Phys. Status Solidi B* **247**, 1683 (2010).
- <sup>47</sup>M. C. Martínez-Tomás, D. N. Montenegro, V. Sallet, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Appl. Phys.* **112**, 014305 (2012).
- <sup>48</sup>D. C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, D. J. Park, and J. Y. Lee, *Nanotechnology* **18**, 015603 (2007).
- <sup>49</sup>J. Mass, M. Avella, J. Jimenez, A. Rodriguez, T. Rodriguez, M. Callahan, D. Bliss, and B. Wang, *J. Cryst. Growth* **310**, 1000 (2008).





# Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition

D N Montenegro<sup>1</sup>, V Hortelano<sup>2</sup>, O Martínez<sup>2</sup>, M C Martínez-Tomas<sup>1</sup>,  
V Sallet<sup>3</sup>, V Muñoz-Sanjosé<sup>1</sup> and J Jiménez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universitat de Valencia, Dr Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

<sup>2</sup> Grupo de Semiconductores Optronlab, Departamento de Física de Materia Condensada, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 11, 47011, Valladolid, Spain

<sup>3</sup> Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC), 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

E-mail: jimenez@fmc.uva.es

Received 6 February 2013, in final form 16 April 2013

Published 17 May 2013

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/46/235302](http://stacks.iop.org/JPhysD/46/235302)

## Abstract

We have investigated the cathodoluminescence (CL) emission and the Raman spectra along individual ZnO nanorods grown by a catalyst-free method. The spatial correlation between the CL emission and the defect related Raman modes permits establishing a correspondence between the non-radiative recombination centres (NRRCs) and the defects responsible for the  $275\text{ cm}^{-1}$  Raman band. According to this relation, the NRRCs in these nanorods are tentatively associated with complexes of zinc interstitials.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

ZnO is an attractive material for UV optoelectronics, because of its direct wide band-gap energy (3.37 eV at room temperature) and large free exciton binding energy (60 meV [1]). The free exciton stability at room temperature is very interesting for light-emitting devices, e.g. coupled polariton nanolasers [2]. However, the use of ZnO for UV optoelectronic devices faces several challenges; e.g. the difficulty of achieving stable p-type doping [3], and the existence of several deep level emissions (DLEs) in competition with the UV emission [4, 5], lowering its UV emission efficiency. The luminescence spectrum of ZnO is dominated by the excitonic UV emission, and a broad visible band due to recombinations at different deep levels. An additional source of uncertainty concerning the use of ZnO for UV optoelectronic devices refers to the non-radiative recombination centres (NRRCs), which affects the internal quantum efficiency of ZnO—that is, the ratio of the radiative electron–hole recombination coefficient to the

total (radiative and non-radiative) recombination coefficient. Although their impact on the quantum efficiency is crucial, the physical nature of the NRRCs in ZnO is far from being understood. Therefore, the improvement of the UV emission efficiency requires understanding the correlation of the DLEs with different native defects, and the elucidation of the nature of the NRRCs. While some progress has been achieved in relation to the DLE emissions, which can be controlled by using different treatments [6, 7], little is yet known about the NRRCs. It is usually assumed that a high UV/DLE intensity ratio is synonymous with good optoelectronic material, underestimating the presence of NRRCs, which contribute in a significant way to reducing the internal quantum efficiency of both UV and visible emissions; indeed, there are non negligible differences between samples prepared with different methods in spite of their equivalent UV/visible emission ratio.

Chichibu *et al* [8] argued that the non-radiative recombination time was governed by the occurrence of

defect complexes associated with zinc vacancies, rather than single point defects, which do not seem to act as NRRCs [9]. Chichibu's work [8] was based on time-resolved photoluminescence experiments combined with positron annihilation spectroscopy. In those experiments it is not possible to spatially correlate the luminescence emission to the defect distribution.

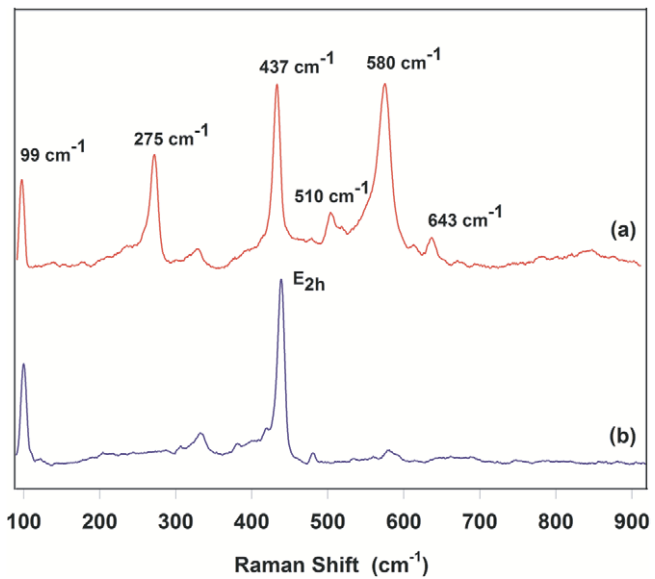
ZnO nanorods and nanowire arrays can be grown by different methods involving either the transport of precursors in the vapour phase [10], or wet chemistry processes [11]. Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) allows accurate control of the growth parameters, being suitable for the synthesis of vertically well-aligned ZnO nanorod arrays with good structural properties, controllable aspect ratio (length/width) and high reproducibility [12]. We present herein a combined analysis of catalyst-free ZnO nanorods grown by MOCVD using local characterization probes at the submicrometric scale, cathodoluminescence (CL) and microRaman spectroscopies, on individual nanorods. Raman spectroscopy is very sensitive to the defect environment; therefore, the presence of defect related bands can supply valuable information about the presence of point defects or complexes. Our results allow for a reliable spatial correlation between the distribution of defects revealed by Raman spectroscopy and the luminescence emission revealed by CL. The NRRCs in these structures are tentatively related to Zn interstitials ( $Zn_i$ ) complexes.

## 2. Experimental and samples

Vertically well-aligned ZnO nanorods were grown on c-sapphire substrates, either with or without a ZnO buffer layer, using an atmospheric MOCVD reactor. The buffer layer was grown at 420 °C using hydrogen as carrier gas and DMZn-TEN and t-BuOH as zinc and oxygen precursors, respectively. ZnO nanorod arrays were synthesized at 800 °C using helium as carrier gas and  $N_2O$  as oxygen precursor. Morphology characteristics and details of the growth mechanisms can be found in a previous work [13].

The Raman spectra were recorded at room temperature using the 532 nm line of a frequency-doubled Nd-YAG laser. The scattered light was analysed by means of a Raman spectrometer (Labram HR800 UV from Horiba-Jobin-Yvon) equipped with a  $LN_2$ -cooled charge-coupled device detector. CL measurements were carried out at 80 K with a Gatan MonoCL2 system from Gatan UK attached to a field-emission scanning electron microscope (LEO 1530). The acceleration voltage of the e-beam was varied between 2 and 20 kV.

We focus here on the comparative analysis of the CL and Raman signals along individual nanorods grown without and with a ZnO buffer layer. For this purpose, isolated nanorods, scratched from the substrate and deposited on a lacey carbon grid were characterized. Therefore, the results herein presented are not averaged over a certain number of nanorods, but are characteristic of individual nanorods, being representative of each growth process.



**Figure 1.** Raman spectra of ZnO nanorods; grown directly on sapphire (a), and grown with a ZnO buffer layer (b).

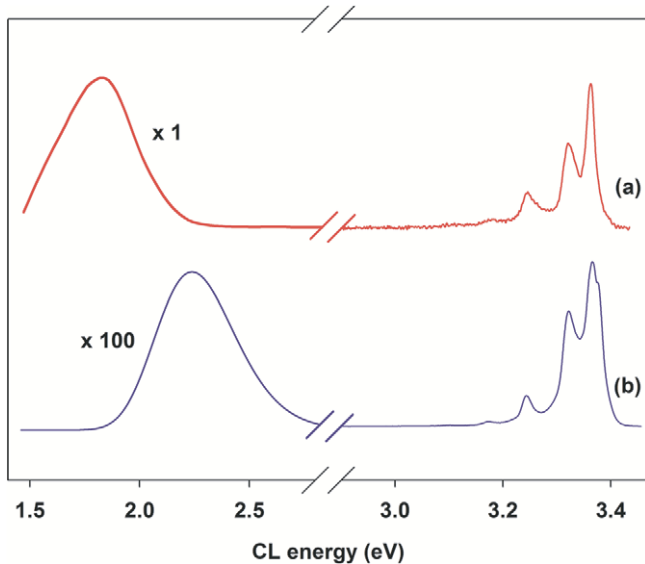
## 3. Results and discussion

Wurtzite ZnO has  $C_{6v}^4$  symmetry with two formula units in the primitive cell. The optical phonons at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone correspond to the irreducible representation:  $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$  [14, 15]. The polar modes  $A_1$  and  $E_1$  are split out into transverse (TO) and longitudinal optical (LO) phonons, both modes are Raman and infrared active.  $E_2$  modes are non polar and are only Raman active.  $B_1$  modes are Raman and infrared silent; for more details see [14, 15].

Typical Raman spectra collected on individual ZnO nanorods grown with and without a ZnO buffer layer are shown in figure 1. The peaks at 99  $cm^{-1}$ , 333  $cm^{-1}$  and 437  $cm^{-1}$  are assigned to  $E_2^{(low)}$  ( $E_{2l}$ ), multiphonon and  $E_2^{(high)}$  ( $E_{2h}$ ) modes, respectively [14, 15], while the peaks at 275, 510 and 643  $cm^{-1}$  do not correspond to ZnO normal modes. These peaks are additional vibrational modes associated with defects [16, 17]; they are only observed in the nanorods grown on sapphire substrates without the ZnO buffer layer, while they were absent in the nanorods grown on the ZnO buffer layer. On the other hand, the peak around 580  $cm^{-1}$  has been ascribed to the  $E_1$  (LO) mode of ZnO [14, 15]. However, some authors have observed this peak in forbidden scattering geometry in samples doped with N, being associated with resonantly enhanced LO phonons due to the Zn-O bond breaking [17].

Typical CL spectra collected on individual nanorods are shown in figure 2. The luminescence spectrum of ZnO can be separated in three spectral regimes:  $E > 3.33$  eV corresponding to the near band edge (NBE) emission governed by the excitonic transitions,  $3.33$  eV  $> E > 3.00$  eV, which corresponds to free to bound, donor-acceptor pairs (DAP) transitions, and phonon replicas, and  $3.0$  eV  $> E$ , which includes the DLEs. The occurrence of the different spectral contributions depends on the presence of impurities and defects, their incorporation depending on the growth process.

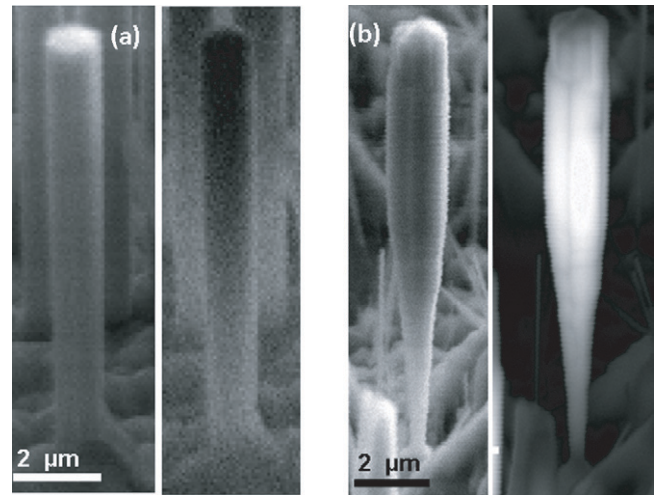
In addition to the UV emission, the DLE in the nanorods grown directly on the substrate consists of an unstructured



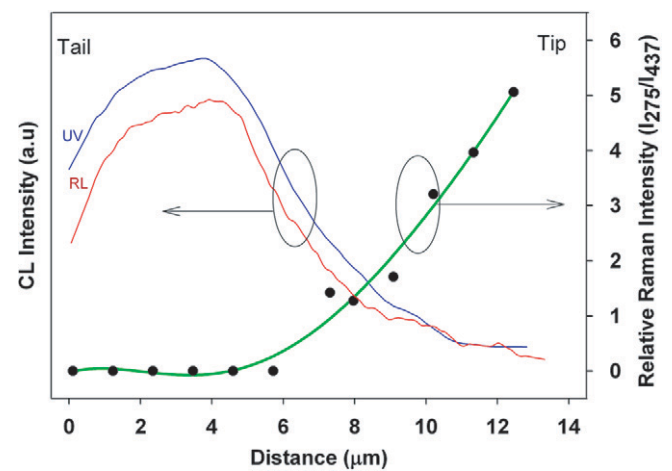
**Figure 2.** CL spectra of ZnO nanorods; grown directly on the sapphire substrate (a), and grown with a ZnO buffer layer (b).

band peaking in the red at around 1.8 eV, without noticeable green and orange emissions. The CL spectrum of nanorods grown with a buffer layer presents a better defined UV emission with the phonon replicas, which points to lower defect presence, a weak orange band, and full absence of the red band. The red luminescence (RL) emission has been already reported in commercial ZnO bulk crystals [18], nevertheless, it is not usually the dominant DLE in ZnO. Although the origin of the DLEs is still a matter of discussion, it is usually admitted that the green luminescence is associated with oxygen deficiency, namely oxygen vacancies ( $V_O$ ) [5], while the yellow-orange emission is usually associated with Zn deficiency, namely zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) or interstitial oxygen ( $O_i$ ) [19]. Regarding the red emission, it has been related to Fe- and N-impurities [20, 21]. Nevertheless, some authors have reported that the luminescence emission around 1.9 eV in undoped ZnO nanorods is associated with  $Zn_i$ , in particular a DAP transition between shallow  $Zn_i$  donors and deep acceptors [22]. According to those authors, the presence of the red band in our samples would be a finger print of the presence of  $Zn_i$ .

In our case, the CL images of the nanorods grown directly on the sapphire substrate present a bright to dark CL contrast from tail to tip; the CL emission appears bright in the tail and then decreases when approaching the tip, where the luminescence emission is significantly quenched with respect to the tail of the nanorod showing a ‘dark’ area extending over almost one third of the nanorod length, figure 3(a). Furthermore, this quenching does not specifically concern the UV emission, but it is the overall luminescence emission that is quenched, suggesting that there is a significant increase of the NRRCs density along the nanorod from tail to tip. Instead of this, the nanorods grown with the buffer layer do not present such a quenching, but the CL looks homogeneous, figure 3(b). Furthermore, at equivalent diameter, these nanorods present CL emission over one order of magnitude higher than that of the nanorods directly grown on the substrate, which points to



**Figure 3.** SEM and panchromatic CL images of ZnO nanorods; grown directly on the sapphire substrate (a), and grown with a ZnO buffer layer (b).



**Figure 4.** Profiles of CL intensities (UV and RL bands), and the relative intensity of the  $275\text{ cm}^{-1}$  Raman band with respect to the  $437\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2\text{high}}$ ) Raman band ( $I_{275}/I_{437}$ ) along an isolated nanorod grown on the sapphire substrate without the ZnO buffer layer.

significantly lower concentration of NRRCs when the buffer layer was used.

The Raman peaks at  $275$ ,  $510$ ,  $580$  and  $643\text{ cm}^{-1}$  were formerly associated with the incorporation of nitrogen impurities in ZnO thin films and nanostructures [16, 17]. However, later studies have revealed that they can be also observed in absence of N, e.g. in Fe-, Sb-, Al- and Ga-doped ZnO samples [23]. Friedrich *et al* combined Raman spectroscopy in natural and isotopically pure ( $^{68}\text{Zn}$ ) ZnO layers grown by pulsed laser deposition, with *ab initio* calculations, revealing a paramount role of the  $Zn_i$  in the occurrence of those vibrational modes [18].

The Raman spectra were recorded along individual isolated nanorods, showing that the intensity of the defect related Raman peaks increases from tail to tip. The CL intensity profiles along the same isolated nanorod, for both UV and RL, and the intensity of the defect like Raman band ( $275\text{ cm}^{-1}$ ), normalized to the  $E_{2\text{h}}$  band, are plotted in figure 4.

They show a very good spatial anticorrelation, i.e. an increase of the defect related Raman band is accompanied by a decrease of both CL (UV and red) emissions.

Furthermore, in growth runs carried out under high Zn precursor flow rate, a significant reduction of the NBE emission was observed, see [24] for more details. Under these Zn-rich conditions an excess of Zn is expected, concomitant with the reinforcement of the defect related Raman peak at  $275\text{ cm}^{-1}$  associated with  $\text{Zn}_i$  complexes [17]. On the other hand, the CL emission was increased when increasing the O precursor flow [24], which points in the direction that the reduction of  $[\text{Zn}_i]$  under high  $\text{N}_2\text{O}$  flow is responsible for a lower concentration of NNRCs.

It should be noted that the Raman lineshape of the  $E_{2h}$  band is narrow enough to account for a good crystalline quality even in the zones with the highest presence of defect-like Raman bands. It is worth noting that the nanorods grown with a buffer layer, do not exhibit the defect-related Raman peaks, or the RL band. This would account for a much lower  $\text{Zn}_i$  incorporation rate in the presence of the ZnO buffer layer. This has been associated with the different nanorod morphology with respect to the nanorods grown without the ZnO buffer layer, see the SEM images in figure 3 [13]; note that the growth conditions were similar for both processes, with the buffer layer as the only difference. In addition, we did not observe substantial changes in the CL response when varying the e-beam acceleration voltage from 2 to 20 kV, which allows claiming that the NNRCs cannot be associated with surface defects in our case.

#### 4. Conclusions

The combined Raman and CL study on individual ZnO nanorods has permitted us to establish that the NNRCs are related to the same defects giving the  $275\text{ cm}^{-1}$  defect-like mode in the Raman spectrum, which in view of the late interpretation of that Raman mode points to  $\text{Zn}_i$  complexes as the main candidates for NNRCs in MOCVD ZnO nanorods.

#### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Spanish Government for financial support under the Projects MAT2007-66129, MAT-2010-20441-C02, MAT-2010-16116 and TEC2011-28076-C02-02, and Generalitat Valenciana under the projects Prometeo/2011-035, and ISIC/2012/008, *Institute of Nanotechnologies for Clean Energies* of the Generalitat Valenciana. V Hortelano especially thanks 'Junta de Castilla y León' and the European Social Fund, and D N Montenegro

thanks the Spanish MICINN for their fellowships. Likewise, V Sallet would like to thank to the University of Valencia for financial support as a visiting fellow.

#### References

- [1] Jagadish C and Pearton S J (ed) 2006 *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Oxford: Elsevier)
- [2] Klingshirn C 2007 *Phys. Status Solidi b* **244** 3027
- [3] Janotti A and Van de Walle C 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126501
- [4] Borseth T M, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Klason P, Zhao Q and Willander M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112
- [5] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A and Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [6] Wang D, Seo H W, Tin C C, Bozack M J, Williams J R, Parka M, Sathitsuksanoh N, Cheng A J and Tzeng Y H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 113509
- [7] Knutsen K E, Galeckas A, Zubiaga A, Tuomisto F, Farlow G C, Svensson B G and Kuznetsov A Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 121203
- [8] Chichibu S F, Onuma T, Kubota M, Uedono A, Sota T, Tsukazaki A, Ohtomo A and Kawasaki M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093505
- [9] Wen X, Davis J A, Van Dao L, Hannaford P, Coleman V A, Tan H H, Jagadish C, Koike K, Sasa S, Inoue M and Yano M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 221914
- [10] Conradt J *et al* 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3539
- [11] Xu F, Lu Y, Xie Y and Liu Y 2010 *J. Solid State Electrochem.* **14** 63
- [12] Park W II 2008 *Met. Mater. Int.* **14** 659
- [13] Montenegro D N, Souissi A, Martínez-Tomás C, Muñoz-Sanjosé V and Sallet V 2012 *J. Cryst. Growth* **359** 122
- [14] Calleja J M and Cardona M 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3753
- [15] Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús L, Jiménez J, Wang B and Callahan M J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165202
- [16] Friedrich F and Nickel N H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **91** 111903
- [17] Sann J, Stehr J, Hofstaetter A, Hoffmann D M, Neumann A, Lerch M, Haboek U, Hoffmann A and Thomsen C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195203
- [18] Friedrich F, Gluba M A and Nickel N H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 141903
- [19] Liu M, Kitai A H and Mascher P 1992 *J. Lumin.* **54** 35
- [20] Monteiro T, Boemare C and Soares M J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8995
- [21] Mei Y F, Siu G G, Fu R K Y, Wong K W, Chu P K, Lai C W and Ong H C 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **237** 307
- [22] Gomi M, Oohira N, Ozaki K and Koyano M 2003 *Japan. J. Appl. Phys.* **42** 481
- [23] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M and Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
- [24] Montenegro D N, Hortelano V, Martínez O, Martínez-Tomás M C, Sallet V, Muñoz-Sanjosé V and Jiménez J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 143513





## Growth of ZnO nanowires through thermal oxidation of metallic zinc films on CdTe substrates

O. Martínez<sup>a,\*</sup>, V. Hortelano<sup>a</sup>, J. Jiménez<sup>a</sup>, J.L. Plaza<sup>b</sup>, S. de Dios<sup>b</sup>, J. Olvera<sup>b</sup>, E. Diéguez<sup>b</sup>, R. Fath<sup>c</sup>, J.G. Lozano<sup>c</sup>, T. Ben<sup>c</sup>, D. González<sup>c</sup>, J. Mass<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Optronlab Group, Dpto. Física Materia Condensada, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011, Valladolid, Spain*

<sup>b</sup> *Laboratorio de Crecimiento de Cristales, Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

<sup>c</sup> *Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Q.I., Facultad de Ciencias, Apdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain*

<sup>d</sup> *Dpto. de Física, Universidad del Norte, Km.5 Vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 August 2010

Received in revised form 10 February 2011

Accepted 11 February 2011

Available online 22 February 2011

#### Keywords:

Oxides

Zinc compounds

Semiconducting II–VI materials

### ABSTRACT

(1 1  $\bar{2}$  0) wurtzite ZnO nanowires (NWs) have been obtained by oxidizing in air at 500 °C thermally evaporated Zn metal films deposited onto CdTe substrates. The presence of Cd atoms from the substrate on the ZnO seeding layer and NWs seems to affect the growth of the NWs. The effects of the oxidation time on the structural and optical properties of the NWs are described in detail. It is shown that the NWs density decreases and their length increases when increasing the oxidation time. Thicker Zn layers result in thinner and longer ZnO NWs. Very long oxidation times also lead to the formation of a new CdO phase which is related to the partial destruction and quality reduction of the NWs. The possible process for ZnO NW formation on CdTe substrates is discussed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Semiconducting ZnO shows interesting physical properties and represents a promising candidate for the next generation of electronic, optoelectronic and sensor devices. Amongst these properties, we can cite its wide bandgap (3.3 eV at room temperature), high exciton binding energy (60 meV), and chemical stability [1]. ZnO films deposited onto different substrates have received a great deal of attention because of its applications as transistors and diodes [2,3]. More recently, strong research efforts have been addressed towards the study of ZnO based nanoscale structures, like nanowires and nanorods [4]. This is due to their potential applications for the fabrication of ultraviolet (UV) lasers [5], nano-generators [6], highly sensitive photodetectors, optical switches [7], etc. In addition, ZnO nanostructures are also very interesting from the fundamental point of view, as they can provide some fundamental understanding about basic optoelectronic mechanisms [8].

Research on ZnO nanostructures has been usually focused on both nanoscale and self-assembly fabrication techniques [9–11]. In this dynamic field, other topics like doping and morphology control of individual nanostructures are also of interest, since nanoscale structures are supposed to be the building blocks for the future

fabrication of advanced devices such as nano-FETs, nano-LEDs, and nano-lasers [12–14]. In addition, ZnO nanostructures can be used as sensitive sensor nanodevices. Therefore, it is of primary importance to explore novel nanowire morphologies as well as their surface properties, since they have a dramatic impact in sensing applications [15–17]. Amongst all the available techniques used for the fabrication of ZnO nanostructures, the most commonly investigated ones are the metal–organic chemical vapour deposition (MOCVD), vapour phase epitaxy (VPE), direct carbo-thermal growth, and pulsed laser deposition (PLD) [18,19]. These techniques require expensive systems and severe environmental conditions, as they operate at high temperatures (~800–1400 °C) and low pressures. Therefore, other techniques are currently being explored, with the aim to produce ZnO nanostructures in a simpler way. In particular, the hydrothermal synthesis route is an important method for wet chemistry which has attracted the attention of many material chemists and has been successfully applied to the growth of ZnO nanostructures [20–23]. In this technique, an aqueous solution including a salt and a surfactant is maintained inside an autoclave at temperatures as low as 130 °C during several hours. The main advantage of this method is that it is capable to produce vertical ZnO nanowire arrays on any flat substrate that can survive heat treatments at 200 °C or greater. Nevertheless, despite the ease in implementing hydrothermal techniques, the growth rate and the optical quality (as determined by bound exciton linewidths at low temperatures) of ZnO NWs deposited in this manner is generally significantly poorer than that of NWs grown by the other

\* Corresponding author. Tel.: +34 983 184956; fax: +34 983 184956.

E-mail address: [oscar@fmc.uva.es](mailto:oscar@fmc.uva.es) (O. Martínez).

techniques [24,25]. In addition, the size and shape of the nanoparticles are difficult to control. For these reasons there exists nowadays a trend to combine the hydrothermal synthesis with vapour phase deposition techniques, which can supply high quality optical and crystalline NWs [26].

In this work, we report on a simple technique for fabricating high quality ZnO nanowires (NWs) by oxidising in air Zn metal films deposited onto CdTe substrates. The formation of ZnO microcrystals by Zn oxidation is known from the early 50's. In 1954 Takagi [27] demonstrated for the first time the formation of ZnO microscopic needles from the oxidation of both brass (Cu 80% and Zn 20%) and Zn substrates. This technique has recently been used to grow a variety of ZnO nanostructures [28–31]. However, these interesting works are mainly based on the analysis of Zn-based substrates, and little research has been devoted to more interesting substrates like semiconductors. In particular, the combination of transparent (wide band gap) nanostructured semiconductors like ZnO NWs arrays working as n-type window layers with inorganic solar absorber materials such as CdTe provides new routes in the design of solar cell photovoltaic devices. The use of highly structured windows produces a surface enlargement and an increase of the photon path length, allowing the reduction of the absorber thickness without a loss in light absorption [32]. The association of nanostructured compounds with well-developed semiconductor substrates should give rise to cheaper solar cells with higher conversion efficiencies [33].

However, from our previous work we have concluded that the nature of the substrate seems to be determinant in order to promote the growth of the ZnO NWs. In fact, we have observed the formation of ZnO NWs in the case of using CdTe substrates. On the other hand, other substrates with the same zinc-blende structure previously used such as GaSb, did not lead to the growth of ZnO NWs, even when using similar growth conditions [34]. In this work we describe a detailed structural and compositional analysis of the parameters affecting the growth of ZnO NWs on CdTe substrates, a potential candidate for photovoltaic applications [35]. It also represents a deeper study on some preliminary results previously reported by our group [36,37]. A model of the mechanism involved in the NWs formation is also advanced. This methodology opens new possibilities for cost effective mass production of high quality ZnO NWs on alternative substrates at low temperatures.

## 2. Experimental details

[111] oriented CdTe single crystals were grown by the Bridgman–Stockbaker method by using a vertical furnace with an oscillation facility. The details of this technique have been reported elsewhere [38,39]. The growth took place inside high purity quartz ampoules being 30 cm long and 12 mm inner diameter. High purity Cd (7N) and Te (7N) were used as raw materials. Several wafers were cut from the CdTe crystals perpendicular to the growth axis. The wafers were polished using 0.05  $\mu\text{m}$  alumina powder until mirror-like surfaces were obtained. The final dimensions of the CdTe substrates used for the growth of the ZnO films were about 12 mm  $\times$  6 mm  $\times$  1.5 mm.

ZnO films were prepared following two steps: (i) a Zn metal film layer was evaporated (at a temperature of 800 °C) on top of the CdTe substrate. The evaporation took place inside a quartz ampoule located in a horizontal furnace. Only the Zn (6N) pellets were heated, keeping the substrate close to room temperature during this evaporation step. Different deposition times, ranging from 3 to 5 min, were used. Profilometry measurements of the Zn film thickness gave values ranging from 15 to 30  $\mu\text{m}$ . (ii) A further oxidation step was performed in air at 500 °C. More details of the preparation technique can be found elsewhere [34,36,37].

The effect of the oxidation time on the properties of the films was analysed on different samples. In particular, three samples, denoted as A1, A2 and A3, were prepared under the same Zn metal film deposition conditions (3 min., 800 °C) but with different oxidation times (1, 18 and 188 h, respectively). Another sample (denoted as B) was prepared with a thicker Zn film (5 min., 800 °C) and further oxidized during 20 h, in order to study also the effect of the Zn metal thickness. Table 1 resumes the deposition and oxidation parameters for the four studied samples.

High resolution scanning electron microscopy (HRSEM) analyses were carried out with a Philips SEM-FEG-XL30 microscope. Energy dispersive X-ray (EDX–SEM) analyses were performed in a SEM (Hitachi S-3000N), with an attached EDX analyser

(Oxford Instruments, model INCAxsight). CL measurements (panchromatic images as well as CL spectra) were carried out at liquid nitrogen temperature (80 K) with a XiCLOne system (Gatan UK) attached to a LEO 1530–Carl Zeiss–FESEM microscope. The luminescence signal was detected with a Peltier cooled CCD. X-ray diffraction measurements were performed by means of a Siemens D-5000 diffractometer. Conventional and high resolution (HR-) transmission electron microscopy (TEM), as well as high angle annular dark field (HAADF), EDX and electron energy loss spectroscopy (EELS) in scanning-TEM (STEM) mode were carried out in cross section geometry samples using JEOL 2010F and JEOL 2011 microscopes, both working at 200 kV. For these measurements the NWs were scraped off from the substrate and then dispersed on a lacey carbon-coated copper grid.

## 3. Results

ZnO films were previously obtained by using the simple route of the Zn metal oxidation at atmospheric pressure [34]. In those cases, the substrates used were GaSb, and we did not observe ZnO NWs. However, ZnO NWs have been obtained when using CdTe as a substrate instead of GaSb. Low magnification SEM images of the growth sequence of sample B are shown in Fig. 1. Fig. 1a shows the Zn micro-crystals forming the Zn metal film. Fig. 1b shows the SEM image from the same sample after the oxidation step: the Zn micro-crystal shape still remains visible, but the crystals now appear covered by a dense tangle of NWs, the NWs thus appearing in the surface of the ZnO seeding layer formed after the oxidation step. The characterization was addressed towards the study of these NWs, their composition, structure and optical properties; also, a tentative scenario for the growth of these NWs will be discussed.

### 3.1. Influence of the growth parameters

Prior to the intensive study of the individual NWs, the influence of the growth parameters on the morphology and external shape of the NWs were studied by SEM, EDX and XRD techniques. Figs. 2 and 3 show the SEM images from the four studied samples. Samples from series A, with the same Zn deposition conditions (see Table 1), show different nanostructures as a consequence of the different oxidation times. The early stages of the NW formation are observed in sample A1, for which shorter oxidation times are used (Figs. 2a and 3a). They appear as a dense filamentary structure, with oriented thin ( $\sim$ 60 nm) and short ( $<$ 1  $\mu\text{m}$ ) wires. The crystalline quality of these NWs is decreased as they show a remarkable granular external aspect, Fig. 3a. The NWs form parallel straight arrays although there are flake bright contrasts along all the NWs. As the oxidation time increases, long NWs (up to several micrometres) appear. These NWs are found to be around 50–80 nm in diameter (Figs. 2b,c and 3b,c). The tangle of NWs is denser for intermediate oxidation times (sample A2, 18 h, Figs. 2b and 3b) than for very long oxidation times (sample A3, 188 h, Figs. 2c and 3c). In fact, very long oxidation times (sample A3) do not result in better NWs formation, but it seems that the NWs vanish under persistent oxidation (Figs. 2c and 3c). On the other hand, the influence of the Zn film thickness can be addressed from the comparison of samples A2 and B. Both of them were grown with similar oxidation times but with different Zn deposition times. Profilometry measurements demonstrated that the Zn film in sample B (30  $\mu\text{m}$ ) was twice as thicker as that of sample A (15  $\mu\text{m}$ ). Figs. 2b and d and 3b and d show SEM images of both samples, demonstrating better NW formation (longer and thinner NWs) in sample B. Some of the nanostructures observed in this sample (B) are a few tenths of micrometres long and 10–20 nm in diameter. This clearly points out to the influence of the Zn film thickness: thicker Zn films lead to an enhanced development of the nanostructures growth during the oxidation process, at least up to 30  $\mu\text{m}$  thickness.

The results of the SEM–EDX analyses are summarized in Table 1. It should be noticed that the Cd concentration (and Te) is higher, for the shortest oxidation time (sample A1). This behaviour can be



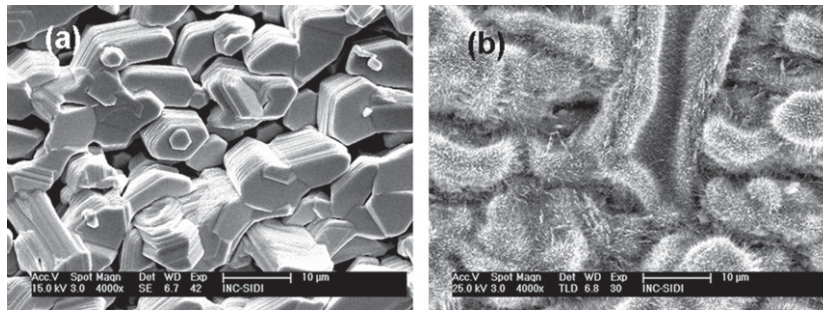


Fig. 1. SEM images from sample B, (a) before, and (b) after the oxidation step.

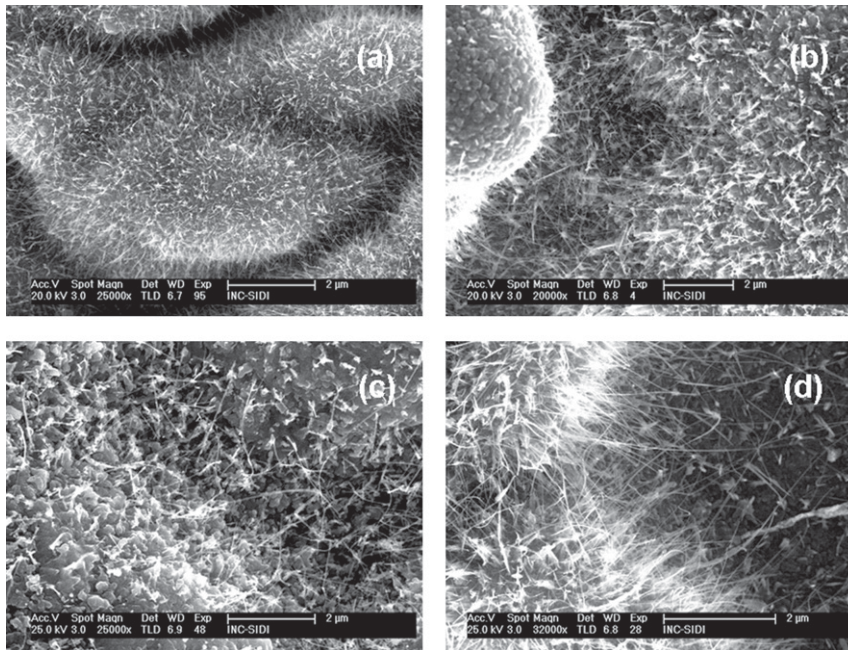


Fig. 2. SEM images of the ZnO NWs: (a) sample A1, (b) sample A2, (c) sample A3 and (d) sample B.

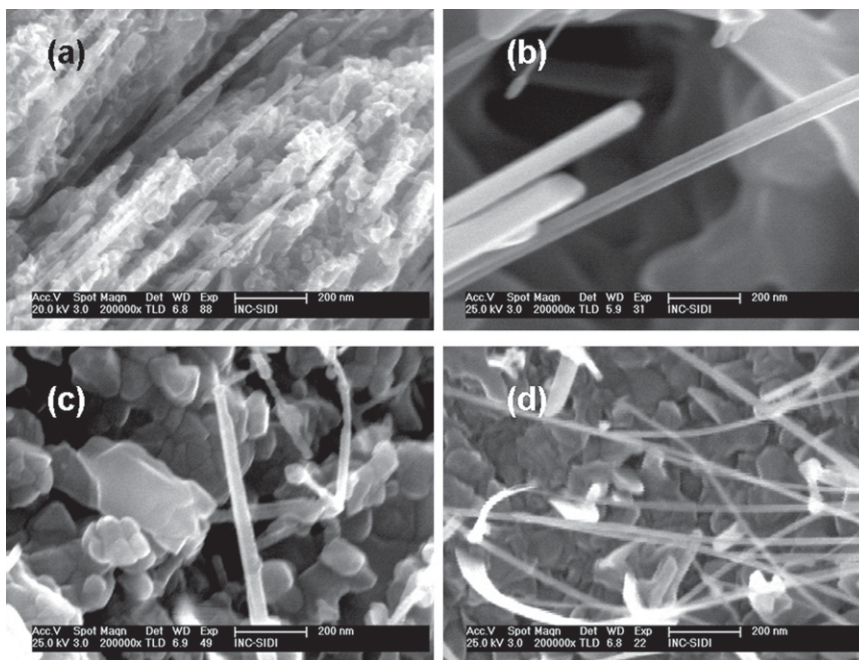


Fig. 3. Higher magnification SEM images of the ZnO NWs: (a) sample A1, (b) sample A2, (c) sample A3 and (d) sample B.

**Table 1**

List of samples with growth parameters and results of the EDX–SEM analyses (concentrations are in atomic %; the standard deviation values are indicated in parenthesis).

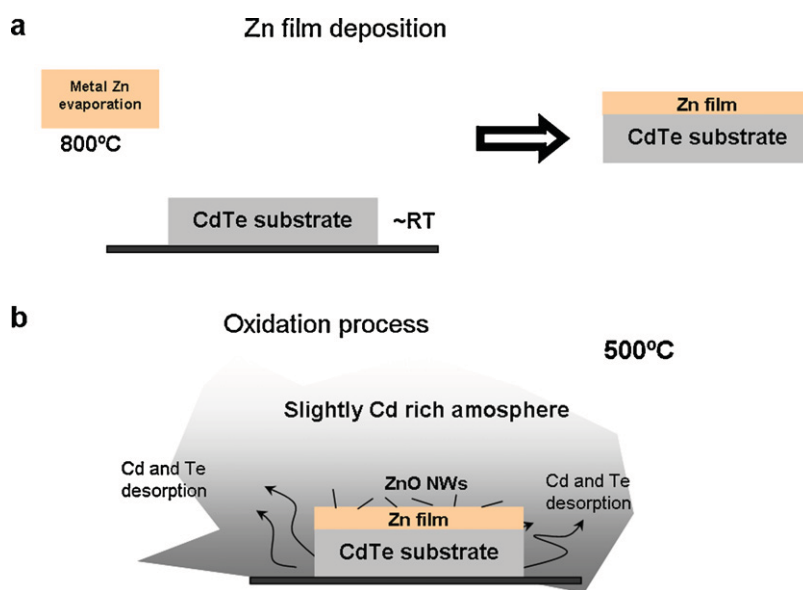
Sample	Zn metal evap. time (min.) <sup>a</sup>	Oxidation time (h) <sup>b</sup>	EDX–SEM analyses			
			Cd	Te	O	Zn
A1	3	1	4.76	0.19	57.22	37.84
			(0.43)	(0.14)	(0.89)	(0.59)
A2	3	18	0.13	0.24	50.32	49.32
			(0.18)	(0.12)	(0.74)	(0.67)
A3	3	188	1.18	0.77	53.01	45.04
			(0.29)	(0.11)	(0.31)	(0.54)
B	5	20	0.23	0.19	46.90	38.67
			(0.13)	(0.08)	(3.39)	(5.22)

<sup>a</sup> Zn metal evaporation temperature: 800 °C.<sup>b</sup> Oxidation temperature: 500 °C.

understood considering that Cd and Te atoms might be desorbed from the back-surface of the CdTe substrate during the oxidation step (at 500 °C). They would form a Cd (and Te)-rich atmosphere in which the oxidation of the Zn film takes place (Fig. 4).

XRD measurements at a glancing angle of 1° (GA-XRD) were also carried out in order to better clarify the presence of Cd and Te (Fig. 5). It should be noted that at such glancing angle the very top surface is mainly probed. The Rietveld refinements of the detected phases have been used to estimate the compositional percentage of each one (also shown in Fig. 5). The atomic positions and the symmetry, used as starting conditions for the refinement of the different phases, are: ZnO–hexagonal *P63mc*–(Zn: 0.37, 0.63, 0; O: 0.333, 0.667 and 0.38), CdO–cubic *Fm3m*–(Cd: 0, 0, 0; O: 0.5, 0.5 and 0.5), Cd–hexagonal *P63/mmc*–(0.333, 0.667 and 0.25), Zn–hexagonal *P63/mmc*–(0.333, 0.667 and 0.25), CdTe–cubic *F-43m*–(Cd: 0, 0, 0; Te: 0.25, 0.25 and 0.25) and ZnTe–cubic *F-43m*–(Zn: 0, 0, 0; Te: 0.25, 0.25 and 0.25). Table 2 shows the obtained percentages, as well as the refined lattice parameters for each phase. The CdTe phase is detected only in sample A1 (Table 2). For longer oxidation times, the presence of the CdTe phase on the surface decreases, and finally disappears for the longest oxidation time. It is interesting to note also the presence of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te secondary phases. This phase constitutes less than 1% in all samples except for sample A1. Calculations based on the refined lattice parameter–following Vegard’s law –

gives a phase composition  $x=0.85$ : Cd<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.85</sub>Te. The presence of this phase indicates the intermixing between Cd and Zn cations. The formation of this new phase occurred because the free energy of mixing in CdTe–ZnTe is more negative than that of the ideal solution, forming a continuous solid solution with no phase separation [40]. It is worth noting that, according to the XRD data, Cd appears also as a separate phase for all the samples (except sample A3), while Te was not detected as a separate phase (see Table 2). Sublimation in CdTe–ZnTe system is incongruent, and therefore preferential evaporation of the volatile species is expected [40]. Concerning the elements involved in our case, Cd is more volatile than Te. The fact that Te is not observed as a separate phase does not exclude its presence in the CdTe phase, thus connecting the XRD and EDX data. On the other hand, the presence of the Zn phase is only detected for sample A1, the one with the shorter oxidation time (only 1 h) – this phase is not detected or is lower than 1% in the other samples. This indicates that the oxidation of the deposited Zn metal film is not led to completion under the shortest oxidation time. In fact, it is observed that, the higher the ZnO content is, the lower the Zn metal content is measured. Finally, it was observed that the sample with the longest oxidation time presents a new CdO phase. The presence of this new phase is anti-correlated to the presence of the Cd phase, detected for samples A1, A2 and B, with much shorter oxidation times.



**Fig. 4.** Schematic representation of the two step NW growth process. (a) Zn film deposition at 800 °C (the temperature near the substrate is close to RT); (b) oxidation step in air at 500 °C, where the desorption of Cd (and in a less extend Te) atoms from the back-surface of the substrate leads to a slightly Cd rich atmosphere.

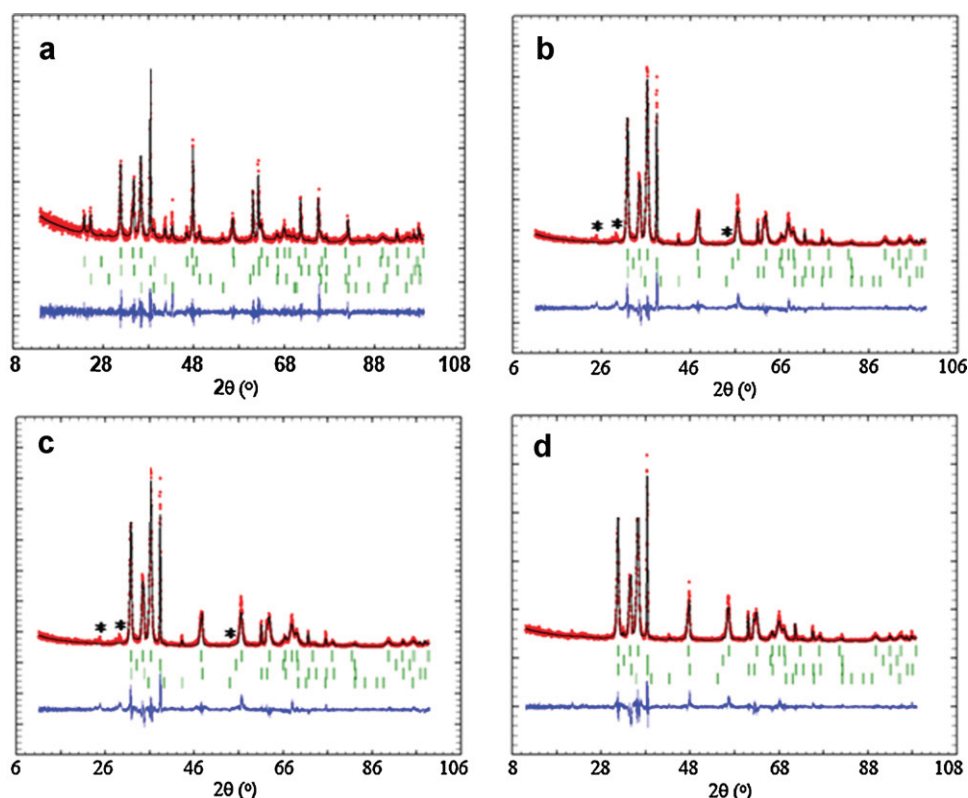


Fig. 5. GA-XRD spectra of the ZnO films: (a) sample A1, (b) sample A2, (c) sample A3 and (d) sample B. The Rietveld analysis is also shown.

### 3.2. Structure of the individual NWs

To confirm the composition and the structure of the NWs, we have carried out a study of the individual NWs by means of the HRTEM technique, as well as by HAADF, EDX and EELS analysis in STEM mode. Fig. 6a shows a TEM image of some NWs in sample B, scrapped off from the substrate and spread on a lacey carbon film in a Cu grid. The NWs show a very straight shape with regular diameter between 15 and 25 nm, ending in a more bulky head; there are no evidences of structural defects such as planar defects [41] or dislocations inside the NWs, thus displaying a high structural quality. The entire NWs exhibit a homogeneous contrast, in agreement with the HAADF analysis. These data indicate that the NWs have a uniform composition, both in longitudinal and transversal directions; they also indicate that there is no presence of different phases or precipitates at the nanometric scale. Furthermore, the EELS and EDX analyses also show that the NWs are constituted mainly by Zn

and O, although low signals from Cd and Te also appear in the EDX spectra. In particular, Cd, with a very low atomic percentage composition (lower than 2%), becomes visible in the NWs. Cadmium is found in the root of the NWs and in the bottom lower trunk section, but not in the top. These data confirm the presence of Cd atoms on the ZnO seeding layer and its incorporation to the bottom of the NWs (as indicated also by the XRD data). Cd atoms likely influence the further development of the ZnO NWs. The role that Cd atoms might play should be searched beyond of a merely catalyst located in the end of the NW, since we have not found Cd signal neither in the head nor in the top of the NWs.

Fig. 6b shows a HRTEM image of a NW (sample B) taken along the [0001] pole. From the images and their Fast Fourier transforms (inset in Fig. 6b), the measured distance between lattice planes is 0.26 nm, which is unambiguously related to the wurtzite phase of ZnO. The NWs grow along the  $[1 \ 1 \ \bar{2} \ 0]$  direction, being (0001) its top/bottom planes and  $(0 \ \bar{1} \ \bar{1} \ 0)$  the lateral ones.

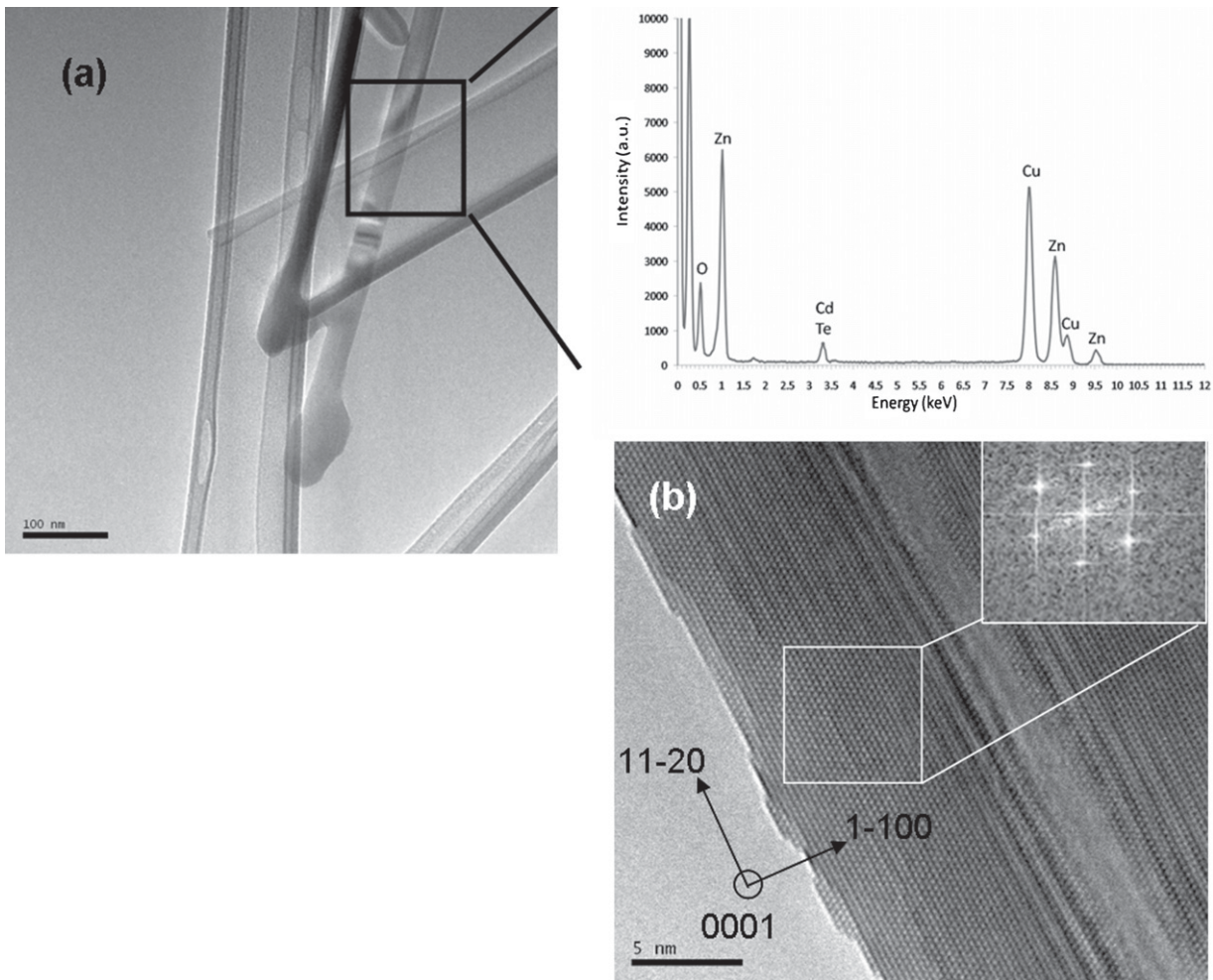
Table 2

Compositional data deduced from GA-XRD Rietveld analysis (the standard deviation values are indicated in parenthesis).

Phases	ZnO	CdTe	CdZnTe	CdO	Cd	Zn
Samples						
A1	65(1) % $a=3.2542(4)$ $c=5.201(1)$	4.9(1) % $a=6.455(1)$	9.7(7) % $a=6.135(1)$	n.d. <sup>a</sup>	11.3(2) % $a=2.9800(2)$ $c=5.6195(3)$	9.7(7) % $a=2.6677(9)$ $c=4.934(5)$
A2	88.0(7) % $a=3.2541(2)$ $c=5.2089(5)$	<1%	<1%	<1% $a=4.700(7)$	10.3(1) % $a=2.980(1)$ $c=5.6223(4)$	<1% $a=2.6540(9)$ $c=5.041(5)$
A3	92(1) % $a=3.2541(2)$ $c=5.2089(5)$	<1%	<1%	7.1(5) % $a=4.700(7)$	<1% $a=2.980(1)$ $c=5.6223(4)$	n.d.
B	83.1(6) % $a=3.2524(2)$ $c=5.2037(4)$	n.d.	n.d.	<1% $a=4.697(1)$	15.6(2) % $a=2.9797(1)$ $c=5.6244(4)$	<1% $a=2.6554(2)$ $c=5.0218(3)$

<sup>a</sup> n.d., non detected.



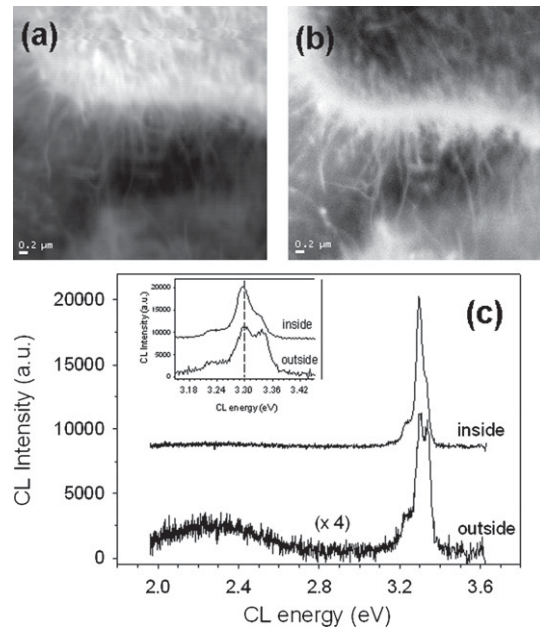


**Fig. 6.** (a) TEM image and EDX spectrum of a NW from sample B. The NW is mainly set up by ZnO, although Cd appears at low content. (b) HRTEM image of a NW; the inset shows, for the selected region, the corresponding Fast Fourier transform.

The growth direction can be associated with differences in surface energies amongst  $(0001)$ ,  $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$  and  $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$ . In fact, due to the differences in surface energies, freestanding nanowires of ZnO are usually dominated by the lower energy, non-polar surfaces, such as  $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$  and  $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$ , with growth directions parallel to  $[0001]$  [42]. According to our data, our NWs maximize the polar  $(0001)$  facets, which can be explained only by changes in the relative surface activities of the growth facets under our growth conditions. Thus, we postulate that the Cd inclusion in the ZnO NWs stabilizes the  $(0001)$  faces, developing into a three-dimensional object with well-defined, lateral low-index crystallographic  $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$  and  $(0001)$  faces.

### 3.3. Optical characterization

The samples were analysed by the CL-SEM technique, very suitable to study the optical signature of the NWs. Fig. 7a and b shows SEM and panCL images, respectively, of sample B. The NWs have distinguishable luminescence, different from the luminescence of the seeding layer. Fig. 7c shows the CL spectra obtained on a NW and out of it. The main emission band is located in the UV in both cases, corresponding to the near band edge (NBE) emission. An important luminescence enhancement of the UV band in the NWs respect to the outside is observed, well correlated to the panCL image that shows bright contrast for the NWs. A broad visible band is only clearly observed outside the NWs, being its intensity nearly zero



**Fig. 7.** (a) SEM, (b) panCL images of sample B, showing several NWs and (c) CL spectra outside and inside a NW (the inset shows an enlarged view of the NBE spectral range).

in the NWs. These data indicates the good optical properties of the ZnO NWs obtained by our growth method.

The NBE band shows three contributions, at  $\sim 3.329$ ,  $3.294$  and  $3.224$  eV, the last two being separated by nearly the LO phonon energy in ZnO ( $\sim 72$  meV), thus corresponding to a DAP transition and its phonon replica [43]. The emission at  $\sim 3.329$  eV is increased in the NW, and slightly shifted to the red (see the inset in Fig. 7c). Recently, surface related transitions around this energy have been observed in other ZnO NWs [44]. The increase of this emission in the NWs would be coherent with this assignment. The slightly red shift in the NWs could be also related to the Cd detected by TEM in the NWs, which would lead to a CdZnO alloyed NW.

#### 4. Discussion

The fact that ZnO NWs were not formed on GaSb substrates under the same growth conditions [34] seems to claim for the influence of the CdTe substrate, and thus on the role of Cd or Te elements, on the formation of the NWs. The migration of Cd and Te from the substrate is postulated to happen during the oxidation step, since during the deposition of the Zn metal film the substrate does not increase its temperature (see Fig. 4). Moreover, the oxidation temperature of  $500^\circ\text{C}$  is higher than the melting point of Zn ( $419.53^\circ\text{C}$ ) which suggests that Zn liquid phase is involved in the NW nucleation (in fact, we have observed that lower oxidation temperatures do not lead to NW formation). Thus, one can expect that the oxidation process takes place in a local atmosphere slightly rich in Zn and Cd (and, to a less extent, in Te, because of its lower volatility). The formation of a Cd–Te atmosphere is possible specially under vacuum conditions, a procedure that has been used to grow CdTe films on mildly heated ( $200^\circ\text{C}$ ) substrates under evaporation temperatures ranging from  $400$  to  $510^\circ\text{C}$  [45]. In our case, the oxidation is carried out at atmospheric pressure, where the different vapour pressures for both components ( $1$  kPa for Cd and  $100$  Pa for Te [46]) at the oxidation temperature of  $500^\circ\text{C}$  ensure a slightly higher Cd enrichment of the local atmosphere.

XRD data and TEM analysis, have demonstrated the presence of Cd (and Te elements in a very low quantity) in the surface of the ZnO seeding layer and in the bottom of the NWs. Based on these results we postulate that Cd has a relevant role in the NW growth. The Cd hexagonal phase might be beneficial for the NW growth. Moreover, Cd, as a separate phase, is detected for short and medium oxidation times, when the NWs grow longer and with a higher density, as deduced by the SEM images. Nevertheless, after very long oxidation times (sample A3) Cd is not detected anymore, while a new CdO phase appears. This indicates that Cd is being oxidized for such long times. This is coherent with the fact that the more active metal, Zn, is more easily oxidized, and must oxidize nearly completely before the less active metal, Cd, does. Therefore, the Zn layer seems to work as a sacrificial anode layer, protecting Cd from oxidation. The loss of Cd phase (and/or the presence of CdO) and the destruction and impoverishment of the quality of the NWs for very long oxidation times (sample A3) seem to be correlated. This could be also at the origin of the better NW formation (in terms of longer and thinner NWs) on sample B if one assumes that a higher Zn thickness would prevent the Cd from oxidising.

The above data lead us to propose the following growth scenario: for low and intermediate oxidation times, Zn melts at the surface forming drops that act as seeds in the NW formation. The presence of hexagonal Cd phases, which migrated from the back-surface of the substrate, benefits the formation of  $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  ZnO NWs, which further developed as the oxidation time increases. That growth takes place through a vapour–solid (VS) mechanism, in which the liquid phase is involved only in the nucleation and the vapour feeds the growth [47]. Inner Zn metal partially melts and vaporizes, forming a Zn atmosphere. During this stage, Zn works

as a sacrificial anode layer protecting the Cd metal for oxidation. For very long oxidation times, all the Zn metal is exhausted, the Zn vapour pressure drops and the role of the Zn layer as a sacrificial anode ends. Cd atoms start to be also oxidized, forming a new cubic CdO phase. The formation of a CdO phase implies the collapse of Zn metal supplies and the end of the NW growth. The lower quality of the ZnO NWs could be just due to the aggregation and accumulation of the ZnO NWs for very long oxidation times, a fact that could be stimulated by the presence of the new cubic CdO phase. The exact role of the Cd element in the ZnO growth is difficult to be ascertained at the present, but it could be related to the nucleation and the stabilization of the  $(0001)$  faces observed in the NWs. Further work is being developed to understand this point.

Finally, the method supposes a novel tool for the production of  $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  ZnO NWs on CdTe substrates. While the conventional synthesis methods require expensive systems and rigid environmental conditions, especially high temperatures ( $\sim 800$ – $1400^\circ\text{C}$ ) and low pressures, the described methodology lies in the low range of temperatures and is carried out at atmospheric pressures. The luminescence of our NWs indicates that they are promising candidates for optoelectronic nanodevices. The very small amount of Cd detected in the NWs could have a doping effect on them. In fact, a slightly red shift in the luminescence emission has been detected in the NWs. Some other effects on the optical and electrical properties could not be excluded. This is a matter of further study. In fact, we are at the beginning of the understanding of the growth formation mechanism, with many parameters which still have to be optimized. Further work is now in progress to clarify both the driving force for the growth of the NWs, and the influence that the Cd and CdO phases have on the ZnO NWs growth.

#### 5. Conclusions

$\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  ZnO NWs have been grown by means of a very simple method consisting on depositing a Zn metal film on top of a CdTe substrate and a further oxidation step in air at  $500^\circ\text{C}$ . The NW growth occurs through a vapour–solid mechanism although the Cd migration from the substrate is postulated to be beneficial for the growth of the NWs. The growth parameters have been shown to affect both the dimensions and characteristics of the NWs. Thick Zn films and intermediate oxidation times of  $\sim 20$  h lead to the best formation of the NWs, with dimensions of  $10$ – $30$  nm in width and some tens of  $\mu\text{m}$  in length. Very long oxidation times lead to the formation of a new CdO phase affecting the good structural quality of the NWs. The NWs exhibit distinguishable optical signatures, with an enhanced UV band and reduced visible emissions with respect to the background ZnO layer.

#### Acknowledgments

One of the authors (J. L. P.) thanks the Spanish “Ministerio de Educación y Ciencia” for Funding through an I3 Program. We also thank the partial support of this work by Spanish Projects MAT 2007-63617, MAT2007-60643, MAT2010-15206 and MAT2007-66741-C02-02.

#### References

- [1] Ü. Özgür, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [2] J. Kim, B. Ahn, C. Lee, K. Jeon, H. Kang, S. Lee, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113515.
- [3] H. Kang, B. Ahn, J. Kim, G. Kim, S. Lim, H. Chang, S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 202108.
- [4] M.S. Xue, W. Li, F.J. Wang, J.S. Lu, J.P. Yao, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 127.
- [5] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292 (2001) 1897.
- [6] Z. Wang, J. Song, *Science* 312 (2006) 242.
- [7] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* 14 (2002) 158.

- [8] Q. Li, T. Gao, Y. Tang, T. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 123117.
- [9] T. Chung, L. Luo, Z. He, Y. Leung, I. Shafiq, Z. Yao, S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 233112.
- [10] B. Zhang, N. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4098.
- [11] F. He, Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 193113.
- [12] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. Dayeh, D. Aplin, C. Soci, D. Yu, D. Wang, *Nano. Lett.* 7 (2007) 323.
- [13] J. Johnson, K. Knutsen, H. Yan, M. Law, Y. Zhang, P. Yang, R. Saykally, *Nano. Lett.* 4 (2004) 197.
- [14] X. Zhou, T. Sham, Y. Shan, X. Duan, S. Lee, R. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104315.
- [15] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. Lieber, *Science* 293 (2001) 1289.
- [16] L. Liao, H. Lu, J. Li, C. Liu, D. Fu, Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 173110.
- [17] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. Wang, C. Lieber, *Nat. Biotechnol.* 23 (2005) 1294.
- [18] J. Son, S. Lim, J. Cho, W. Seong, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 053109.
- [19] M. Willander, O. Nur1, Q. Zhao, L. Yang, M. Lorenz, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che-Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. Kwack, J. Guinard, D. Le Si Dang, *Nanotechnology* 20 (2009) 2001.
- [20] J. Yang, J. Zheng, H. Zhai, X. Yang, L. Yang, Y. Liu, J. Lang, M. Gao, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 51.
- [21] Z. Lockman, Y.P. Fong, T.W. Kian, K. Ibrahim, K. Abdul Razak, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 699.
- [22] S. Xu, Y. Ding, Y. Wei, H. Fang, Y. Shen, A.K. Sood, D.L. Polla, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6670.
- [23] M. Wang, Z. Xu, L. Ge, E.J. Kim, S.H. Hahn, J. Yang, X. Cheng, *J. Alloys Compd.* 507 (2010) L21–L25.
- [24] Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Willander, B.E. Sernelius, P.O. Holtz, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 073526.
- [25] R.T.R. Kumar, E. McGlynn, M. Biswas, R. Saunders, G. Trolliard, B. Soulestin, J.R. Duclere, J.P. Mosnier, M.O. Henry, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 084309.
- [26] D. Byrne, E. McGlynn, K. Kumar, M. Biswas, M.O. Henry, G. Hughes, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 2400.
- [27] R. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1955) 162.
- [28] H. Dang, J. Wang, S. Fan, *Nanotechnology* 14 (2003) 738.
- [29] R. Kyoung, H. Jang, C. Kim, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 113 (2005) 337.
- [30] Y. Gui, C. Xie, Q. Zhang, M. Hu, J. Yu, Z. Weng, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 663.
- [31] M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, R. Mosca, M. Mazzera, L. Lazzarini, L. Zanotti, *Nanotechnology* 19 (2008) 325603.
- [32] K. Ernst, A. Belaidi, R. Könenkamp, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 475.
- [33] R. Tena-Zaeraa, A. Kattya, S. Bastidea, C. Lévy-Clémenta, B. O'Reganb, V. Muñoz-Sanjosed, *Thin Solid Films* 483 (2005) 372.
- [34] O. Martínez, J.L. Plaza, J. Mass, B. Capote, E. Diéguez, J. Jiménez, *Superlattices Microstruct.* 42 (2007) 145.
- [35] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 52 (2006) 247.
- [36] J.L. Plaza, O. Martínez, V. Carcelén, J. Olvera, L.F. Sanz, E. Diéguez, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5403.
- [37] J.L. Plaza, O. Martínez, S. de Dios, J. Olvera, E. Diéguez, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 64.
- [38] V. Corregidor, V. Babentsov, J.L. Castaño, M. Fiederle, T. Feltgen, K. Benz, E. Diéguez, *J. Mater. Res. Soc.* 17 (2002) 3037.
- [39] J.L. Plaza, P. Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras, J.L. Castaño, E. Diéguez, *J. Cryst. Growth* 198–199 (1999) 379.
- [40] A. Alikhanian, V. Guskov, J. Greenberg, M. Fiederle, K. Benz, *J. Alloys Compd.* 371 (2004) 82.
- [41] Y. Ding, X. Kong, Z. Wang, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 235408.
- [42] Z. Wang, *Mater. Sci. Eng. R* 64 (2009) 33.
- [43] B. Zhang, N. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, K. Haga, *Nanotechnology* 15 (2004) S382.
- [44] J. Reparaz, F. Guell, M. Wagner, A. Hoffmann, A. Cornet, J.R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 053105.
- [45] A. Ali, N. Shah, A. Aqili, A. Maqsood, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 2149.
- [46] A. Ubelis, *J. Eng. Phys. Thermophys.* 42 (1982) 309.
- [47] L. Zanotti, M. Zha, D. Calestani, E. Comini, G. Sberveglieri, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 932.

**NANO EXPRESS**

**Open Access**

# Modification of the optical and structural properties of ZnO nanowires by low-energy Ar<sup>+</sup> ion sputtering

Rabie Fath Allah<sup>1\*</sup>, Teresa Ben<sup>1</sup>, David González<sup>1</sup>, Vanesa Hortelano<sup>2</sup>, Oscar Martínez<sup>2</sup> and Jose Luis Plaza<sup>3</sup>

## Abstract

The effects of low-energy ( $\leq 2$  kV) Ar<sup>+</sup> irradiation on the optical and structural properties of zinc oxide (ZnO) nanowires (NWs) grown by a simple and cost-effective low-temperature technique were investigated. Both photoluminescence spectra from ZnO NW-coated films and cathodoluminescence analysis of individual ZnO NWs demonstrated obvious evidences of ultraviolet/visible luminescent enhancement with respect to irradiation fluence. Annihilation of the thinner ZnO NWs after the ion bombardment was appreciated by means of high-resolution scanning electron microscopy and transmission electron microscopy (TEM), which results in an increasing NW mean diameter for increasing irradiation fluences. Corresponding structural analysis by TEM pointed out not only significant changes in the morphology but also in the microstructure of these NWs, revealing certain radiation-sensitive behavior. The possible mechanisms accounting for the decrease of the deep-level emissions in the NWs with the increasing irradiation fluences are discussed according to their structural modifications.

**Keywords:** Irradiation, ZnO, Nanowires

**PACS:** 81.07.Gf nanowires, 68.37.Lp transmission electron microscopy, 61.80.Lj irradiation effects, 78.66.Jg optical properties, 81.40.Vv structural properties of materials.

## Background

The outstanding and novel physical properties determined in zinc oxide (ZnO) nanowire (NW) special shapes and structures are the reason for which nanoscale one-dimensional semiconductor materials have attracted much attention in recent years [1]. ZnO NWs are very promising as a consequence of their direct bandgap of 3.37 eV (at room temperature) and an exciton binding energy, 60 meV, larger than their thermal energy at room temperature (RT) that enables the observation of excitonic emission at RT. Because of this, they can be used for a wide range of applications such as ultraviolet (UV) light-emitting devices [2], nanogenerators [3], rectifying diodes [4], sensors [5], and electron emitters [6].

Many techniques offer the possibility to obtain ZnO NWs, such as metal-organic chemical vapor deposition, vapor phase epitaxy, direct carbo-thermal growth, and

pulsed laser deposition [7,8]. However, all these techniques require low pressures and high operating temperatures (800°C to 1,400°C). Recently, the hydrothermal synthesis route has been successfully applied to the growth of ZnO nanostructures at lower temperature [9-12]. However, despite its easy implementation, the growth rate [13] and the optical quality of the resultant as-grown ZnO nanostructures are generally poorer than those grown by the other techniques, and the technique offers low reproducibility (size and shape control) [14,15]. Our group and other researchers have already reported on the successful growth of high-quality ZnO NWs using a simple technique consisting in the oxidation of Zn metal films in ambient conditions [16-22]. The simplicity of the process, the low temperature required (close to 500°C), as well as the good quality of the obtained NWs make this method attractive for future nanodevice applications.

It is noteworthy that many reports on the optical properties of ZnO nanorods and NWs point out to the apparition of a deep-level emission (DLE) band in

\* Correspondence: rabie.fath@uca.es

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Q.I., Facultad de Ciencias, Apdo. 40, Puerto Real, Cádiz 11510, Spain  
Full list of author information is available at the end of the article



the visible, together with the near-band edge emission (NBE) in the UV. In this sense, to change their optical properties, several studies on emission tailoring of ZnO NWs exposed to an irradiation source have already been developed [23-25] but with contradictory outcomes. In particular, with regard to the optical response, Krishna and co-workers reported the occurrence of several bands in the visible region which were identified in the PL spectra of 15-keV energy Ar<sup>+</sup>-irradiated thin films. They indicated a strong detracting of the visible signal with respect to the UV emission [26], and similar optical results were confirmed by Liao and co-authors in the case of 5 to 10 kV Ti-implanted ZnO NWs [27]. Besides the modification of the UV/visible intensity ratio, UV signal blueshift was found by Panigrahy for 2- to 5-keV Ar<sup>+</sup>-irradiated ZnO nanorods [28]. The UV blueshift was also detected in the cathodoluminescence (CL) spectra of ZnO NWs irradiated with 30-keV Ti<sup>+</sup> ions. Nevertheless, in this case, the visible emission did not suffer changes with the implantation doses [29], contrary to the behavior observed by Wang et al. [30] who reported a complete disappearance of the visible emission from ZnO NWs irradiated with 2-keV H<sup>+</sup> ions. Hence, the modification of the luminescence properties of ZnO after irradiation experiments is still not clearly understood and, even less, after low energy irradiation experiments. In any case, it would be desired to tailor the ZnO NW emission by minimizing the visible emission and therefore improving the UV luminescence. This would be particularly important in the case of cost-effective growth procedures, for which the obtained ZnO NWs could present some important emissions in this spectral range.

In this work, we present the results of exposing ZnO NWs to a low-energy ( $\leq 2$  keV) Ar<sup>+</sup> ion irradiation. These experiments require a relatively simple experimental setup where only a small high-vacuum chamber and an ion gun are needed. Our experimental results show that the irradiation gives rise to an increase of the UV emission with respect to the visible one. We base the explanation of these effects on the structural analysis performed on individual NWs. From these results, we conclude that low-energy Ar<sup>+</sup> ion irradiation is a promising method to tailor the luminescent properties of ZnO NWs.

## Methods

For the growth of the ZnO NWs, LiNbO<sub>3</sub> (LN) substrates were chosen, motivated first by the absence of interaction between the substrate (LN) and the ZnO films, demonstrated in our previous unpublished experiments, and second, the suitability of the LN/ZnO system for the development of various applications such as surface acoustic wave gas sensor devices [31,32]. The *c*-axis-oriented LN substrates used in this work were grown in our laboratory by the standard Czochralski

technique. LN substrates of about 1 mm thick were cut perpendicular to the *c*-axis. A Zn metal film was evaporated at 800°C on top of the LN substrates. The evaporation took place for 5 min inside a quartz ampoule located in a horizontal furnace. Only the Zn (6N), 0.5755 g, pellets were heated, keeping the LN substrate close to RT during this evaporation step. A further oxidation step was performed in air at 500°C. This process was stopped after about 23 h, when the Zn film thickness reached values near to 30  $\mu\text{m}$ , as deduced by means of profilometry measurements. This technique has already been successfully used to grow high-quality ZnO NWs on other substrates such as CdTe [18]. The obtained NWs grow on top of the ZnO films formed by the oxidation of the Zn film evaporated layer. More details of the preparation technique can be found elsewhere [18]. After confirming the formation of a quite homogenous NW cover layer on the sample, several areas were independently irradiated with different Ar<sup>+</sup> ion beam fluences. The Ar<sup>+</sup> irradiation took place inside a home-made high-vacuum ( $10^{-6}$  mbar) chamber system equipped with a Specs IQE-11 broad beam ion gun (Berlin, Germany). Irradiation energies of 500 and 2,000 V were used, which result in fluences of  $1.5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> and  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, respectively (the irradiation time was always 1 h).

High-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM) analyses were carried out by using a Philips SEM-FEG-XL30 microscope (Amsterdam, the Netherlands). Energy-dispersive X-ray in SEM mode (EDX-SEM) analysis was performed in a SEM microscope (Hitachi S-3000 N, Chiyoda, Tokyo, Japan), with an attached EDX analyzer (Oxford Instruments, model INCAxsight, Abingdon, Oxfordshire, UK). CL measurements were carried out at liquid nitrogen temperature (80 K) using a XiCLone (Gatan, UK) module attached to a LEO 1530-Carl Zeiss-FESEM microscope (Oberkochen, Germany). The luminescence signal was detected with a Peltier-cooled CCD (Photometrics Ltd., Tucson, AZ, USA). Micro-photoluminescence ( $\mu\text{PL}$ ) measurements at RT were obtained with a HRLabRam spectrometer (HORIBA Jobin Yvon Inc., Edison, NJ, USA) attached to a metallographic microscope. The excitation was done with a He-Cd laser line at 325 nm, through a  $\times 40$  microscope objective, which also collected the scattered light. Conventional transmission electron microscopy (CTEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), as well as EDX spectroscopy in scanning transmission electron microscopy (STEM) mode, were realized using a JEOL 1200 EX (JEOL Ltd., Akishima, Tokyo, Japan) and a 2010 F microscope operating at 120 and 200 kV, respectively. The latter is equipped with an Oxford Instruments' EDX detector. For these measurements, the NWs were scraped from the substrate and dispersed on a lacey carbon-coated copper grid.

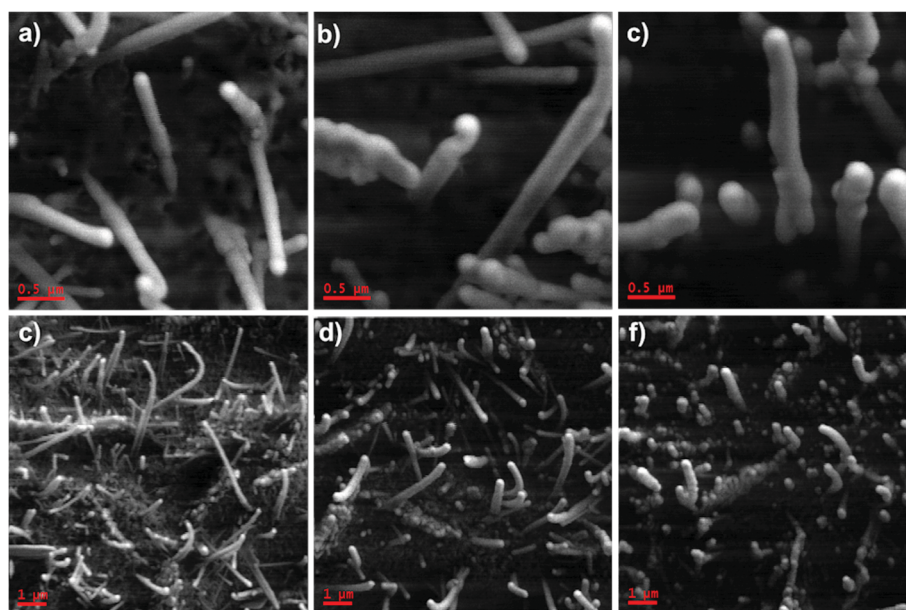
## Results and discussion

Just after growing the NWs and before performing any irradiation, EDX-SEM analysis (not shown here, see Additional file 1) confirmed that the ZnO film composition was very close to the stoichiometric one (O 50.50%, Zn 49.5%). In order to determine if the irradiation could affect the ZnO NW morphology, HR-SEM analyses were performed. Figure 1a,b shows the SEM images from as-grown unirradiated NWs, with the presence of a quite homogeneous ZnO NW cover layer on top of the ZnO film. Noticeable morphology changes can be observed on the surfaces of the films after irradiation (Figure 1c,d) where the images evidence a reduction of the thinner ZnO NW population, and only relatively thicker NWs can be observed. This is still more evident for the highest fluence (Figure 1e,f). Thus, it can be concluded that, at least for the fluences used in this work, the thinner NWs (diameter ( $d$ ) < 200 nm) do not survive the irradiation process, especially at higher fluences ( $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). In addition, the remaining NWs seem increasingly thicker when the irradiation fluence increases.

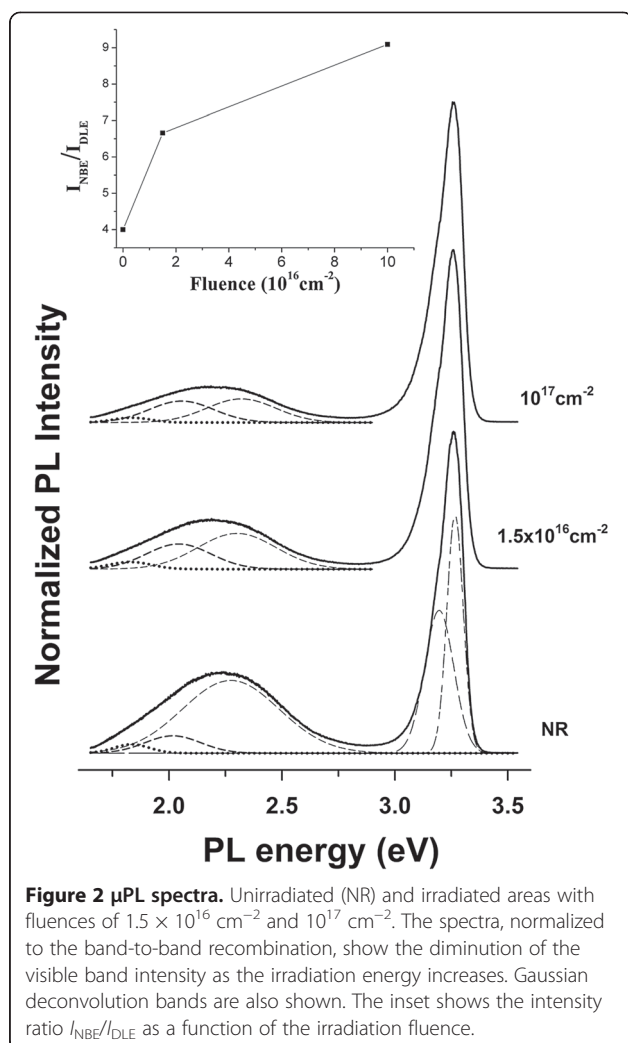
Before any structural or optical characterization, the irradiated areas were observed by the naked eye when illuminating under UV light (at 365 and 254 nm). A clear color change was detected with respect to the unirradiated areas; the irradiated ones appear black (not shown here, see Additional file 2). This was the first evidence of an important change in the optical emission properties of the samples, which motivated a detailed optical characterization of the irradiated structures.

For a more in-depth study,  $\mu\text{PL}$  measurements were performed at RT on both the unirradiated and irradiated areas (Figure 2). The two typical emissions of ZnO were always observed, a strong NBE UV emission (approximately 3.26 eV) due to the direct recombination of photogenerated charge carriers or excitons [33] and a broad visible emission band (approximately 2.25 eV) involving deep levels. It is proposed that the visible emission (DLE) in ZnO originates from the contribution of at least three subbands, i.e., the so-called green band (green luminescence (GL), at approximately 2.4 eV (approximately 515 nm)), the yellow band (yellow luminescence (YL), at approximately 2.1 eV (approximately 590 nm)), and the orange luminescence (OL)-red luminescence (RL) (at approximately 1.9 to 2.0 eV (620 to 652 nm) and 1.8 to 1.9 eV (652 to 690 nm), respectively). The relative intensity of these bands depends on the sample preparation method. The GL has been mainly associated with oxygen vacancies,  $V_{\text{O}}$  [34-38]. Zn deficiency-related defects (zinc vacancies,  $V_{\text{Zn}}$ , oxygen in Zn positions or antisites,  $\text{O}_{\text{Zn}}$ , or oxygen interstitials,  $\text{O}_i$ ) have been proposed as the origin of the yellow and orange-red luminescence emissions [39,40], while impurities (mainly Fe) have been claimed as responsible for the RL [41]. However, there are important discrepancies in the assignation of the origin of the visible contributions, being still a matter of high controversy [42].

The deconvolution of the visible bands gives two main contributions at 2.05 and 2.30 eV - a residual contribution at 1.83 eV is also observed - being 2.30 eV as the



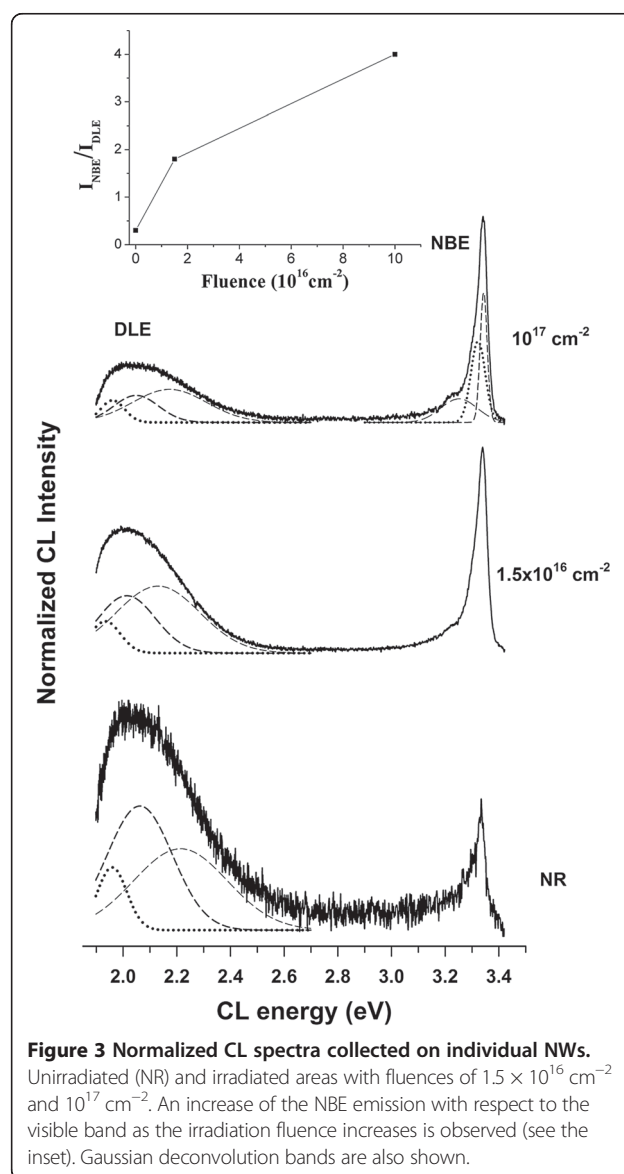
**Figure 1 High-resolution SEM images.** Showing the morphology of unirradiated ZnO NWs (a, b) and irradiated NWs with fluences of  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c, d) and  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (e, f). Note the disappearance of the thinner NWs as the irradiation fluence increases.



predominant one (see Figure 2). The spectral position of these bands would indicate a contribution from both the GL and the YL emissions. As we can see in the figure, the irradiation seems to affect mainly the GL emissions with a strong reduction of this contribution with the increase of the fluence. Consequently, a tiny redshift is observed in the broad band of the visible emission. Normalizing the NBE emission band, it is observed that the ratio between the NBE and visible emissions increases in the irradiated areas, the increase being more pronounced when the irradiation fluence increases. Thus, the low-energy ( $\leq 2$  kV)  $\text{Ar}^+$  irradiation brings about a rearrangement of the ZnO lattice with a reduction of the DLE and a relative increase of the NBE transition (excitons).

To study the specific properties of individual ZnO NWs, CL measurements with high spatial resolution of individual NWs with similar dimensions were also performed on both unirradiated and irradiated areas (Figure 3). It is observed that a rebalance between the

NBE and visible emissions on the NWs with the increase of the irradiation fluence occurs. The intensity ratio NBE/DLE is amplified (see the inset) changing from a value of approximately 0.3 in the unirradiated areas to a value of approximately 4 for the sample irradiated with a fluence of  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . This is clear evidence that the irradiation with  $\text{Ar}^+$  ions (even with low energies,  $\leq 2$  kV) influences the emission behavior of the ZnO NWs. Comparing these data with the  $\mu$ PL outcomes, some differences can be detected, in particular concerning the visible emission at higher energies. Two predominant emissions at approximately 2.05 and approximately 2.2 eV are observed after deconvoluting the CL luminescence bands. The position of the deconvoluted CL luminescence bands slightly changes with the irradiation. The two main contributions are situated at 2.06 and 2.21 eV for the NR





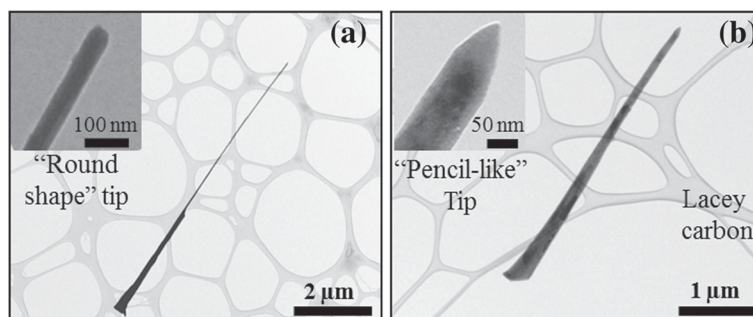
sample, at 2.01 and 2.13 eV for the sample irradiated with an intermediate fluence, and at 2.05 and 2.17 eV for the sample irradiated with the highest one. As mentioned, there is an important diminution of the whole visible band with respect to the NBE emission with the irradiation process, especially the diminution of the 2.05 eV contribution. A residual additional band at 1.96 eV, deduced from the convolution process, remains nearly without changes.

The differences in the observed luminescence bands between  $\mu$ PL and CL spectra can be a consequence of the different excitation conditions used in both kinds of measurements. Indeed, some authors have reported noticeable differences in the shape of the visible band in ZnO NWs depending on the PL excitation conditions [43]. Since the relative intensity of the defect emission bands can be significantly affected by the excitation power conditions and taking into account the controversial results reported in the literature for the different contributions (GL, YL, and RL) [42], caution needs to be taken to assign an exact origin for the DLEs in our NWs as well as to explain the changes observed between the  $\mu$ PL and CL results. From all these considerations, the main conclusion from our analysis is the diminution of the DLE with respect to the NBE in the NWs with the increase of the irradiation fluence.

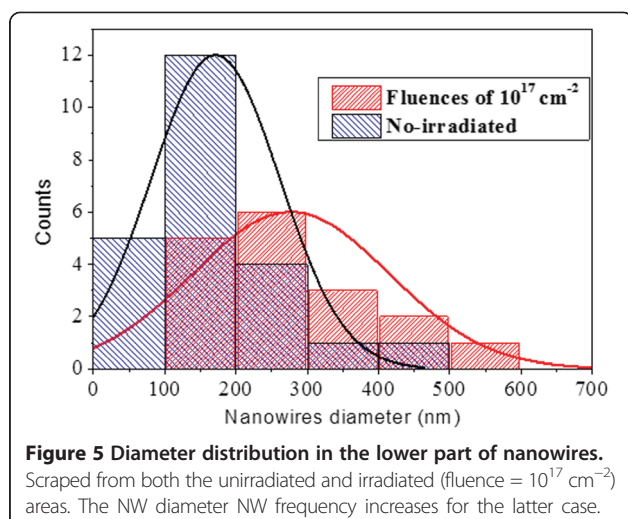
Characterization by suitable techniques to understand the correlation between structural and optical properties is of particular interest. For this purpose, morphological and structural measurements of individual ZnO NWs have been performed by CTEM and HR-TEM techniques and compared with the optical results. Figure 4a, b shows TEM images of two representative ZnO NWs extracted from an unirradiated and 2-kV irradiated area, respectively. Due to their common origin, any morphological changes between them must be related to the irradiation process (assuming a similar morphology of as-grown NWs, according to the observed NWs in the unirradiated areas). From the CTEM images, the NWs from the unirradiated areas seem to be formed by two

regions with different diameters: a relatively conical base which sharpens up to a certain height and over it a top section with relatively constant radius. However, most of the 2-kV irradiated wires seem to lose the upper thinner region exhibiting a conical shape with a homogeneous but strong diameter decrease (see Figure 4b). A statistical study of the diameters of the ZnO NWs was performed in order to determine differences in the NW population due to irradiation. The plot in Figure 5 displays the histogram of the NW base diameter for both cases. It highlights the loss of thinner NW families (with diameters lower than 200 nm) as a consequence of  $\text{Ar}^+$  irradiation, and revealed a better resistance of wider ZnO NWs to the irradiation as a consequence of their lower surface/volume ratio. As a consequence, we noticed an increase of the thicker irradiated NW frequency ( $d > 200$  nm) compared to the unirradiated ones, which was in agreement with HR-SEM observations. Similar behavior occurs with regard to the NW length. All the morphological changes can be explained considering the effect of the  $\text{Ar}^+$  ion impinging on the NWs and the progressive annihilation of thinner ZnO NWs, an effect that is reinforced as the irradiation fluence is increased. During the irradiation, the upper parts of the NWs suffer more morphological changes than the lower shadowed parts and in some cases even disappear. The additional formation of 'pencil-like' (inset of Figure 4b) tip shapes, only observed in irradiated wires, confirms these later ideas.

It is well known that the damage level expected for an irradiation process in nanometric materials is much higher than in the bulk due to a larger surface-to-volume ratio, which can induce surface modifications and defect cluster formation. However, despite the irradiation process, TEM micrographs of our NWs indicate that the amorphization degree for most irradiated areas is minimal, and the ZnO NWs generally preserve their good crystalline quality. Figure 6a is an example of HR-TEM image corresponding to one scraped NW from the

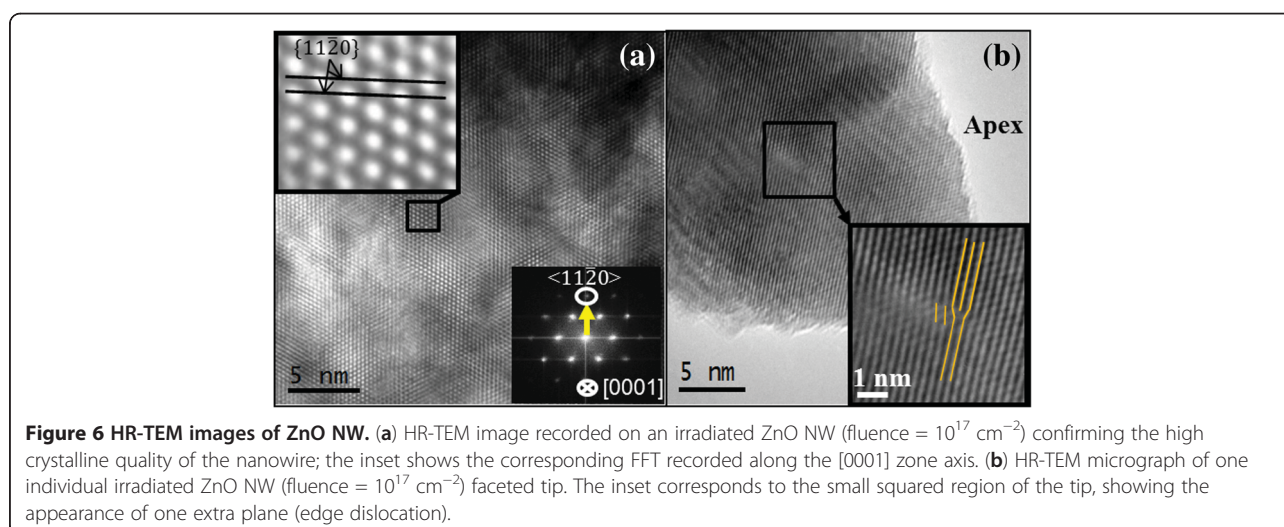


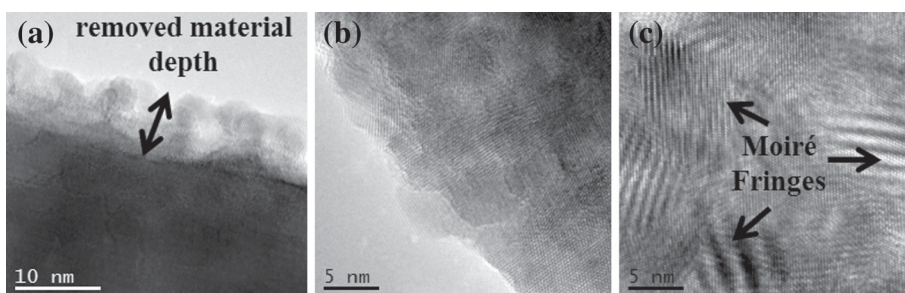
**Figure 4** CTEM images showing two representative ZnO NWs (a, b). Extracted from unirradiated and irradiated (fluence =  $10^{17}$  cm $^{-2}$ ) areas, respectively. The insets of both figures show the nanowire tip details; note that the irradiated NW tip is faceted as a consequence of the strike by  $\text{Ar}^+$  energetic particles.



area irradiated with the highest fluence ( $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ), which reveals the single-crystalline nature of the NW grown along the [11-20] direction that is one of the three types of fast growth directions in the ZnO NW generation [44]. The inset shows its corresponding fast Fourier transform (FFT), which is consistent with the wurtzite structure of ZnO observed along the [0001] zone axis. Although the high crystalline quality is obvious here and well-defined atomic columns are clearly visible, some ZnO NWs however display stacking faults and dislocations, as well as no well-defined boundaries when observing the wire surface. Such structural modifications are results of preferential bombardment in determined areas of the wires, as can be observed in the NW tip presented in Figure 6b. Regarding the irradiation effect, the ion energies used here are much lower compared to those reported in the bibliography [45]. However, structural changes in

ZnO NWs are induced, and the sensibility of some of their properties to low-energy ion irradiation is revealed. The defects found here can be considered as a result of the precipitation of point defects generated during the irradiation. Although defect formation and surface roughness are usual in the irradiated NWs, some NWs undergo higher modifications induced by the  $\text{Ar}^+$  irradiation. Thus, HR-TEM studies revealed that some of the irradiated ZnO NWs were surrounded by a degraded sheath with the same crystalline orientation of the NW core (Figure 7a). Spots shown in the FFT images from these superficial structures were correlated with the inter-planar distances of ZnO. In the extreme case, other irradiated ZnO NWs are surrounded by crystalline nanoparticles with the same ZnO structure but with different orientations with respect to the core (Figure 7b,c), causing the formation of moiré fringes generated by the overlapping of the nanoparticle and NW lattices. In addition, the compositional analysis carried out by EDX spectroscopy (not shown here, see Additional file 3) confirmed that the superficial structures were made up of ZnO. The origin of this sheath is unclear, but it could be the after effect of the sputtering process due to the  $\text{Ar}^+$  impingement. Taking into account all the above data, it can be concluded that the ZnO removed from near the surface of the NWs or even from the annihilation of thinner NWs could sublimate and finally be re-deposited on the remaining NWs giving rise to a core/shell structure of a single ZnO crystal NW core surrounded by a ZnO polycrystalline shell. In addition, the possibility of zinc segregation in our irradiated samples cannot be excluded either. The formation of adatoms on the surface after the irradiation is possible [46], and this surface can grow by the agglomeration of the





**Figure 7** HR-TEM micrographs of ZnO nanowires irradiated with a fluence of  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Showing (a) an example of the etched surface (in this case, the removed material layer depth is about 10 nm). In (b, c), redeposited crystalline particles, with different orientations in the cross-sectional surface and the inner region of the wire, respectively, are observed.

engendered adatoms during the early stages of bombardment.

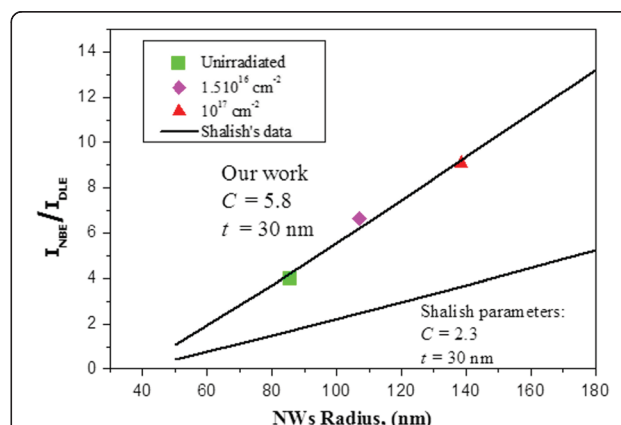
Taking into account the above structural results, the following possible scenario to account for the effect of the irradiation process on our ZnO NWs can be proposed: Firstly, the ion impinging on the NWs seem to eliminate the thinner NWs, giving rise to an increase of the thicker ( $d > 200 \text{ nm}$ ) irradiated NW frequency compared to the unirradiated ones (erosion effect due to  $\text{Ar}^+$  ions impinging in the sample). This modification of the NW diameter distribution affects the luminescence properties of the ZnO NWs changing the contribution of the surface luminescence regarding the band edge emission. Shalish et al. [47] observed that the relative intensity of the UV photoluminescence peak was stronger, and the visible luminescence becomes relatively weak as the size of ZnO NWs increases. They explained this size effect in terms of bulk-related to surface-related material-volume ratio, assuming a surface layer thickness,  $t$ , wherein the surface recombination probability is 1 [47]. The intensity ratio defined by Shalish is as follows:

$$\frac{I_{NBE}}{I_{DLE}} = \frac{C(r-t)^2}{t(2r-t)}, \quad (1)$$

where  $C$  is a fitting parameter accounting for the efficiency of the bulk-related emission process relative to the surface and  $r$  is the wire radius. The UV-visible luminescence intensity ratios ( $I_{NBE}/I_{DLE}$ ) calculated in our samples from the PL curves of Figure 2 are presented in Figure 8 as a function of the average wire radius (deduced from the C-TEM statistical analysis). In our case, the best fit is obtained with  $C = 5.8$  and  $t = 30 \text{ nm}$ , and Figure 8 also includes data from Shalish et al. using  $C = 2.3$  and  $t = 30 \text{ nm}$ . The trend in both is very similar with the same surface layer thickness, i.e. an intensification of the UV/visible ratio as the wire diameter increases. The ratio exhibits a clear escalation for thicker NWs (6.6 and 9 for the irradiated NWs with fluences of  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ,

respectively). The differences of the  $C$  parameter (between our results and those of Shalish) only mean that the efficiency of the bulk-related emission process regarding the surface is higher in our case. Those discrepancies can be explained by the fact that the compared NWs have been grown by different methods and undergone different treatments, and therefore, it is expected that they initially present different luminescence characteristics since surface state densities are notorious for their great variability.

Nevertheless, if the visible emission is supposed to be mainly originated from defects related to the surface, other factors apart from the annihilation of the thinnest NWs might also be considered. Both  $\mu\text{PL}$  and CL data reveal an enhancement of the UV/visible ratio with the increase of the irradiation fluence. Certainly, a reduction of the point defect density in the surface would also result in the UV emission enhancement as a consequence of a net reduction of the visible emission. Perhaps, surface diffusion and annealing effects due to a temperature increase induced during the irradiation process could favor it in some way [48]. However, it is important to



**Figure 8** Experimental luminescence peak intensity  $I_{NBE}/I_{DLE}$  as a function of the average wire radius. Values predicted by Shalish's data are also included.



mention that the thermal changes near the sample surface were measured during the irradiation processes by a thermocouple installed in the sample holder inside the irradiation chamber. The temperature of the sample only increase up to 60°C during the irradiation, so it is not expected that thermal changes deeply affect to the point defect removal.

It is more likely that the irradiation process can activate a point defect movement, giving rise to a close pair recombination by point defect migration. These diffusion processes have also been known to have important effects on the surface structure, even inducing nanopatterning after low-energy ion irradiation [49,50]. Hence, the effect of the Ar<sup>+</sup> ions can cause the displacement of Zn atoms from their sites either when they are located as native interstitials or in their equilibrium positions inside the ZnO lattice. This is due to their lower displacement energy compared to that of the oxygen atoms (energy displacement of Zn and O are 18.5 and 41.4 eV, respectively) [51]. Additionally, part of the Zn removed would subsequently segregate towards the surface, favored by their high mobility even at RT [52,53], contributing to the shell structure observed in the HR-TEM images. Indeed, other authors have also reported such Zn segregation to the surface due to the irradiation process, accompanied by a color change [54]; the latter is in agreement with our observations with the naked eye under UV illumination. In our case, we have not detected the presence of metallic Zn even if the color change was evident; these results may not be too surprising taking into account the strong Zn tendency to form oxides when in contact with oxygen, avoiding its TEM observation. Besides, the proposed Zn migration due to the irradiation process can result in a restructuring/reduction of many existing defects, which can effectively passivate deep-level intrinsic defects in the ZnO NWs and consequently decreases the DLE intensity with respect to the NBE emission of the individual NWs. This could explain the increase of the intensity UV/visible ratio showed in the CL spectra where the NWs analyzed (irradiated or not) presented different CL spectra being dimensionally comparable.

Both mechanisms, the annihilation of the thinner NWs and the reduction of defect concentration with the increase of the irradiation fluence, would support the found increase of the intensity ratio between the NBE and the visible emission. Both can work in cooperation and also would explain the good fitting of Shalish's size-dependent rule and the increase of the *C* parameter. However, further works are needed to clarify the effects of low-energy ( $\leq 2$  kV) Ar<sup>+</sup> irradiation on the optical and structural properties of ZnO nanowires.

## Conclusions

Micro-photoluminescence and cathodoluminescence measurements have shown that the irradiation of ZnO NWs with low-energy ( $\leq 2$  kV) Ar<sup>+</sup> ions enhances the UV/visible intensity ratio. TEM analysis demonstrated significant changes in the morphology as well as in the microstructure of these NWs, revealing a certain radiation-susceptible nature. HR-TEM studies revealed the loss of thinner NW families and the existence of NWs with surface modifications due to the irradiation with low-energy Ar<sup>+</sup> ions. We postulate that Ar<sup>+</sup> ion irradiation would annihilate the thinner ZnO NWs as well as activate Zn diffusion, leading to a restructuring/reduction of many native defects. We attribute the attenuation of the visible emission both to Zn diffusion effect and to the reduction of surface-related volume responsible for the deep-level luminescence. This work demonstrates that an inexpensive technique can improve the luminescent behavior of ZnO NWs grown by a cost-effective technique based on Zn oxidation under low temperature in ambient conditions.

## Additional files

**Additional file 1: EDX-SEM analysis of ZnO nanowires before the irradiation process.** This file displays a SEM image at low magnification showing the initial sample just after growing the nanowires. On the right of the SEM image, an EDX spectrum is presented with a table containing the quantitative analysis and confirming that the composition was very close to the stoichiometric one.

**Additional file 2: Color change detected in ZnO irradiated areas.** This file shows samples irradiated with different energies. As can be seen, a clear color change is observed in the irradiated area by the naked eye when illuminating under UV light. The irradiated areas appear black.

**Additional file 3: Compositional analysis carried out by EDX spectroscopy of the superficial particles.** This file presents an EDX spectrum carried out in the superficial particles. The quantitative analysis shown in the table confirms that the superficial particles are made up of ZnO.

## Abbreviations

CL: Cathodoluminescence; CTEM: Conventional transmission electron microscopy; *d*: diameter; DLE: Deep-level emission; EDX: Energy-dispersive X-ray; FFT: Fast Fourier transform; GL: Green luminescence; HR-SEM: High-resolution scanning electron microscopy; HR-TEM: High-resolution transmission electron microscopy; LN: LiNbO<sub>3</sub>; NBE: Near-band edge emission; NWs: Nanowires; OL: Orange luminescence; RT: Room temperature; TEM: Transmission electron microscopy; UV: Ultraviolet; YL: Yellow luminescence;  $\mu$ PL: Micro-photoluminescence.

## Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

## Authors' contributions

JLP designed and grew the samples. OM and VH carried out the PL and CL studies. RFA prepared the TEM samples, acquired the TEM data, and carried out the analysis of results. DG and TB designed the TEM studies and supervised the TEM analysis. All authors actively discussed the results and participated in drafting the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

#### Acknowledgments

This work has been supported by the MICINN (project no. MAT2010-15206) and the EU (COST Action MP0805).

#### Author details

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Q.I., Facultad de Ciencias, Apdo. 40, Puerto Real, Cádiz 11510, Spain.

<sup>2</sup>GdS-Optronlab Group, Departamento Física Materia Condensada, Edificio I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, Valladolid 47011, Spain. <sup>3</sup>Laboratorio de Crecimiento de Cristales, Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco Madrid 28049, Spain.

Received: 4 February 2013 Accepted: 23 March 2013

Published: 9 April 2013

#### References

1. Wang N, Cai Y, Zhang RQ: **Growth of nanowires.** *Mater Sci Eng: R: Reports* 2008, **60**:1–51.
2. Bagnall DM, Chen YF, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen MY, Goto T: **Optically pumped lasing of ZnO at room temperature.** *Appl Phys Lett* 1997, **70**:2230–2232.
3. Wang ZL, Song J: **Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays.** *Science* 2006, **312**:242–246.
4. Lao CS, Liu J, Gao P, Zhang L, Davidovic D, Tummala R, Wang ZL: **ZnO nanobelt/nanowire Schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes.** *Nano Lett* 2006, **6**:263–266.
5. Rout CS, Hari Krishna S, Vivekchand SRC, Govindaraj A, Rao CNR: **Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes.** *Chem Phys Lett* 2006, **418**:586–590.
6. Pradhan D, Kumar M, Ando Y, Leung KT: **One-dimensional and two-dimensional ZnO nanostructured materials on a plastic substrate and their field emission properties.** *J Phys Chem C* 2008, **112**:7093–7096.
7. Son JY, Lim SJ, Cho JH, Seong WK, Kim H: **Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for high sensitivity gas sensor.** *Appl Phys Lett* 2008, **93**:053109.
8. Willander M, Nur O, Zhao QX, Yang LL, Lorenz M, Cao BQ, Pérez JZ, Czekalla C, Zimmermann G, Grundmann M, Bakin A, Behrends A, Al-Suleiman M, El-Shaar A, Che Mofor A, Postels B, Waag A, Boukos N, Travlos A, Kwack HS, Guinard J, Le Si Dang D: **Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers.** *Nanotechnology* 2009, **20**:332001.
9. Yang J, Zheng J, Zhai H, Yang X, Yang L, Liu Y, Lang J, Gao M: **Oriented growth of ZnO nanostructures on different substrates via a hydrothermal method.** *J Alloys Compd* 2010, **489**:51–55.
10. Lockman Z, Pet Fong Y, Wai Kian T, Ibrahim K, Razak KA: **Formation of self-aligned ZnO nanorods in aqueous solution.** *J Alloys Compd* 2010, **493**:699–706.
11. Xu S, Ding Y, Wei Y, Fang H, Shen Y, Sood AK, Polla DL, Zhong LW: **Patterned growth of horizontal ZnO nanowire arrays.** *J Am Chem Soc* 2009, **131**:6670–6671.
12. Byrne D, McGlynn E, Kumar K, Biswas M, Henry MO, Hughes G: **A study of drop-coated and chemical bath-deposited buffer layers for vapor phase deposition of large area, aligned, zinc oxide nanorod arrays.** *Cryst Growth Des* 2010, **10**:2400–2408.
13. Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, Yang P: **Nanowire dye-sensitized solar cells.** *Nat Mater* 2005, **4**:455–459.
14. Yao B, Feng L, Cheng C, Loy MMT, Wang N: **Tailoring the luminescence emission of ZnO nanostructures by hydrothermal post-treatment in water.** *Appl Phys Lett* 2010, **96**:223105.
15. Hsu YF, Xi YY, Djuricic AB, Chan WK: **ZnO nanorods for solar cells: hydrothermal growth versus vapor deposition.** *Appl Phys Lett* 2008, **92**:133507.
16. Wang YG, Lau SP, Lee HW, Yu SF, Tay BK, Zhang XH, Hng HH: **Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air.** *J Appl Phys* 2003, **94**:354–358.
17. Martínez O, Plaza JL, Mass J, Capote B, Diéguez E, Jiménez J: **Structural and optical characterization of pure ZnO films synthesised by thermal annealing on GaSb single crystals.** *Physica Status Solidi (c)* 2007, **4**:1527–1531.
18. Martínez O, Hortelano V, Jiménez J, Plaza JL, Dios S, Olvera J, Diéguez E, Fath R, Lozano JG, Ben T, González D, Mass J: **Growth of ZnO nanowires through thermal oxidation of metallic zinc films on CdTe substrates.** *J Alloys Compd* 2011, **509**:5400–5407.
19. Hong R, Xu L, Wen H, Chen J, Liao J, You W: **Control and characterization of structural and optical properties of ZnO thin films fabricated by thermal oxidation Zn metallic films.** *Opt Mater* 2012, **34**:786–789.
20. Martínez O, Plaza JL, Mass J, Capote B, Diéguez E, Jiménez J: **Luminescence of pure and doped ZnO films synthesised by thermal annealing on GaSb single crystals.** *Superlattice Microsc* 2007, **42**:145–151.
21. Plaza JL, Martínez O, Carcelén V, Olvera J, Sanz LF, Diéguez E: **Formation of ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O films on CdTe/CdZnTe single crystals.** *Appl Surf Sci* 2008, **254**:5403–5407.
22. Cho S, Ma J, Kim Y, Sun Y, Wong GKL, Ketterson JB: **Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn.** *Appl Phys Lett* 1999, **75**:2761–2763.
23. Alves E, Rita E, Wahl U, Correia JG, Monteiro T, Soares J, Boemare C: **Lattice site location and optical activity of Er implanted ZnO.** *Nucl Instrum Meth B* 2003, **206**:1047–1051.
24. Auret FD, Goodman SA, Hayes M, Legodi MJ, Van Laarhoven HA, Look DC: **Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO.** *Appl Phys Lett* 2001, **79**:3074–3076.
25. Lorenz K, Alves E, Wendler E, Bilani O, Wesch W, Hayes M: **Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO.** *Appl Phys Lett* 2005, **87**:191904.
26. Krishna R, Baranwal V, Katharria YS, Kabiraj D, Tripathi A, Singh F, Khan SA, Pandey AC, Kanjilal D: **Nanostructure formation on zinc oxide film by ion bombardment.** *Nucl Instrum Meth B* 2006, **244**:78–80.
27. Liao L, Zhang Z, Yang Y, Yan B, Cao HT, Chen LL, Li GP, Wu T, Shen ZX, Tay BK, Yu T, Sun XW: **Tunable transport properties of n-type ZnO nanowires by Ti plasma immersion ion implantation.** *J Appl Phys* 2008, **104**:076104.
28. Panigrahy B, Aslam M, Bahadur D: **Controlled optical and magnetic properties of ZnO nanorods by Ar ion irradiation.** *Appl Phys Lett* 2011, **98**:183109.
29. Chang L-W, Sung Y-C, Yeh J-W, Shih HC: **Enhanced optoelectronic performance from the Ti-doped ZnO nanowires.** *J Appl Phys* 2011, **109**:074318.
30. Wang DF, Lu HB, Li JC, Wu Y, Tian Y, Lee YP: **Effects of low-energy hydrogen ion implantation on optical properties of ZnO nanowires.** *Mater Res Bull* 2009, **44**:41–44.
31. Sadek AZ, Wlodarski W, Li YX, Yu W, Li X, Yu X, Kalantar-zadeh K: **A ZnO nanorod based layered ZnO/64° YX LiNbO<sub>3</sub> SAW hydrogen gas sensor.** *Thin Solid Films* 2007, **515**:8705–8708.
32. Sadek AZ, Wlodarski W, Shin K, Kaner RB, Kalantar-zadeh K: **A polyaniline/WO<sub>3</sub> nanofiber composite-based ZnO/64° YX LiNbO<sub>3</sub> SAW hydrogen gas sensor.** *Synth Met* 2008, **158**:29–32.
33. Chen Y, Bagnall DM, Koh H-j, Park K-t, Hiraga K, Zhu Z, Yao T: **Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization.** *J Appl Phys* 1998, **84**:3912–3918.
34. Vlasenko LS, Watkins GD: **Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO.** *Phys Rev B* 2005, **71**:125210.
35. Vanheusden K, Seager CH, Warren WL, Tallant DR, Voigt JA: **Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors.** *Appl Phys Lett* 1996, **68**:403–405.
36. Wu XL, Siu GG, Fu CL, Ong HC: **Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films.** *Appl Phys Lett* 2001, **78**:2285–2287.
37. Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Shin BC: **The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films.** *J Appl Phys* 2007, **101**:053106.
38. Studenikin SA, Cocivera M: **Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline ZnO films.** *J Appl Phys* 2002, **91**:5060–5065.
39. Ong HC, Du GT: **The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and -surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes.** *J Cryst Growth* 2004, **265**:471–475.
40. Nanto H, Minami T, Takata S: **Photoluminescence in sputtered ZnO thin films.** *Physica Status Solidi (a)* 1981, **65**:K131–K134.
41. Heitz R, Hoffmann A, Broser I: **Fe<sup>3+</sup> center in ZnO.** *Phys Rev B* 1992, **45**:8977–8988.

42. Djurišić AB, Leung YH: Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* 2006, **2**:944–961.
43. Cui JB, Thomas MA: Power dependent photoluminescence of ZnO. *J Appl Phys* 2009, **106**:033518.
44. Wang ZL: ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Mater Sci Eng R: Reports* 2009, **64**:33–71.
45. Chattopadhyay S, Dutta S, Jana D, Chattopadhyay S, Sarkar A, Kumar P, Kanjilal D, Mishra DK, Ray SK: Interplay of defects in 1.2 MeV Ar irradiated ZnO. *J Appl Phys* 2010, **107**:113516.
46. Busse C, Hansen H, Linke U, Michely T: Atomic layer growth on Al(111) by ion bombardment. *Phys Rev Lett* 2000, **85**:326–329.
47. Shalish I, Temkin H, Narayanamurti V: Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys Rev B* 2004, **69**:245401.
48. Kucheyev SO, Williams JS, Pearson SJ: Ion implantation into GaN. *Mater Sci Eng: R: Reports* 2001, **33**:51–108.
49. Facsko S, Dekorsy T, Koerdts C, Trappe C, Kurz H, Vogt A, Hartnagel HL: Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering. *Science* 1999, **285**:1551–1553.
50. Facsko S, Kurz H, Dekorsy T: Energy dependence of quantum dot formation by ion sputtering. *Phys Rev B* 2001, **63**:165329.
51. Balkanski M: *Handbook on Semiconductors*. Amsterdam: North-Holland; 1980.
52. Janotti A, Van de Walle CG: Native point defects in ZnO. *Phys Rev B* 2007, **76**:165202.
53. Thomas DG: Interstitial zinc in zinc oxide. *J Phys Chem Solid* 1957, **3**:229–237.
54. Khan EH, Langford SC, Dickinson JT, Boatner LA, Hess WP: Photoinduced formation of zinc nanoparticles by UV laser irradiation of ZnO. *Langmuir* 2009, **25**:1930–1933.

doi:10.1186/1556-276X-8-162

**Cite this article as:** Allah *et al.*: Modification of the optical and structural properties of ZnO nanowires by low-energy Ar<sup>+</sup> ion sputtering. *Nanoscale Research Letters* 2013 **8**:162.

Submit your manuscript to a SpringerOpen<sup>®</sup> journal and benefit from:

- ▶ Convenient online submission
- ▶ Rigorous peer review
- ▶ Immediate publication on acceptance
- ▶ Open access: articles freely available online
- ▶ High visibility within the field
- ▶ Retaining the copyright to your article

---

Submit your next manuscript at ▶ [springeropen.com](http://springeropen.com)

---

# Cathodoluminescence study of core/Mg- doped shell GaN nanorods

V. Hortelano<sup>1</sup>, O. Martínez<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>1</sup> and L. Artús<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> GdS-Optronlab, Dpto. Física Materia Condensada, Univ. Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Inst. Jaume Almera, CSIC, Barcelona, Spain

*Abstract— A local optical characterization by means of cathodoluminescence (CL) spectroscopy of core/ Mg-doped shell GaN nanorod has been carried out. A correlation between the luminescence emission and morphology was done. We have investigated the Mg incorporation into the different growth facets for several Mg/Ga flow ratios to determine the optimal Mg- doping conditions in GaN nanorods. The annealing conditions for the activation of Mg acceptors for the different Mg/Ga and crystal facets were also studied.*

## I. INTRODUCTION

In the last few years, GaN-based nanowires have attracted much interest as a possible route to overcome the intrinsic limitations of present-day GaN optoelectronics based on thin film (0001) GaN layers grown on foreign substrates. Whereas such layers exhibit a high dislocation density and spontaneous piezoelectric polarization, which are both detrimental to the performance and lifetime of the devices, GaN-based nanowires are basically free of threading dislocations as their high aspect ratio and small diameter allow for efficient strain relief by purely elastic mechanisms<sup>1,2</sup>. Additionally, the non-polar sidewall m-facets of c-axis nanowires permit the growth of core-shell InGaN/GaN quantum wells that are not affected by the quantum Stark effect<sup>3-6</sup>, and therefore, are promising structures for high-efficiency light emitting device (LED) applications. Densely-packed self-organized nanorods have been shown to yield high quantum efficiency<sup>2</sup> constituting a real alternative to thin films. Nowadays, homogeneous arrays of nanorods can be obtained by selective area growth (SAG). Because of the dramatic increase in active area, superior crystallinity, and enhanced light absorption and carrier collection<sup>6</sup>, core-shell nanorod devices are expected to deliver a high throughput in solar cells and optoelectronic devices. For most of these applications it is essential to assess the homogeneity, not only of the nanorod shape, but also of their optical properties.

The achievement of effective p-type doping is a crucial issue for the development of optoelectronic devices. Substitutional Mg in Ga site is the acceptor that provides more efficient p-type doping in GaN<sup>7-9</sup>. Due to the high thermal activation energy of Mg acceptors (~200 meV), high Mg concentrations (close to the solubility limit) have to be added to reach suitable free hole concentrations ( $>10^{17}\text{cm}^{-3}$ ). The incorporation of Mg as an acceptor depends on the III/V flow ratio, the nature of the precursors, the growth temperature, and the Mg precursor flow. On the other hand, the influence of the facets on the incorporation of the impurities into nanorods has been reported<sup>10</sup>. In spite of its great interest, the Mg doping of non-

polar and semipolar GaN faces has been scarcely studied. Moreover, although the incorporation of Mg is crucial for optoelectronic devices it is not easy to assess the effective doping level in reduced size structures, because the electrical characterization techniques commonly used for this purpose (e.g. Hall Effect, or capacitance voltage (CV)) are difficult to apply to nanorods. Luminescence techniques provide an alternative tool to study the Mg incorporation into the GaN nanorods. In particular, spectrally resolved cathodoluminescence (CL) allows local emission spectra to be obtained with a much higher spatial resolution as compared to other optical techniques, such as micro-photoluminescence (PL). This makes of CL a unique tool to characterize the Mg-doped GaN nanorods since it enables the study of the possible differences in the Mg incorporation into the different growth facets, as well as the homogeneity of the nanorods.

In this work, we present a CL study of Mg doping in the outer shell of core-shell GaN nanorods grown under different Mg/Ga flow ratios. The spatial distribution of the Mg-acceptor and defect-related emissions throughout the nanorod has been studied using monochromatic CL imaging and spectrally resolved CL analysis. These emissions are not evenly distributed across the nanorods. The emission trends observed in the nanorods provide an indication of the incorporation and activation of Mg acceptors in non-polar and semi-polar faces in nanorods grown by SAG under different Mg/Ga flow ratios.

## II. EXPERIMENTAL AND SAMPLES

The nanorods were grown by SAG on a metalorganic vapour phase epitaxy (MOVPE) reactor. The GaN nanorods are non-polar m-plane core-shell structures, ended by a semipolar r-plane hexagonal pyramidal tip. The samples consist of vertically aligned coaxial n-p structures evenly distributed over the substrate, grown from trimethyl gallium and ammonia as the precursors. The description of the samples is summarized in table I. The Mg/Ga flow ratio was varied in order to introduce different amounts of Mg. The nanorod dimensions given in table I are average values of the sizes observed over different zones of the samples. The structure of the nanorods is schematically described in Fig. 1

The Mg acceptor activation was performed in flowing N<sub>2</sub> at 700°C during 15 min. The CL study was carried out with a MonoCL2 system from Gatan UK, attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM-LEO 1530). The detector for the spectral analysis was a Peltier cooled CCD, while a photomultiplier tube was used for recording panchromatic and monochromatic CL images. The measurements were carried out at 80K. The acceleration



Sample	Description	pGaN thickness (nm)	AED median (nm)	Average NW Length (nm)
Ref	n-GaN NW	none	519	<1000
A	n-p NW structure, TMG pGaN with Mg/Ga 1.4%	150-200	750	<1100
B	n-p NW structure, TMG pGaN with Mg/Ga 2.8%	150-200	685	<1200
C	n-p NW structure, TMG pGaN with Mg/Ga 3.6%	150-200	736	<1300

Table I the structure of the nanorods is schematically described in Fig. 1.

voltage of the e-beam was varied between 5 kV and 20 kV. The penetration depth in GaN at 5 kV is  $\approx 150$  nm, with maximum energy loss at around 50 nm, whereas the penetration depth at 20 kV is  $\approx 1.5$   $\mu\text{m}$  with maximum loss energy around 500 nm<sup>11</sup>.

Therefore, using an acceleration voltage of 5 kV permits the outer p-type shell layer to be studied with minimal contribution of the nanorod core. Unless otherwise specified, all the spectra presented in this work were obtained at 5 kV. The samples were observed in top view with the as grown nanorods attached to the substrate exposing the pyramidal tip. Some nanorods were scratched and deposited onto a lacey carbon grid for sidewall m-plane observation. The e-beam current was low enough to prevent low energy electron beam interaction (LEEBI) activation of the Mg acceptors<sup>12</sup>. Actually, we did not observe spectral changes under persistent e-beam exposure.

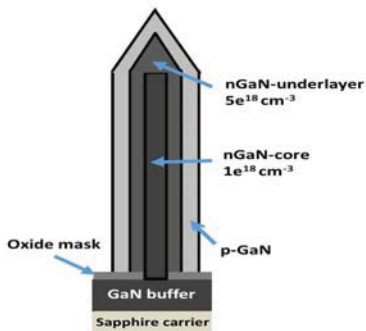


Fig. 1. Schematic description of the nanorod

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### Morphology

Top view SEM images of the nanorods for the as-grown samples are displayed in Fig. 2. These images show hexagonal cross section, in accordance with the wurtzite structure. The vertically aligned nanorods present a highly uniform cross

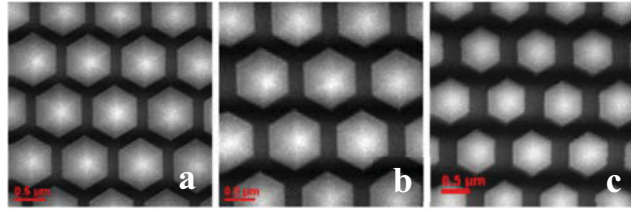


Fig. 2. Top view SEM images of the nanorods (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C

sectional size. This cross sectional size depends on the patterned hole diameter in the template, the nanorod height, the pitch and the pattern orientation, which were the same for all the samples studied. The differences in the cross sectional size between the different samples is small and cannot be attributed to the Mg doping, since equivalent size differences were observed between different regions of each sample. Therefore, it seems that the cross sectional differences might be related to the size of the nanorod core.

Scratched nanorods were used to obtain SEM side wall images (Fig. 3). These images allow one to observe the prismatic sidewalls and the pyramidal tip end of the nanorods, which was not truncated. Therefore, as the pyramidal tip is not truncated, the (0001) polar planes are only exposed on the nanorod base of the scratched nanorods.

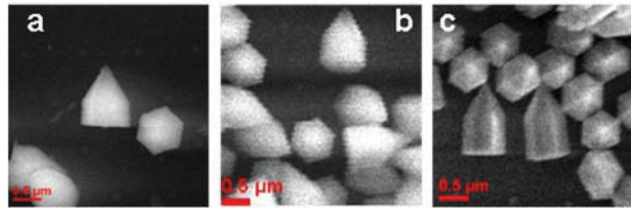


Fig. 3: SEM images (side view) of the nanorods of samples A (a), B (b), C (c)

The outer Mg doped shell is about 150 nm thick in the prismatic sidewalls (m-planes) and around 40 nm thick in the pyramidal semi-polar faces. These differences in the Mg doped shell thickness are consistent with the decreasing growth rates trend reported for polar (0001), non-polar (1-100) and semi-polar (1-101) planes<sup>13</sup>. The Mg/Ga flow ratio does not seem to influence the cross sectional size. The ratio between the prism and pyramid heights seems to increase with the Mg flux, which suggests that  $\langle 0001 \rangle$  growth rate increases with Mg incorporation. Unlike Beaumont et al.<sup>14</sup>, who reported truncated pyramidal morphology in Mg doped nanorods, we have not observed the pyramid truncation in any of our core-shell nanorod structures.

#### Cathodoluminescence analysis of the nanorods

The luminescence spectrum of Mg doped GaN depends on the amount of Mg added<sup>9,15</sup>. We display in Fig. 4 a typical CL spectrum obtained at 80 K in one of the studied nanorods. For comparison, the CL spectrum of an undoped nanorod is also displayed

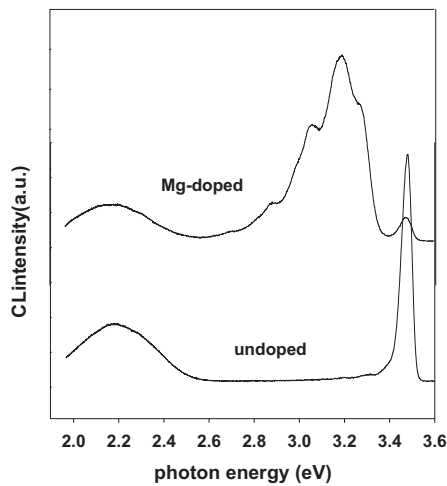


Fig. 4. CL spectra of Mg-doped and undoped nanorods ( $T=80$  K)

Three main spectral signatures in the CL spectrum of the Mg doped nanorods can be distinguished. The near band edge emission (NBE) around 3.46 eV arises from donor bound excitons. The characteristic spectral fingerprint of Mg doped GaN is a multiline band peaking between 3.27-3.0 eV which arises from donor acceptor pair transitions (DAP) involving Mg acceptors and shallow donors and their phonon replicas. The shape of this band greatly depends on the amount of Mg incorporated. The line shape variations observed for different Mg concentrations illustrate the complexity of the Mg acceptor configuration in the GaN lattice<sup>9</sup>, and the difficulty to set up the conditions for the optimum Mg doping. Recently, different DAP transitions associated with three Mg related acceptor levels have been reported<sup>16</sup>. The shape of the DAP transitions and it can substantially differ from a standard DAP peak with its corresponding phonon replicas. This band can appear even energetically shifted depending on the Mg concentration and the dominant DAP transition. Additionally, long range potential fluctuations have been reported in Mg-doped GaN, which can also contribute to change the shape of the DAP band<sup>9,17</sup>. Finally, a broad yellow luminescence band (YL), related to deep levels, is also present. This broad band, usually associated with  $V_{Ga}$  complexes, peaks at around 2.2 eV and it is generally present in GaN luminescence spectra<sup>15</sup>. The intensities of the three bands (NBE, DAP and YL band) in Mg doped GaN are interrelated. In particular, it is found that the YL band decreases with increasing DAP emission, which can be related to the decrease of  $V_{Ga}$  concentration in Mg doped GaN<sup>18</sup>. Regarding the NBE emission, its intensity has been reported to decrease with the incorporation of Mg acceptors<sup>19,20</sup>.

The top view panchromatic images of the samples with different Mg flow ratios are shown in Fig. 5. Similar emission patterns are observed for different nanorods of a specific sample, which is consistent with the high morphological homogeneity observed in the SEM images of Fig. 2. One can assume that the Mg incorporation on the different nanorods of a sample follows the same pattern, being governed by the different crystal orientations and the Mg/Ga flow ratio. The

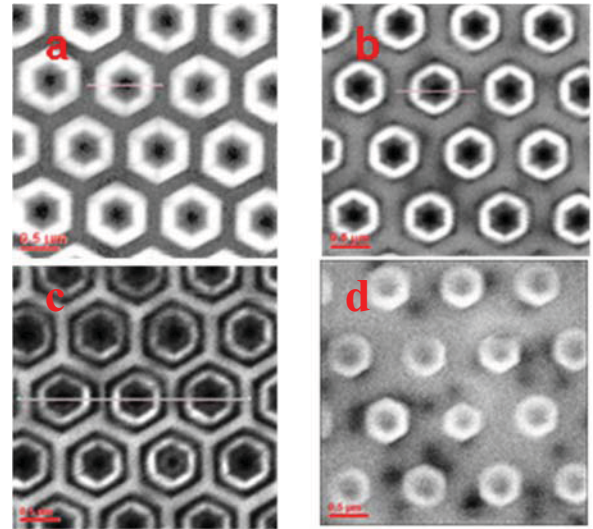


Fig. 5. Top view panchromatic CL images for different Mg/Ga flow ratios, a) 1.4% sample A, b) 2.8% sample B, c) 3.6% sample C, d) undoped reference

panchromatic image for an undoped sample is also shown in Fig. 5.d for comparison.

These images reveal the luminescence emission pattern in the semipolar planes, and the prismatic/pyramidal (m/p) edge. The panchromatic images show dark contrast at the pyramid apex. The contrast of the dark area seems to depend on the Mg/Ga flow ratio (see the dark area around the apex in Fig. 5c, corresponding to the highest Mg/Ga flow ratio, as compared to the same area in Fig. 5a corresponding to the lowest Mg/Ga flow ratio). A bright belt around the dark contrasted apex area in the lower part of the pyramidal planes is observed for all the samples and it displays marked differences among them. The width of the bright belt decreases for increasing Mg/Ga flow ratio as a consequence of the progressive broadening of the dark m/p edge. This dark edge is almost unappreciable in the nanorods grown with the lowest Mg flow (Fig. 5a), and it is fully absent in the undoped reference sample (Fig. 5d). This variation of the dark contrast at the m/p edge suggests that it is related to non-radiative recombination centers (NRRCs) created by the incorporation of Mg. Line scan profiles of the panchromatic CL intensities across the nanorods for the as grown samples are shown in Fig. 6. One can observe the extension of the dark areas at the m/p edges as the Mg/Ga flow ratio increases. In particular, an incipient suppression of the CL emission is clearly appreciated in the m/p edge of sample B, which evolves towards a pronounced suppression in sample C.

On the other hand, after annealing the samples for acceptor activation the CL images also present the dark contrast at the m/p edge and at the apex (see the panchromatic CL images of samples A and B after annealing, Fig. 7). Unlike the prismatic/pyramidal edges, the apex appears also dark contrasted in undoped nanorods, which suggests the formation of NRRCs at the apex independently of the Mg doping. In particular, the formation of stacking faults and twins has been reported<sup>21,22</sup>. The transmission electron microscopy (TEM) image of the apex in sample A shows the presence of stacking faults, Fig. 8.



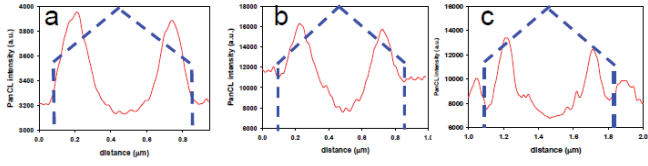


Fig. 6. Top view CL scan profiles across the nanorods, a) sample A, b) sample B, c) sample C. The blue line represents the projected shape of the nanorod

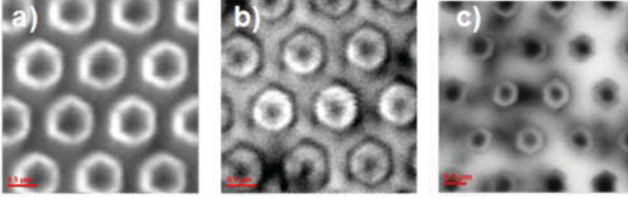


Fig. 7. Panchromatic CL images of scratched nanorods showing the sidewalls, a) sample A, b) sample B, c) sample C.

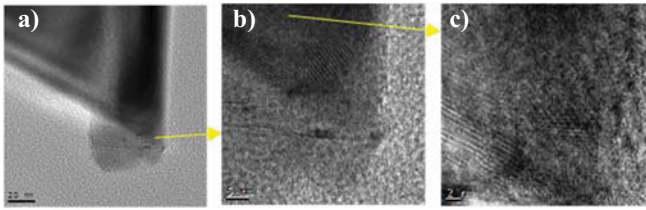


Fig. 8. TEM images at different magnifications of the apex area in sample A, showing the presence of stacking faults, see the yellow lines in c)

Regarding the non-polar *m*-planes some nanorods were scratched and observed from the side wall. The panchromatic CL images are shown in Fig. 9. One observes for sample A bright non-polar planes and dark edges between the *m* planes. For sample B the emission from the bright belt around the pyramidal tip looks more intense than the emission from the *m*-planes. This tendency is even increased for higher Mg/Ga flow ratio (sample C), where the bright belt looks brighter than the prismatic non-polar faces. The dark edges can be associated with the existence of crystal defects, as revealed by TEM (see Fig. 10, where one can observe crystal defects, e.g. dislocations and SFs at the edge between two prismatic planes).

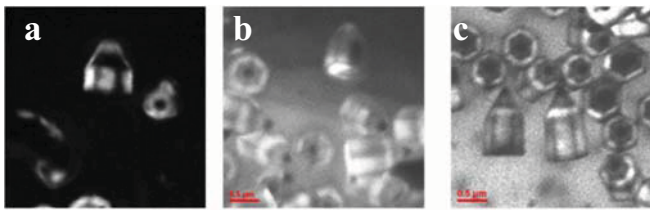


Fig. 9. Panchromatic CL images of scratched nanorods showing them-plane sidewalls, a) sample A, b) sample B, c) sample C

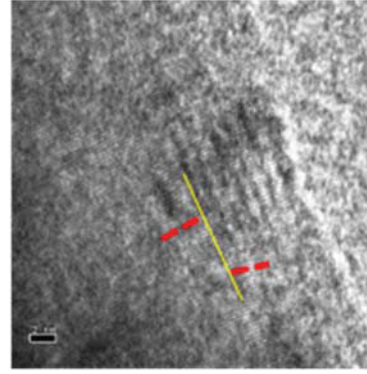


Fig.10. TEM image of the *m/m* edge region

### Discussion

The panchromatic images contain the contribution of the overall luminescence emission within the detector (PMT) spectral range of sensitivity (300-900 nm). In order to study the distribution of the different CL emissions, monochromatic CL images were recorded for the NBE, DAP (donor acceptor pair) and YL emissions of two nanorods of the annealed sample A (see Fig. 11). These images illustrate the preferential locations from where the different emissions arise in the nanorod. One of the nanorods is inverted exposing the base, while the other is lying down exposing the sidewalls. The monochromatic image of the DAP emission shows that it arises from the nanorod outer shell (see the O-ring like emission pattern in the base of the inverted nanorod). The NBE emission is more intense in the nanorod core and in the semipolar pyramidal faces, and close to the apex. The DAP emission is mainly quenched around the apex, and also along the edges, while the YL band is mainly localized in the nanorod core and the pyramid apex, being almost unappreciable in the non-polar faces. Note that the image of the semi-polar plane might contain also a contribution of the nanorod core because the thickness of the Mg-doped shell

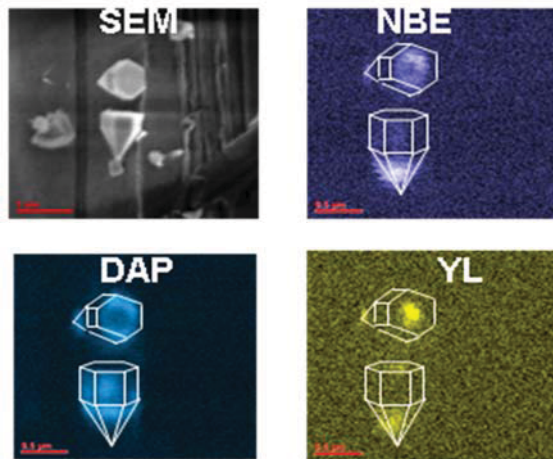


Fig.11. Monochromatic CL images of two nanorods, sample A, revealing the distribution of the different CL bands, a) SEM image, b) NBE emission, c) DAP emission, d) YL emission

in those facets (~40nm) is slightly lower than the CL probing depth at 5 kV. From the monochromatic images of Fig. 11c, it can be observed that the bright belt at around the pyramidal tip is clearly associated with the DAP emission. This distribution of the different luminescence bands provides interesting hints about the location of Mg acceptors in the nanorods.

The fingerprint of substitutional Mg in the luminescence spectrum of GaN is the DAP transition since the corresponding luminescence band is strongly dependent on the Mg incorporation in substitutional Ga site. On the other hand, it is well known that the incorporation of high concentrations of Mg can degrade the crystal quality. For example, polarity inversions, which degrade the optical yield of GaN devices, have been reported to occur in heavily doped GaN films<sup>23</sup>. In order to optimize the Mg doping, it is desirable to have landmarks allowing the assessment of the Mg doping and activation achieved. To this aim, the CL spectral analysis of individual nanorods can be a useful tool for analysing both the incorporation and activation of Mg acceptors under the growth and annealing conditions of the GaN nanorods studied in the present work.

Local spectra were acquired at different facets of individual nanorods. Representative CL spectra of single nanorods from the three samples are shown in Fig. 12, as-grown and after annealing for both semi-polar and non-polar faces. Although the CL emission features a high homogeneity over the nanorod ensemble in a given sample (see panchromatic image in Fig. 5), the study of individual nanorods reveals local changes in the CL intensity and spectral distribution depending on the probed zone of the nanorod (see Fig. 11). These spectra give information about the local characteristics of the nanorod luminescence, which cannot be provided by the average spectra recorded with optical techniques using larger probe sizes, such as micro-PL, or directly from the panchromatic CL images presented in previous paragraphs. The CL spectra before annealing are shown in Figs. 12a, and b, for both the semi-polar and non-polar faces respectively. It can be seen in these figures that the CL spectra present different features for the three samples and the two faces, and the structure of the multiline DAP emission depends on both the Mg /Ga flow ratio and the crystal face. The CL intensity of the DAP band decreases with increasing the Mg/Ga flow ratio in the as-grown samples, in both m- and p-faces, which suggests that the concentration of NRRCs increases with the incorporation of Mg.

After annealing, when the Mg acceptors are expected to be activated, the increase of the DAP emission for the three samples can be observed, simultaneously to a decrease of the NBE and YL band emissions. The DAP band enhancement is higher in sample A. A comparison between the absolute emission intensities of m and p planes is not straightforward because of the different thickness of the Mg doped layer in both planes.

Previous studies on Mg doped GaN reveal that Mg-H complexes may not be the only complexes responsible for passivating Mg acceptors<sup>8,16</sup> but other substitutional /interstitial Mg complexes, as those theoretically predicted in Ref. 24 may contribute to passivate the acceptors. As it can be seen in Fig. 12, by increasing the Mg concentration, the DAP band broadens and redshifts. A subband peak at around 3.16 eV dominates in sample C whereas for lower Mg concentration

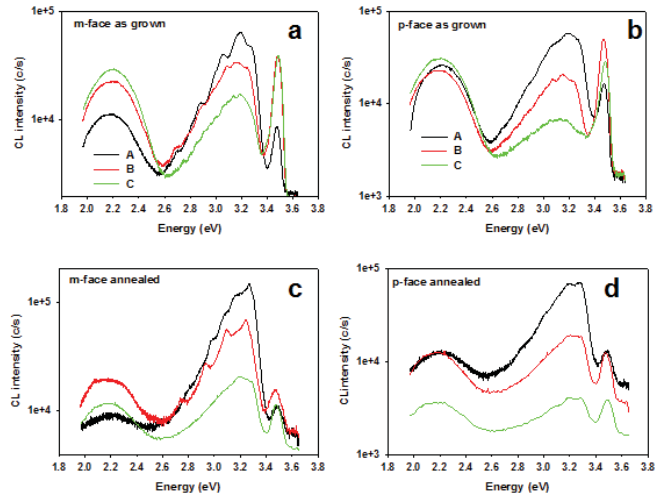


Fig.12. Characteristic CL spectra obtained in the three samples, a) p face as-grown, b) m face as-grown, c) p face after annealing, d) m-face after annealing

(sample A), a subband peaking at 3.26-3.27 eV dominates the DAP band. It has been claimed that by increasing the Mg concentration the DAP emission turns into a broad blue band peaking at 2.8-3 eV involving transitions between deep donor levels and Mg acceptors<sup>9,15</sup>. However, none of our samples exhibited dominant blue emission, which suggests that the effective Mg concentration in our samples probably does not exceed  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ <sup>25</sup>. The as-grown nanorods present a partial activation of the Mg acceptors, as observed by the presence of the DAP bands, likely due to Mg related levels activated during the post-growth cooling<sup>26</sup>. The DAP contribution appears more intense for the lower Mg/Ga flow ratio (sample A), which implies an increase of the MgGa acceptors available. By comparing the CL spectra obtained for as-grown p and m-faces, it can be seen that the spectra A and B of p-face look similar to spectra B and C of m-face, respectively (see Figs. 12 a and b). This observation points to higher Mg incorporation to p-faces with respect to m-faces. However, higher Mg incorporation does not necessarily imply more efficient p-doping since other compensating/passivating defects can be created in the incorporation process. The complex structure of the DAP band at high Mg doping concentrations can be explained by potential fluctuations that occur in highly compensated or heavily doped material<sup>9,17</sup> and by the existence of several Mg related DAP transitions involving either different Mg acceptor levels or different donors<sup>8,16</sup>. The YL band has been reported to occur in n-type and semi-insulating Mg-doped GaN<sup>15,27,28</sup>. However, it was severely suppressed in p-type Mg-doped GaN<sup>15,22</sup>, which was attributed to the reduction of the  $V_{\text{Ga}}$  defect concentration because of the formation of substitutional  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ , it should be noted that the strong change in the YL band after annealing supports its  $V_{\text{Ga}}$  origin instead of other possible origins as residual C impurities<sup>15</sup>. The comparison between the Mg related DAP emission and the intensity of the YL band can provide a more reliable assessment of the actual acceptor activation in GaN nanorods. Therefore, the observation of a DAP band peaking at 3.26-3.27 eV and the associated phonon replicas together with the simultaneous reduction of the YL band

emission can be considered reliable features of the effective p-type Mg doping of the nanorods<sup>15,29</sup>. A study of the PL spectra and the free hole concentration was carried out by Y.P. Sui et al.<sup>20</sup> on Mg doped GaN grown by MOCVD. This study showed that the samples with highest hole concentration display a spectrum with the DAP band peaking at 3.26-3.27 eV together with the corresponding phonon replicas and that the YL band was suppressed<sup>20</sup>. Thus, our criterium for assessing the effective Mg doping is the same as that proposed in Ref.20.

Annealing Mg-doped GaN achieves p-type doping activation by removing the passivation induced by H, which tends to form inactive complexes during growth by MOCVD<sup>15</sup>. The CL spectra of semipolar and non polar faces for the three annealed samples are shown in Figs. 12 c and d. It can be seen that the DAP emission in all samples is enhanced after annealing with the concomitant reduction of the NBE and YL band emissions, which is a consequence of the Mg acceptor activation. In Fig. 13 the DAP bands in sample A, non-polar face, before and after annealing are compared. As it can be seen in this figure, the DAP band after annealing presents a peak emission at 3.26-3.27 eV and a pristine series of bands separated each other by 92 meV intervals (energy of the LO phonon), which correspond to the LO phonon replicas. These replicas are not observed in the as-grown sample, nor in the samples grown with higher Mg/Ga flow, even after annealing. The absence of clear phonon replica series in these samples suggests the existence of different transitions and/or potential fluctuations (see the spectrum c in Fig. 13). It has been recently claimed that the DAP band appears shifted to the red in compensated Mg-doped GaN layers<sup>20</sup>. As explained above, the changes in the shape of the DAP multiline band points out to the existence of disorder and compensating defects as a consequence of the excess of Mg doping<sup>8,9,15,29</sup>. This issue is of the highest relevance since it has been reported that self-compensation reduces the hole density for Mg concentrations above a top limit ( $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) and yields a maximum free hole concentration of about  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ <sup>30</sup>. Among the GaN nanorods doped with different Mg fluxes used in this study, our CL measurements show that the annealed nanorods having a Mg/Ga flux ratio of 1.4 are those which more clearly display a DAP band emission peaking at around 3.26-3.27 eV with its corresponding phonon replica up to three or four order. Anyway, further research is required in order to establish a precise correlation between the structure of the DAP transitions and the activation of holes in Mg doped GaN, which will be a very useful tool for studying the Mg-doping effectiveness for reduced dimension structures.

The dependence of the relative intensities of the DAP and YL bands, normalized to the total emission, as a function of the Mg/Ga flow ratio, for both non-polar and semipolar faces before and after annealing, is shown in Fig. 14. One observes anticorrelation between DAP and YL bands, before and after annealing for both m- and p-faces. Besides, the intensity of the DAP emission is enhanced after annealing, while the YL is decreased. This behaviour as well as the changes that occur in the structure of the DAP band discussed above, suggest that the activation is not merely due to the removing of passivating H in the Mg-H bonds, but it is also a consequence of the redistribution of Mg and other defects, which makes the choice

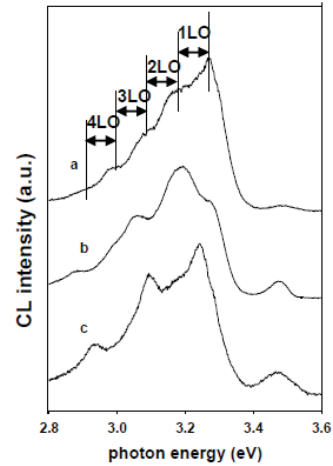


Fig.13. a) DAP spectrum in sample A (m-face) and after annealing, b) DAP spectrum of samples A (m-face) before annealing, c) sample B (m-face) after annealing

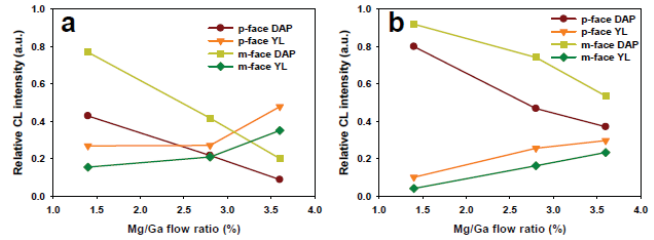


Fig.14. Relative intensities (normalized to the total emission) of the DAP and YL bands in semipolar and non-polar faces as a function of the Mg/Ga flow ratio, before (a) and after annealing (b)

of the annealing conditions a critical issue. Regarding the dependence of the DAP band intensity on the Mg flow, it can be seen in this figure that, for both m- and p-faces, the maximum intensity of the DAP band is obtained in the samples with a Mg/Ga flow of 1.4 after annealing. Concurrently, these samples also show the lowest intensity of the YL band. The comparison between the intensities arising from the m- and p-faces is not straightforward since the p-doped pyramidal faces are narrower than the p-doped prismatic faces. Anyway, it can be clearly deduced from these graphs that, for the Mg-doped GaN nanorods analysed in this work, the role of the Mg flux and the annealing process is clearly dominant over the orientation of the doped face.

Spectral images have been acquired for individual nanorods. The spectral images, including the intensity distribution of the DAP and the YL bands normalized to the total CL emission for samples A and B, after annealing, are shown in Figs. 15 and 16 respectively. Moreover, the CL local spectra acquired in the apex, the bright belt, the m/p edge and the spectrum taken at the non-polar face can be observed in these figures.



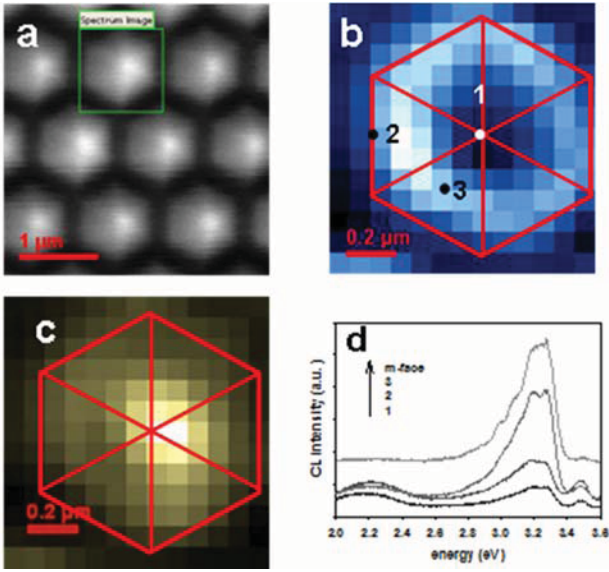


Fig.15. CL profiles of the three emissions (normalized to the total CL emission) along the nanorod axis, sample A annealed. The bar corresponds to 200 nm.

In the different points probed in sample A, one observes the spectral features discussed above in relation to the DAP transitions. The non-polar face presents the spectrum with a maximum at 3.26-3.27 eV and the subsequent phonon replicas, while the semipolar face presents a slightly different DAP shape accounting for a different transition probability between donor and acceptors levels involved in the DAP transitions (see Fig. 15d). On the other hand, the DAP emission decreases substantially in the m/p edge (spectrum #2 in Fig 15 d) and in the apex (spectrum #1 in Fig 15 d) and its shape differs from those observed in the non-polar and semipolar regions.

In sample B, a different emission distribution is found. The dark m/p edge is well defined and broadened with respect to sample A, in full agreement with the results shown in Figs. 5-7. By comparing Figs. 15b and 16b, it can be seen that the bright belt in the semipolar faces around the tip is narrowed with respect to the one observed in sample A, and it is due to the different DAP emission distribution in the two samples, involving different recombination paths<sup>31</sup>. The local spectra exhibit differences with respect to sample A, which points to the influence of the amount of Mg in the formation of defects that modify the structure of the DAP band.

#### IV. SUMMARY

The efficient p-type doping of GaN nanorods requires the control of the Mg flow and post growth annealing. We have studied the CL emission properties of Mg-doped GaN nanorods grown with different Mg/Ga flow ratios. The intensity of the DAP transitions associated with Mg acceptors is enhanced at the lower Mg flows used. When the Mg flow is increased, the

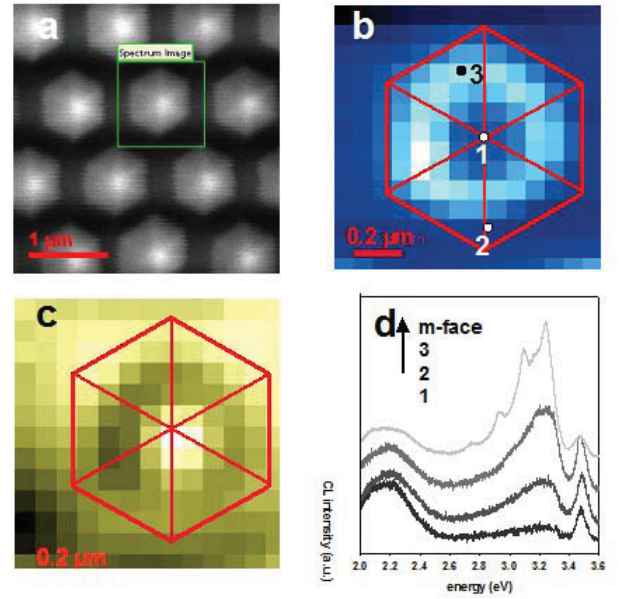


Fig.16. a) SEM image of the annealed sample B, b) DAP emission image of the nanorod framed in a), c) YL emission image, d) local spectra obtained in the positions indicated in b) and the spectrum recorded in the m-face.

CL spectra display a multiline DAP band which cannot be associated with a well-defined donor-acceptor pair transition.

The spectra of semipolar and non-polar faces present different DAP signatures, which indicates the existence of different DAP transitions. An increase of the Mg/Ga flow ratio results in a lower intensity of the DAP band and an enhancement of the YL band. The annealing process allows one to increase the intensity of the DAP emission and to reduce that of the YL band at both the semipolar and non-polar faces. So, the observation of a well-structured DAP band with their corresponding phonon replicas peaking at the energy characteristic of the DAP transition for Mg-doped GaN, together with the maximum DAP /YL intensity ratio in annealed nanorods with 1.4 Mg/Ga flux ratio suggests that these are the most suitable growth and post-growth conditions regarding the efficiency of the studied nanorods. From the CL spectra one can conclude that non-polar faces are suitable for efficient p-doping with Mg, under controlled growth conditions and activation treatments but the influence of the m- or p-face orientation is much lower than that of the Mg fluxes and the annealing processes.

Even at the highest Mg/Ga flow ratios, we have not observed the blue band associated with heavily Mg-doped GaN, nor at the non-polar neither at the semipolar faces analysed, which suggest that no deep donors have been formed in the studied nanorods. Further studies are required to establish an unambiguous relation between the DAP band structure and the activation of Mg acceptors thus allowing one to establish the specific growth and annealing conditions for optimizing the Mg activation in non-polar and semipolar faces of the GaN nanorods.

## V. REFERENCES

1. T. Wang, D. Nakagawa M. Lachab, T. Sugahara, S. Sakai; *Appl. Phys. Lett.* 100, 261103 (2012)
2. S. Li, A. Waag; *J. Appl. Phys.* 111, 071101 (2012)
3. R. Koester, J.S. Hwang, JS, D. Salomon, X. Chen, C. Bougero, J.P. Barnes, S. Dang Dle S, L. Rigutti, A.de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand and J. Eymery; *Nano Lett.* 11, 4839 (2011)
4. C.H. Liao, W.M. Chang, Y.F. Yao, H.T. Chen, C.Y. Su, C.Y. Chen, C. Hsieh, H.S. Chen, C.G. Tu, Y.W. Kiang, C. C. Yang, T.C. Hsu; *J. Appl. Phys.* 113, 054315 (2013)
5. J.R. Riley, S. Padalkar Q. Li P. Lu D. D. Koleske, J. J. Wierer G. T. Wang, L. J. Lauhon; *Nano Lett.* 13, 4317 (2013)
6. M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J.A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis and H. A. Atwater; *Nature Materials* 9, 239 (2010)
7. U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, M. Maier; *Phys. Rev. B* 62, 10867 (2000)
8. B. Monemar, P.P. Paskov, G.Pozina, C. Hemmingsson, J.P. Bergman, T. Kawashima, H. Amano, I.Akasaki; T. Paskova, S. Figge, D. Hommel, A. Usui; *Phys. Rev. Lett.* 102, 235501 (2009)
9. L. Eckey, U. von Gfug, J. Holst, A. Hoffmann, A. Kaschner, H. Siegle, C. Thomsen, B. Schineller, K. Heime, M. Heuken, O. Schön R. Beccard; *J. Appl. Phys.* 84, 5828 (1998)
10. S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, S. P. DenBaars; *J. Cryst. Growth* 311, 3817 (2009)
11. K. Kanaya, S.Okayama; *J. Phys. D* 5, 43 (1972)
12. H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L2112 (1989).
13. T.W. Yeh, Y.T. Lin, B.Ahn, L.S.Stewart, P.D. Dapkus, S.R.Nutt; *Appl. Phys. Lett.* 100, 33119 (2012)
14. B. Beaumont, S. Haffouz, P. Gibart; *Appl. Phys. Lett.* 72, 921 (1998)
15. M. Reschikov, H. Morkoc; *J. Appl. Phys.* 97, 061301 (2005)
16. G. Callsen, M.R. Wagner, T.Kure, J.S. Reparaz, M.Bügler, J.Brunnmeier, C.Nenstiel, A.Hoffmann, M. Hoffmann, J. Tweedie, Z.Bryan, S.Aygun, R. Kirste, R. Collazo, Z.Zitar; *Phys. Rev. B* 86, 075207 (2012)
17. M. Reshchikov, J.Xie, L.He, X.Gu, Y.T. Moon, Y.Fu, H. Morkoc; *Phys. St. Sol. c* 2, 2761 (2005)
18. J. Moxom, J. Xu, R. Suzuki, T. Ohdaira, G. Brandes, J. S. Flynn; *J. Appl. Phys.* 92, 1898 (2002)
19. J.A. Freitas, B.N. Feigelson, T.J. Anderson; *Appl. Phys. Express* 6, 111001 (2013); 20. Y.P. Sui, G.H. Yu; *Chin. Lett.* 28, 067807 (2011)
21. F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J.Arbiol, S. Estrade, F. Peiró, J.R. Morante, M. Eickhoff; *JAP* 104, 034309 (2008)
22. S. Khromov, C.G. Hemmingsson, H. Amano, B. Monemar, L. Hultman, G. Pozina; *Phys. Rev. B* 84, 075324 (2011)
23. T. Remmele, M. Albrecht, K. Irmscher, R. Fornari, M. Straßburg; *Appl. Phys. Lett.* 99, 141913 (2011)
24. F.A. Reboredo, S.T. Pantelides; *Phys. Rev. Lett.* 82, 1887 (1999)
25. G. Pozina, P.P. Paskov, J.P. Bergman, C. Hemmingsson, L. Hultman, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki, A.Usui; *Appl. Phys. Lett.* 91, 221901 (2007)
26. B. Monemar; *Proc. SPIE* 7939, 7939-07 (2011)
27. J.K. Sheu, Y.K. Su, G.C. Chi, B.J. Pong, C.Y. Chen, C.N. Huang, W.C. Chen; *J. Appl. Phys.* 84, 4590 (1998);
28. M.W. Bayer, M.S. Brandt, O. Ambacher, M. Stutzmann, E.R. Glaser, R.L. Henry, A.E Wickenden, D.D. Koleske, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski; *Phys. Rev. B* 16, 125203 (2001)
29. S. Khromov, B. Monemar, V. Avrutin, X. Li, H. Morkoc, L. Hultman, G. Pozina; *Appl. Phys. Lett.* 100, 172108 (2012)
30. D. Iida, K. Tamura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki; *J. Cryst. Growth* 312, 3131 (2010).
31. A.M. Fischer, S. Srinivasan, F.A. Ponce, B. Monemar, F. Bertram, J. Christen; *Appl. Phys. Lett.* 93, 151901 (2008)



# *Capítulo 5*

*Caracterización espectral:  
estructuras fotónicas*





## 5.1 Interés de las estructuras fotónicas

La ley empírica de Moore, formulada en 1965, postula que aproximadamente cada 18 meses se duplicaría el número de transistores en un circuito integrado, debido a la cada vez mayor escala de integración<sup>1</sup>. Sin embargo, en 2007 el propio Moore (cofundador de Intel) determinó una fecha de caducidad de esta ley, asegurando que dejaría de cumplirse en un plazo comprendido entre 10 y 15 años. Aunque sigue existiendo debate sobre las limitaciones de este supuesto, basándose en que los límites de esta ley dependen precisamente de los límites de la microelectrónica, la velocidad de la luz y la naturaleza atómica de la materia, se está comprobando que la tecnología utilizada para fabricar circuitos integrados está llegando a su límite físico. Resulta ya muy difícil aumentar la densidad de componentes miniaturizando los circuitos, limitándose así la posibilidad de incrementar la velocidad de los procesadores. Para conseguir incrementar aún más la velocidad de los mismos, existe la posibilidad de incrementar la frecuencia de trabajo, usando fotones en lugar de electrones. Con esta base, muchos investigadores están desarrollando tecnologías alternativas a los dispositivos micro-electrónicos, en particular mediante el uso de estructuras fotónicas.

El campo de la fotónica se dedica al uso de la luz para la realización de funciones que tradicionalmente caían en el dominio de la electrónica, tales como las telecomunicaciones, procesamiento de información, etc. En muchas ocasiones la electrónica y la fotónica están solapadas, como es el caso de la óptica integrada o más concretamente, la fotónica integrada, cuya idea es insertar en el mismo sustrato elementos activos (LEDs o láseres) con elementos pasivos (guías de onda, filtros, conmutadores, cristales fotónicos, etc.).

El campo de la fotónica comienza en la década de 1960 con la invención del láser, a lo que sigue la invención del diodo láser, de las fibras ópticas para transmitir información, de amplificadores basados en fibras dopadas con Erblio, etc. Estos avances constituyeron la revolución en las telecomunicaciones del pasado siglo XX y han permitido generar la infraestructura necesaria para Internet. Las aplicaciones de la fotónica incluyen campos muy diversos, tales como la generación y detección de luz, telecomunicaciones, procesamiento de información, etc., aplicaciones que pueden agruparse en elementos activos y pasivos. En el campo de los elementos activos para generación de luz se encuentran los LEDs y los diodos láser, fuentes de luz mucho más sofisticadas y

eficientes que los métodos de iluminación tradicionales (lámparas incandescentes de distintos tipos). Dentro del campo de los elementos pasivos se encuentran los destinados a la transmisión de datos, haciendo uso de medios transparentes a la luz tales como fibras de vidrio, o de guías de onda fabricadas cambiando el índice de refracción de dos materiales, etc. Otros elementos pasivos son los amplificadores utilizados en comunicaciones ópticas (como los amplificadores de fibra dopada con Er), detectores, moduladores, etc. Un campo emergente de especial interés dentro de la fotónica es el de los cristales fotónicos, fig. 5.1, formados por regiones con baja y alta constante dieléctrica, repetidas regularmente en el espacio, donde los fotones se pueden propagar o no dependiendo de su frecuencia, y que tienen multitud de aplicaciones como los reflectores de Bragg en los láseres (*Vertical-Cavity Surface-Emitting laser*, VCSEL)<sup>2</sup>, recubrimientos en LEDs para mejorar la eficiencia de extracción de la luz<sup>3</sup>, memorias ópticas<sup>4</sup>, conmutadores ópticos, fibras ópticas, desarrollo de células solares de alta eficiencia, etc.<sup>5,6,7</sup>.

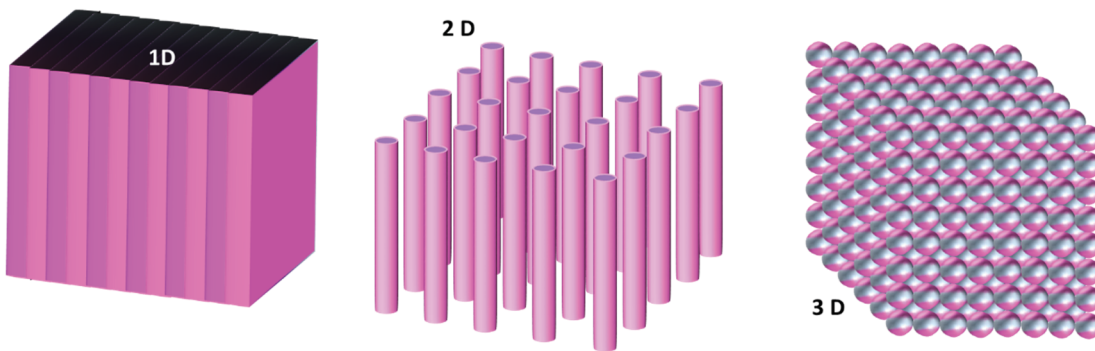


Figura 5. 1. Ejemplos de estructuras de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones.

Muchos de los dispositivos fotónicos están fabricados con materiales semiconductores. En muchas ocasiones el diseño de estructuras fotónicas requiere de dimensiones micro y nanométricas, fig. 5.2, siendo necesario en esos casos la realización de motivos mediante procesos de grabado o ataque, húmedo o seco, que introducen daño en las estructuras formadas y que influyen directamente en el rendimiento del dispositivo final. En este capítulo se muestran los análisis de CL llevados a cabo sobre dos tipos de estructuras fotónicas de gran interés, observando tales efectos: i) guías de onda de Fosforo de Indio (InP) para el confinamiento de la luz, fabricadas mediante un proceso de ataque seco; ii) cristales de Arseniuro de Galio (GaAs) con cuasi-ajuste de fase (*Quasi-Phase-*

*Matching*, QPM) para la generación del segundo armónico, fabricados mediante procesos de grabado y crecimiento epitaxial selectivo (SAG)<sup>8</sup>.

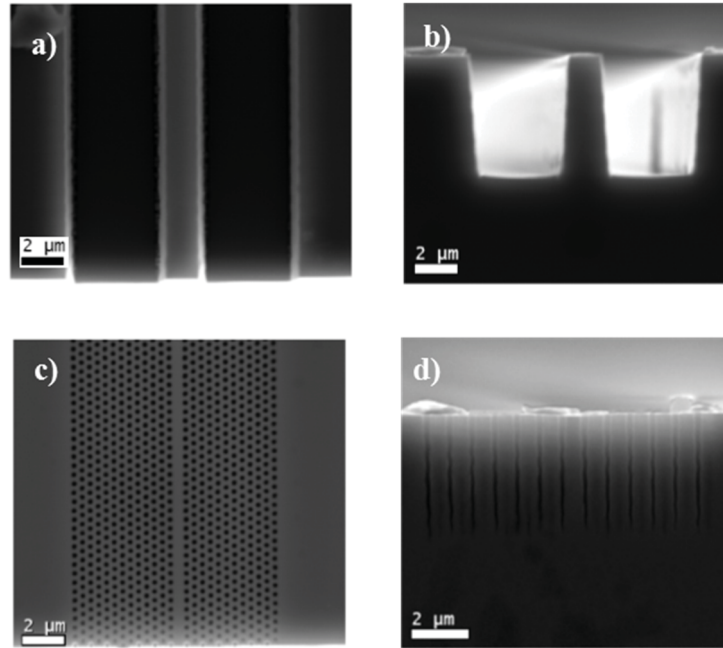


Figura 5. 2 Imágenes SEM de estructuras fotónicas fabricadas haciendo uso de técnicas de grabado: guías de onda a) vista superior y b) vista transversal; cristal fotónico c) vista superior y d) vista transversal.

Dentro de una aproximación *top/down*, el grabado seco es una herramienta indispensable para la definición de motivos que permitan diseñar estructuras fotónicas de dimensiones micro y nanométricas. Actualmente, uno de los procesos más prometedores para realizar este tipo de estructuras es el grabado iónico reactivo, alcanzando resoluciones muy elevadas<sup>9</sup>. Sin embargo, muchas veces no se analiza con detalle el daño que este tipo de procesos causa en los semiconductores, en especial en lo que a sus propiedades electro-ópticas se refiere. En este capítulo se presenta un estudio del efecto que el grabado seco tiene sobre las guías de onda fabricadas en InP, fig. 5.3a, cuyo funcionamiento se basa en el confinamiento de la luz, efecto que se logra mediante el uso de medios con índice de refracción superior a su entorno. El medio con índice de refracción mayor (guía) se encuentra rodeado de un medio con índice de refracción menor (aire), quedando confinada la luz en la guía debido a la reflexión total interna. El grabado seco realizado en estas estructuras da lugar a la aparición de algunos defectos en las guías,

lo que repercute de forma negativa en la eficiencia final de las mismas, debido a pérdidas ópticas por absorción, retrodispersión de la luz por defectos como dislocaciones, índices de refracción parásitos, etc.

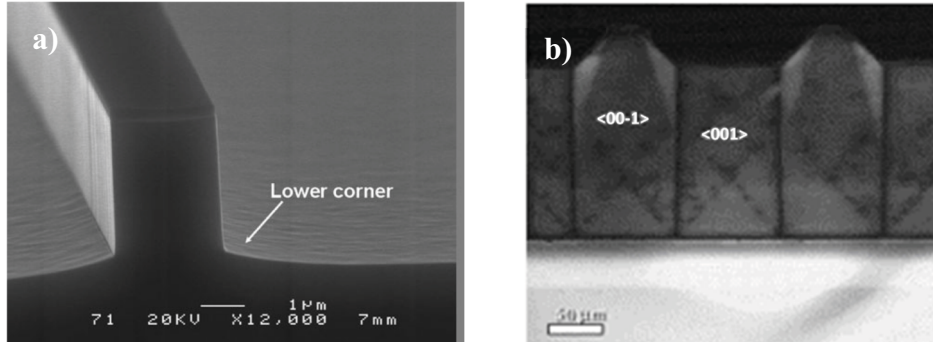


Figura 5.3 a) Imágenes SEM de guías de onda de InP obtenidas por ataque seco y b) cristales de GaAs con QPM.

En este capítulo se ha hecho también un estudio detallado mediante CL de estructuras fotónicas de GaAs, concretamente en cristales de GaAs con un patrón de orientación (*Orientation Patterned*, OP) para óptica no lineal, conteniendo una estructura con una inversión periódica de la susceptibilidad óptica no lineal. Aprovechando la estructura polar del GaAs, la susceptibilidad óptica puede ser modulada invirtiendo periódicamente la orientación cristalina, fig. 5.3b. Este tipo de estructuras OP-GaAs son muy interesantes para óptica no lineal, en concreto permiten una generación muy eficiente del segundo armónico, usándose para la conversión de frecuencias, lo que permite fabricar por ejemplo fuentes de luz coherentes en el IR medio<sup>10,11</sup>. El uso del GaAs se debe a sus excelentes propiedades no lineales<sup>12</sup>, que permiten conseguir una modulación espacial de la no linealidad óptica mediante el quasi ajuste de fase (QPM). En este tipo de estructuras es crucial garantizar la periodicidad de los dominios y su espesor, evitando además la presencia de defectos puntuales y extensos, ya que todos estos factores influirán en gran medida en la eficiencia de conversión de la señal de los cristales OP-GaAs, limitada por las pérdidas en la propagación óptica.

La obtención de ambas estructuras fotónicas requiere de un control preciso del proceso de fabricación, tratando de minimizar en ambos casos las pérdidas ópticas. Por ello es crucial un análisis local detallado de las propiedades ópticas y morfológicas de las

estructuras crecidas, que permita identificar la presencia de defectos y el origen de los mismos. En este sentido, y como se detalló en el capítulo 2, resultan especialmente interesantes las imágenes espectrales de CL, ya que permiten realizar un análisis de la homogeneidad local, y de la formación de defectos, de las diferentes estructuras estudiadas.

## 5.2 Estructuras fotónicas de InP y GaAs

La de fabricación de circuitos y componentes fotónicos integrados depende en gran medida de la posibilidad de contar con sustratos adecuados que permitan la integración necesaria de elementos activos y pasivos. Aunque existe un abanico muy amplio de materiales sobre los que se puede hacer litografía para el diseño de guías de onda, solo algunos de ellos muestran las características apropiadas para el desarrollo de circuitos fotónicos integrados, tales como el niobato de litio, sílice sobre silicio o los semiconductores III-V<sup>13</sup>.

Hoy por hoy los semiconductores III-V, principalmente el GaAs y el InP, son los sustratos más utilizados para fotónica integrada. La importancia de estos semiconductores radica en que ofrecen la posibilidad de integración monolítica de todos los componentes ópticos (fuente de luz, guías de luz, sensores y electrónica) en el mismo sustrato, permitiendo un nivel de integración muy elevado. La tecnología de estos semiconductores está bien establecida, así como el diseño de guías de onda, por ejemplo modificando la composición de Al en el caso de GaAs y de As o Ga en el caso del InP. En concreto, las aleaciones de semiconductores III-V (AlGaAs, InGaAs e InGaAsP) son la base de los dispositivos fotónicos utilizados en sistemas de comunicación óptica, debido a sus rangos espectrales, que van de  $\sim 800$  a  $900$  nm en el caso del AlGaAs y de  $\sim 1100$  a  $1550$  nm en el caso del sistema InGaAsP. Además de poseer un rango espectral adecuado, ambos sistemas se caracterizan por poseer una alta velocidad electrónica, mayor incluso que la del Si, lo que los hace muy atractivos para aplicaciones de alta frecuencia, en el rango de GHz y THz en óptica integrada<sup>14</sup>. Por otra parte, el GaAs es un material muy interesante para óptica no lineal, en concreto para la generación del segundo armónico.



### 5.2.1. Guías de onda de InP

El InP es un semiconductor muy interesante para la optoelectrónica y la fotónica. Entre sus ventajas, la posibilidad de integrar elementos activos y pasivos en el mismo sustrato es decisiva para el posterior desarrollo de circuitos optoelectrónicos integrados. Debido a su relativamente elevado índice de refracción (3.1) las zonas curvas de las guías de onda pueden hacerse más pequeñas y marcadas, permitiendo que los dispositivos sean más pequeños y compactos. Adicionalmente, el gap del InP, de  $\sim 1.34$  eV, es muy cercano al de la luz usada en comunicaciones ópticas, por lo que los efectos electro-ópticos son más pronunciados y se pueden conseguir en menores distancias y con menores voltajes de excitación. El sistema InGaAsP, con valores del gap entre  $\sim 1100$  y  $1550$  nm, es la base de los sistemas de comunicación óptica centrados en la tercera ventana<sup>14</sup>, con pérdidas de propagación muy bajas, siendo el InP el sustrato más idóneo para estas estructuras.

Las guías de onda están diseñadas para confinar la energía electromagnética en una región del espacio estrecha y guiarla a través de un canal, fig. 5.4a. Por ejemplo, se pueden fabricar guías de ondas de InGaAsP mediante el control del índice de refracción con una elección adecuada de la composición, por ejemplo utilizando un sustrato de InP, una pequeña capa de InGaAsP y una capa de revestimiento de InP, fig. 5.4b. Los índices de refracción a la longitud de onda de  $1.55 \mu\text{m}$  son 3.36 y 3.17 para el InGaAsP y el InP, respectivamente. Así,  $n_{\text{InGaAsP}} > n_{\text{InP}} > n_{\text{aire}}$ , por lo que la capa de InGaAsP es la que posee mayor índice de refracción y la luz queda confinada transversalmente y lateralmente en dicha capa.

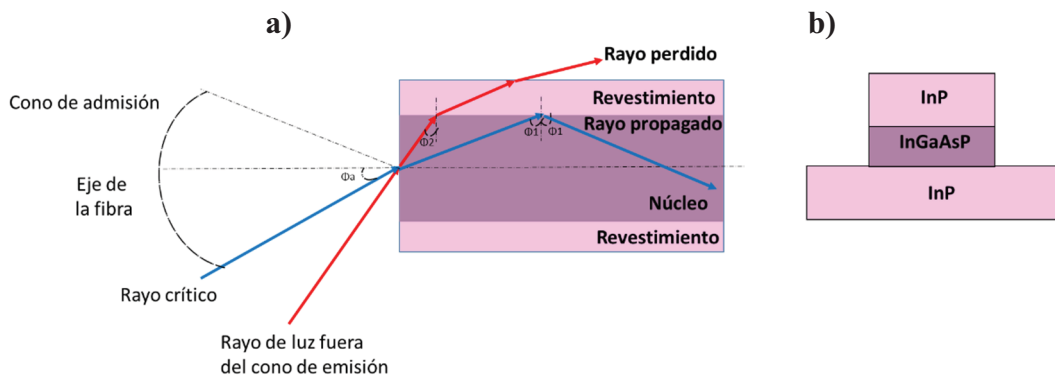


Figura 5.4 a) Propagación de la luz en una guía de onda; b) ejemplo de guía de onda plana semiconductor InP/InGaAsP/InP.

Las guías de onda de InP estudiadas en este capítulo son dispositivos pasivos que permiten conducir la luz. Requieren de paredes lisas y verticales, para minimizar las pérdidas ópticas. Se suelen utilizar ataques húmedos ó secos para alcanzar la profundidad deseada, siendo estos últimos los que más popularidad han ganado en los últimos años debido a su reproducibilidad y a los perfiles de forma abruptos que se pueden conseguir, con grandes relaciones de aspecto<sup>15,16</sup>. Las técnicas de grabado iónico, en particular, son especialmente interesantes ya que presentan una elevada selectividad y reproducibilidad para la transferencia de los motivos geométricos de la máscara al sustrato, garantizando perfiles verticales muy abruptos. En particular, la técnica de grabado seco por plasma acoplado inductivamente (*Inductively Coupled Plasma, ICP*) permite altas velocidades de grabado, siendo muy adecuada para la fabricación de guías de ondas, cristales fotónicos y otras estructuras fotónicas semiconductoras, que demandan altas tasas de ataque.

### 5.2.2. Cristales OP-GaAs: óptica no lineal

El GaAs es un semiconductor de la familia III-V ampliamente utilizado para la fabricación de estructuras fotónicas. En particular el GaAs es muy prometedor debido a sus propiedades no lineales, con una alta susceptibilidad eléctrica de segundo orden ( $\chi_2 = 1.7 \cdot 10^{-10}$  m/V). Además, es transparente en una amplia gama de longitudes de onda (0.9–17  $\mu\text{m}$ ) y posee excelentes propiedades térmicas<sup>17</sup>.

La óptica no lineal describe el comportamiento de la luz en medios en los cuales la polarización responde de forma no lineal al campo eléctrico (E) de la luz. La respuesta no lineal de un material se mide mediante los términos de segundo, tercer, etc., orden de la susceptibilidad eléctrica, que relacionan la polarización eléctrica  $\chi_n$  inducida en el material por un campo eléctrico y la potencia de orden n de dicho campo eléctrico:

$$P = [\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots] \quad (5.1)$$

Cuando una onda electromagnética se propaga a través de un medio no lineal se generan ondas de frecuencias diferentes a la de la onda incidente, con la posibilidad de generar pulsos coherentes mediante la interacción de dos señales de frecuencia distinta. Un caso de especial interés es el de la generación del segundo armónico, donde una onda de bombeo incidente de frecuencia  $\nu$  genera otra de frecuencia  $2\nu$ . Para que todas las

ondas del segundo armónico generadas a lo largo de un medio homogéneo estén en fase se debe cumplir que:

$$k_{2\nu} = 2k_{\nu} \quad (5.2)$$

donde  $k_{\nu}$  y  $k_{2\nu}$  son los vectores de onda de los haces de bombeo y del segundo armónico, respectivamente. Cuando se cumple esta ecuación se dice que se tiene la condición de ajuste de fase. Si los haces son colineales, utilizando el hecho de que:

$$|k| = \frac{\nu n(\nu)}{c} \quad (5.3)$$

donde  $n(\nu)$  es el índice de refracción a la frecuencia  $\nu$  y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, entonces se tiene que:

$$n(2\nu) = n(\nu) \quad (5.4)$$

De no cumplirse la ecuación anterior, las ondas generadas en diferentes partes del medio no estarán en fase entre sí, por lo que la interferencia no será en general constructiva.

Para conseguir el ajuste de fase se puede utilizar la propiedad de birrefringencia de algunos materiales, consistente en la capacidad de los mismos de desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí, como si el material tuviera dos índices de refracción distintos. Un ejemplo son los cristales uniaxiales que tienen dos índices de refracción distintos, uno ordinario y otro extraordinario, cuyos valores dependen de la dirección de propagación de los haces con respecto a los ejes cristalinos del medio. Mediante una orientación adecuada de cristales birrefringentes es posible anular el desfase entre las ondas de frecuencia  $\nu$  y  $2\nu$ , obteniendo un ajuste de fase completo. En concreto, escogiendo adecuadamente la dirección de propagación de los haces a través de un cristal uniaxial birrefringente es posible tener un índice ordinario a la frecuencia  $\nu$  igual al índice extraordinario a la frecuencia  $2\nu$ , logrando el ajuste de fases. Cabe destacar que aun utilizando materiales anisótropos, el rango de frecuencias en el que se puede conseguir el ajuste de fase no es muy grande, por lo que si se quiere cubrir un rango amplio de longitudes de onda es necesario utilizar diferentes materiales.

En el caso concreto del GaAs, se trata de un medio isótropo no birrefringente, por lo que se produce dispersión cromática del índice de refracción y es imposible que se

cumpla la ecuación 5.2. Para este tipo de materiales es necesario recurrir a técnicas de inversión periódica de la susceptibilidad de segundo orden. Esto da lugar a un fenómeno conocido como QPM, fig. 5.5, caracterizado porque la diferencia de los índices de la señal de bombeo y del segundo armónico, sin ser nula, es igual a  $2\pi m\lambda_0/\Lambda$ , donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la señal de bombeo,  $m$  es un número entero y  $\Lambda$  el periodo espacial de inversión de la susceptibilidad de segundo orden<sup>8,18</sup>.

La eficiencia de generación del segundo armónico en este proceso, para una estructura de longitud  $L$ , viene dada por la expresión:

$$\eta = \frac{8\omega^2 \chi_2^2 L^2}{n_{2\omega} n_\omega^2 \epsilon_0 c^3 \pi A_{eff}} \cdot \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} \cdot P_\omega \quad (5.5)$$

siendo  $\omega$  la frecuencia de bombeo ( $\omega=2\pi\nu$ ),  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío,  $A_{eff}$  el área y  $P_\omega$  la potencia de la señal de bombeo y:

$$\Delta k = \frac{2\pi m}{\Lambda} \quad (5.6)$$

verificándose que  $\Lambda=2mL_c$ , donde  $L_c$  es la longitud de máxima conversión, llamada también de coherencia. El cumplimiento de dicho par de ecuaciones implica la introducción abrupta de un desfase de  $\pi$  radianes cada vez que la señal asociada al segundo armónico avanza una longitud igual a  $\Lambda/2= mL_c$ .

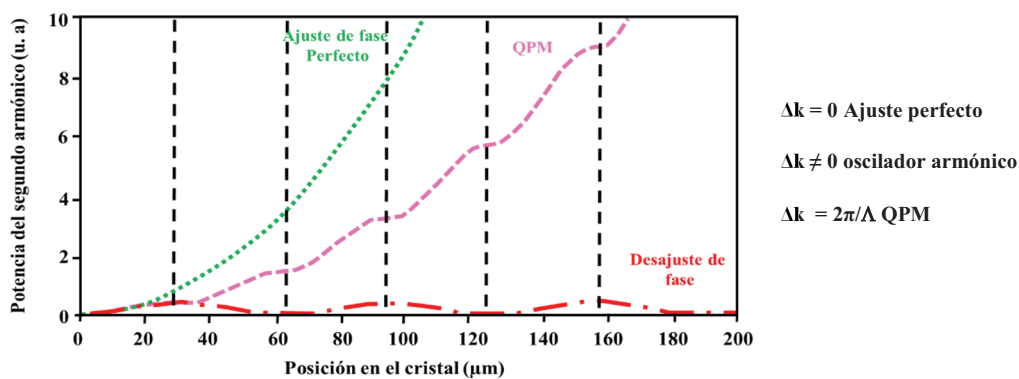


Figura 5.5 Esquema de la potencia del segundo armónico, en función de la penetración en un cristal, para diferentes casos: ajuste de fase, cuasi ajuste de fase o desajuste de fase.

En el caso de materiales polares, como el GaAs, la inversión de la susceptibilidad de segundo orden se puede conseguir invirtiendo periódicamente ( $\Lambda$ ) una determinada

dirección cristalográfica. Las muestras analizadas en este capítulo consisten en una estructura fotónica de GaAs con una disposición alterna de dominios (*Anti-Phase Domains*, APDs), regiones en las que la polaridad del cristal se ha invertido con respecto a la matriz de forma que se invierte la susceptibilidad eléctrica de un dominio con respecto al otro, formando estructuras OP-GaAs, fig. 5.6a.

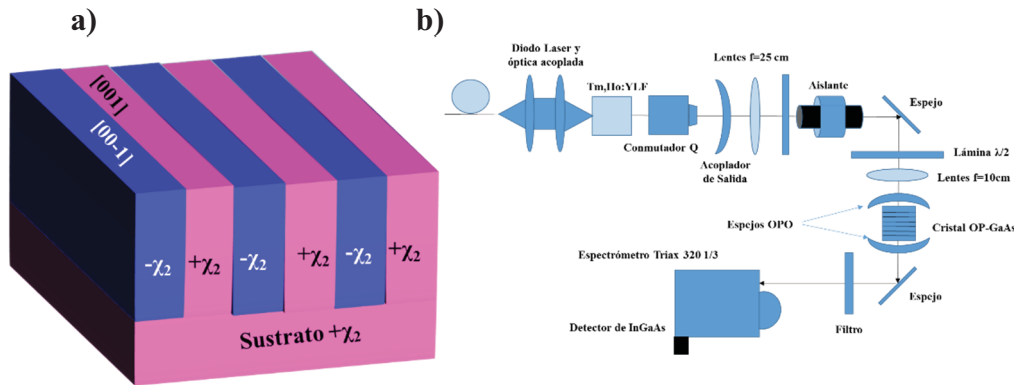


Figura 5.6 a) Estructura OP-GaAs formada por dominios cristalinos  $[00-1]$  y  $[001]$  alternos, lo que supone un cambio periódico del signo de  $\chi_2$ ; b) ejemplo de láser sintonizable construido insertando una estructura OP-GaAs en un OPO.

Las excelentes propiedades no lineales del GaAs y la posibilidad de fabricar cristales OP-GaAs permite la generación eficiente del segundo armónico, con interesantes aplicaciones, por ejemplo, para el diseño de fuentes de luz con frecuencias en el rango del infrarrojo y terahertz (THz), con aplicaciones para espectroscopía de infrarrojos, sensores de gas remoto o producción de imágenes de THz. Por ejemplo, los cristales OP-GaAs se pueden insertar en un oscilador óptico paramétrico (OPO) generando fuentes láser sintonizables con longitudes de onda que van desde  $2\ \mu\text{m}$  hasta el rango de THz, fig. 5.6b. La longitud de onda de la señal de salida se determina por la elección de la longitud de onda del láser de bombeo y el periodo de la estructura OP-GaAs. Para adaptar el haz del láser de bombeo y el haz de la señal, el cristal OP-GaAs debe tener un espesor mayor de  $500\ \mu\text{m}$ , por lo que se requiere una velocidad elevada de crecimiento de la estructura OP-GaAs. Para lograr una alta eficiencia de conversión y mantener la eficiencia de la interacción no lineal se deben fabricar cristales de alta calidad, conservando el periodo de la estructura a lo largo de todo el cristal. También se necesita un control de la presencia

de defectos con características electro-ópticas, así como de defectos puntuales y extendidos, que influyen negativamente sobre la conversión a través de un incremento de las pérdidas ópticas.

### **5.3 Estructuras fotónicas analizadas**

#### **5.3.1 Diseño de guías de onda de InP mediante grabado ICP**

Los procesos de grabado químico son típicos en la industria microelectrónica, así como para realizar estructuras fotónicas en circuitos ópticos integrados. En estos procesos, el material semiconductor se ataca químicamente para eliminar material de un sustrato, permitiendo la definición de motivos geométricos. Este tipo de procesos va siempre acompañado, por lo general, de procesos de litografía, para definir máscaras resistentes al grabado químico. Dentro de los procesos de grabado se distingue entre grabado húmedo, que utiliza disolventes químicos que atacan la muestra, y grabado seco, donde son plasmas de iones creados mediante un campo electromagnético los que atacan la muestra. Los procesos de ataque húmedo presentan ciertas limitaciones respecto al control de las dimensiones de las estructuras a grabar, así como una dependencia de las características del grabado con la orientación cristalográfica del sustrato. Otra desventaja es la gran cantidad de estados superficiales que se generan como resultado de enlaces sueltos. Por el contrario, el grabado seco permite un mejor control de la velocidad de ataque, una alta selectividad y la minimización de daños superficiales, lo que facilita fabricar estructuras de dimensiones reducidas y una transferencia fiel de los patrones litográficos, fig. 5.7. Además, es un proceso limpio, ya que se trabaja en vacío parcial, y permite obtener perfiles anisotrópicos (verticales) sin la dependencia de la orientación del sustrato<sup>19</sup>.



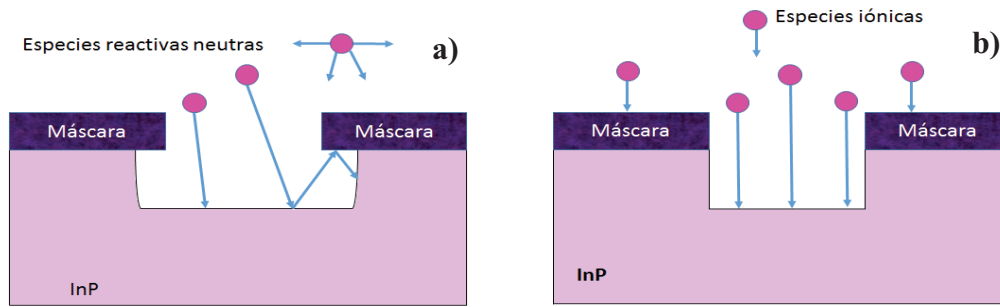


Figura 5.7 a) Grabado químico húmedo (isotrópico); b) grabado seco (anisótropo, con perfiles verticales).

El incremento de la complejidad de los dispositivos optoelectrónicos, unido a la necesidad de realizar estructuras cada vez más pequeñas, ha tenido un gran efecto en la evolución de los procesos de grabado. Las técnicas de grabado seco con plasmas son relativamente nuevas. Están basadas en el uso de un gas cuasi-neutro parcialmente ionizado; plasma, que puede contener electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. Este plasma, generado en condiciones de bajo vacío por un campo electromagnético, se mantiene a través de colisiones entre las partículas, produciendo una cierta distribución de las especies iónicas y neutras<sup>20</sup>. La primera técnica de grabado seco que emergió para la fabricación de dispositivos VLSI (*Very Large Scale Integration*) fue la técnica RIE (*Reactive Ion Etching*). En esta técnica, un haz de iones de alta energía procedente de un plasma reacciona con el material a atacar y lo va eliminando<sup>21</sup>. A partir de los 80 se desarrollaron nuevas técnicas basadas en plasmas, como las técnicas ECR (*Electron Cyclotron Resonance*)<sup>22,23</sup> y la ICP. En esta última técnica el plasma se genera mediante inducción electromagnética utilizando radio frecuencias (RF), lo que permite separar el control de la densidad de iones (potencia ICP) de la energía de iones (potencia de RF). Esto permite una mayor flexibilidad del proceso ya que permite obtener plasmas con densidades muy elevadas y bajas energías de los iones (<100 eV), permitiendo una tasa de ataque químico mayor<sup>24</sup>.

Las técnicas RIE e ICP son básicas en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y componentes fotónicos cuando se desea una elevada relación de aspecto y unas determinadas geometrías. Sin embargo, y aunque el uso del grabado por plasma está muy extendido en la industria micro y optoelectrónica, a diferencia de otras técnicas, como la litografía, la comprensión teórica de los diferentes mecanismos

implicados está lejos de ser completa. De hecho, cuando se emplean sistemas RIE/ICP la tarea más complicada es determinar las condiciones óptimas de grabado, tales como la presión de operación, la composición y flujo del gas o la potencia de RF<sup>25</sup>.

La calidad de las estructuras grabadas por ICP depende de la química de los gases empleados<sup>26</sup>. El proceso más simple para grabar InP es utilizar un plasma de cloro puro<sup>27</sup>. Las máscaras dieléctricas más adecuadas en este caso son SiO<sub>2</sub> y SiN<sub>x</sub><sup>28,29</sup>. El uso de Cl resulta en superficies muy lisas y la selectividad del InP con respecto a la máscara de grabado es por lo general de 20:1. Sin embargo, las velocidades de ataque son generalmente bajas y el grabado de las estructuras tiende a ser menor en la parte inferior de las mismas. Los motivos geométricos se pueden mejorar ligeramente mediante el ajuste de la presión y del flujo de gas, pero es difícil que puedan llegar a ser completamente verticales. Para aumentar la velocidad y mejorar la direccionalidad del proceso de grabado se puede añadir argón a la cámara durante el proceso. El bombardeo de iones de Ar añade energía al proceso de grabado, lo que aumenta la velocidad de ataque y mejora el perfil de grabado. Sin embargo, el Ar también hace que la máscara se degrade más rápidamente. Algunos autores han observado un facetado en los bordes de la máscara así como que un tiempo de grabado largo propicia la aparición de rugosidad extra en las paredes laterales. Por el contrario, añadir H produce una pasivación de la superficie atacada, obteniendo paredes más lisas, de forma que eligiendo una relación adecuada entre Cl y H se pueden obtener resultados óptimos<sup>15</sup>. Sin embargo, este tipo de pasivación da lugar también a una reducción de la velocidad del ataque, por lo que si se desean obtener perfiles profundos es necesario incrementar el espesor de la máscara. En el caso de que se utilice litografía por haz de electrones para obtener patrones de cientos de nm, el espesor está limitado a ~ 400 nm (SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub>). A partir de este espesor no se obtienen patrones con fiabilidad y suficiente resolución, por lo que hay un compromiso a la hora de elegir el espesor de la máscara, entre el tamaño del patrón final y la rugosidad que se desea obtener.

A pesar del uso muy extendido de este tipo de técnicas de grabado, las investigaciones sobre las estructuras fotónicas fabricadas se centran muchas veces en el análisis morfológico, relación de aspecto, rugosidad de las superficies de las paredes, etc., mientras que los posibles cambios inducidos en el material semiconductor, tales como la generación de defectos o aparición de tensiones residuales, no han recibido mucha atención. La alta energía de los iones y de otras partículas energéticas presentes en el

plasma en la técnica ICP pueden dañar las estructuras atacadas<sup>30,31</sup>, especialmente en presencia de máscaras dieléctricas. Estudios previos han demostrado la aparición de tensiones residuales y la influencia del tiempo de ataque y dimensiones de las estructuras fabricadas<sup>32</sup>. Tales efectos pueden tener consecuencias muy perjudiciales para el rendimiento óptico y la estabilidad de los dispositivos a largo plazo. Por ejemplo, la presencia de tensiones residuales puede influir sobre la formación y movilidad de defectos, lo que es crítico en los fenómenos de *intermixing* en pozos cuánticos. También se pueden producir cambios en el índice de refracción del material, con las consiguientes pérdidas ópticas asociadas.

- **Guías de onda de InP fabricadas por ICP analizadas en esta tesis**

Las guías de onda de InP analizadas en este capítulo se han fabricado por ICP en 3-5 Labs (Francia). El proceso completo de grabado de las estructuras analizadas se divide en los siguientes pasos, fig. 5.8:

- Crecimiento de una máscara de SiN<sub>x</sub> sobre el sustrato de InP mediante PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) usando como precursores SiH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, a una temperatura de 250°C. El espesor final de la máscara es de 400 nm.
- Posteriormente se deposita una resina positiva, seguida de un proceso de litografía óptica de contacto para la definición de los patrones en la resina.
- Los patrones se transfieren a la máscara de SiN<sub>x</sub> mediante un primer grabado químico por RIE con una mezcla de gases SF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>.
- Se procede a la eliminación de la resina y los residuos poliméricos mediante un plasma de O<sub>2</sub> generado por microondas.
- Finalmente se graban las estructuras en el semiconductor por ICP, obteniendo las guías de ondas de InP.

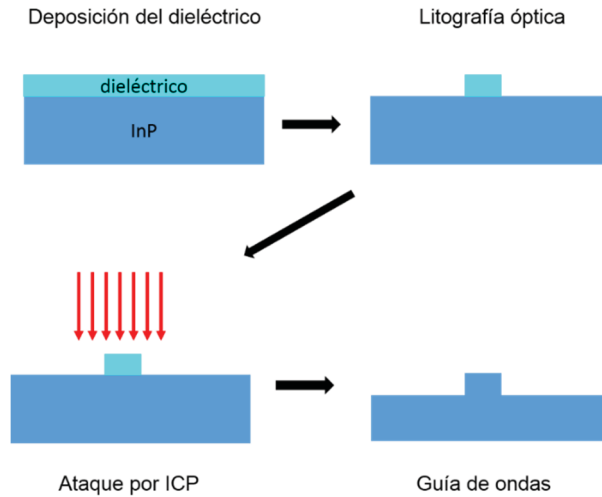


Figura 5.8 Etapas del proceso de grabado por ICP para la obtención de las guías de onda de InP estudiadas en esta tesis.

Para el proceso ICP se ha usado un reactor Adixen 601 E, fig. 5.9. Se utilizan dos fuentes de RF de 13.56 MHz, una para la excitación del plasma (en la parte superior) y otra para el control de la auto-polarización en la muestra. La densidad de corriente en la superficie de la muestra es de  $8 \text{ mA/cm}^2$ , habiéndose usado un valor de auto-polarización del orden de 60 V. En este proceso es posible el control de la temperatura durante el grabado mediante un termopar, habiéndose usado una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . En estas condiciones la tasa de ataque es del orden de  $500 \text{ nm/min}$ , aproximadamente 25 veces mayor que en un proceso RIE.

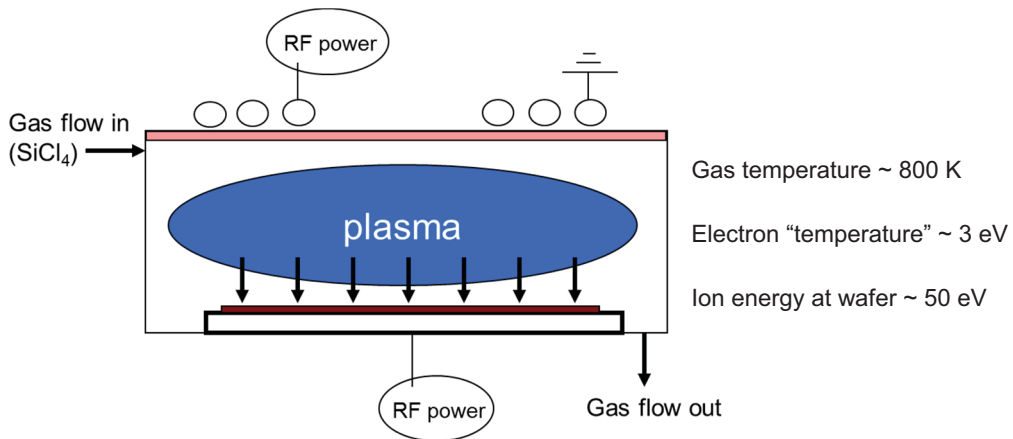


Figura 5.9. Esquema del reactor ICP usado para la obtención de guías de onda de InP analizadas en esta tesis.

La investigación realizada sobre este tipo de guías de ondas de InP es una continuación de estudios previos llevados a cabo en el grupo de investigación. Tales estudios han demostrado la presencia de defectos (NRRCs) en las guías, debido al continuo bombardeo de los iones, y la aparición de tensiones residuales, habiéndose analizado el efecto de la anchura de las guías, tiempo de ataque, influencia del tipo de máscara, etc<sup>32</sup>. Con el objetivo de continuar estos estudios y entender mejor los procesos de generación de defectos durante el proceso ICP, se han analizado aquí guías de onda obtenidas tras el ataque de una heteroestructura conteniendo nueve QWs de InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>, con contenido de As variable, crecidos sobre un sustrato de InP (100) mediante MOCVD, fig. 5.10. Debido al contenido de As variable, cada QW tiene una energía de emisión diferente. El objetivo es hacer un seguimiento de los espectros de emisión de CL de cada QW y ver en qué momento la emisión óptica de los QWs se ve afectada por el ataque, realizando así un seguimiento del proceso de formación de los defectos debidos al grabado ICP. Con la finalidad concreta de entender cómo influyen los diferentes parámetros del proceso ICP se diseñaron guías de diferentes anchuras (entre 1.5 y 20 μm), con diferentes tiempos de grabado (1, 3 y 10 minutos) y usando diferentes mezclas de gases (SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). El dieléctrico utilizado ha sido en todos los casos SiN<sub>x</sub>.

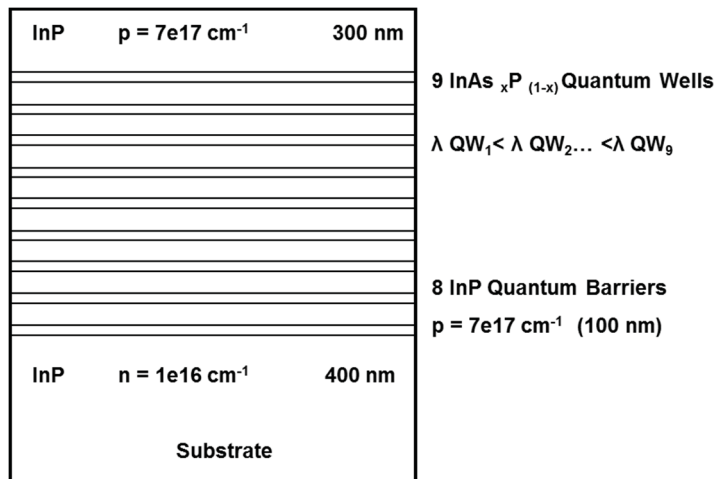


Figura 5.10 Esquema de la estructura de las guías de onda de InP analizadas, formadas por una heteroestructura con nueve QWs de InAsP con contenido de As variable.

### 5.3.2 Diseño de cristales OP-GaAs

La inversión de la susceptibilidad de segundo orden en el GaAs para obtener el efecto de QPM se suele conseguir mediante la inversión de la orientación cristalográfica, fabricando estructuras alternas de GaAs con orientaciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$ , fig. 5.11.

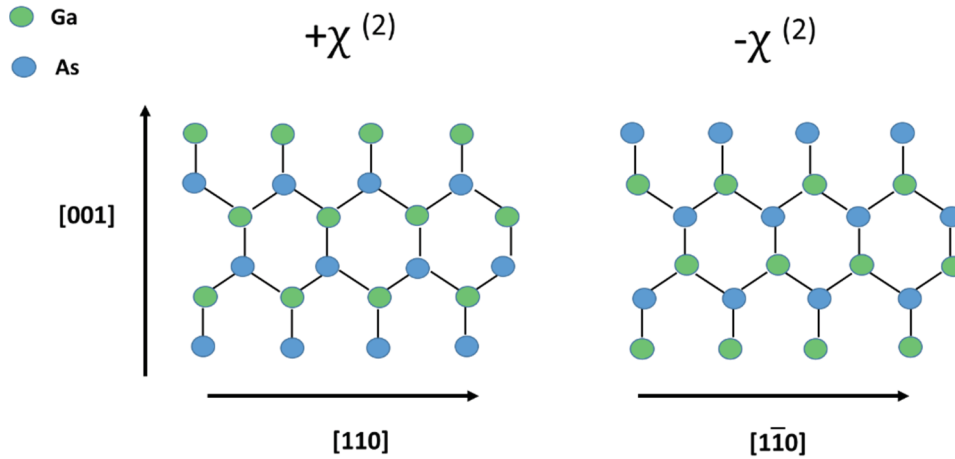


Figura 5.11 Esquema de la estructura cristalina del GaAs, a lo largo del eje  $[110]$ .

Las estrategias para conseguir este tipo de estructuras se pueden agrupar en tres categorías. Por un lado, mediante el denominado “ajuste de fase de Fresnel”, que hace uso del desplazamiento de fase experimentado por ondas polarizadas ortogonalmente durante procesos de reflexión interna total<sup>33</sup>; por otro lado, los métodos de “apilamiento y pegado de capas”, consistentes en la fabricación de capas de igual espesor dispuestas de forma que tengan orientaciones alternas, y su posterior unión, fig. 5.12a<sup>34,35</sup>; por último, métodos de crecimiento epitaxial utilizando un patrón de orientación (OP-GaAs), que sirve de germen para el posterior crecimiento epitaxial de los dominios con polaridad alterna, en una estructura monolítica, fig. 5.12b. Este último método tiene importantes ventajas frente a los otros dos, ya que permite fabricar estructuras periódicas estrechas, con un gran control de la periodicidad, resultando relativamente sencillo obtener espesores de capa de hasta 1 mm.



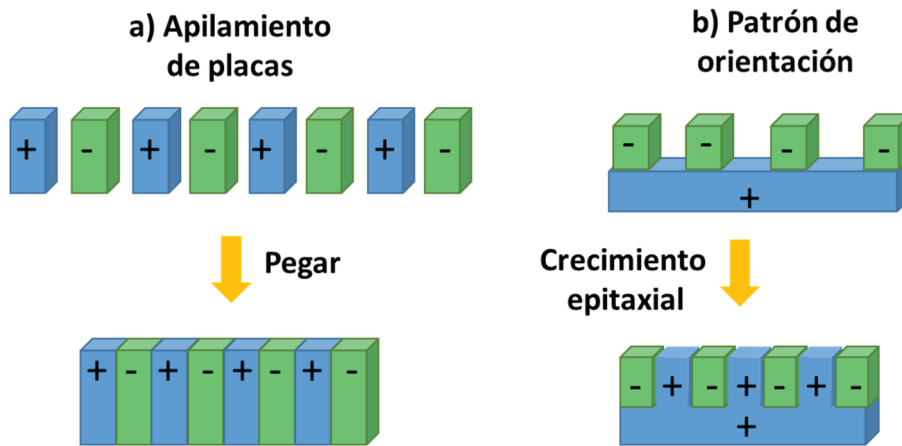


Figura 5.12 Métodos de crecimiento de estructuras de GaAs con QPM: a) apilamiento y pegado de capas; b) crecimiento epitaxial utilizando un patrón de orientación.

Las diferentes etapas del proceso de fabricación de estructuras OP-GaAs se muestran en la fig. 5.13. Se parte de un sustrato de GaAs sobre el que se crece una capa epitaxial de GaAs con orientación invertida, lo que se consigue depositando previamente una capa de un semiconductor no polar (Ge o Si) sobre un sustrato de GaAs inclinado  $4^\circ$ , de forma que al crecer la capa epitaxial de GaAs esta crece invertida respecto al sustrato. Alternativamente se pueden pegar térmicamente dos sustratos de GaAs con orientaciones invertidas. A continuación se define el patrón de dominios mediante fotolitografía, transfiriéndolo a la capa de GaAs invertida mediante ataque químico, paso 2. Al atacar las zonas no protegidas por la fotoresina se produce la eliminación de la capa de GaAs invertida, dejando expuesto el sustrato de partida, paso 3. Tras la eliminación de la fotoresina la muestra presenta regiones con orientaciones cristalográficas alternas, realizándose a continuación sobre este patrón un proceso de recrecimiento epitaxial, de forma que las dos orientaciones cristalográficas se propagan a la nueva capa, paso 4.

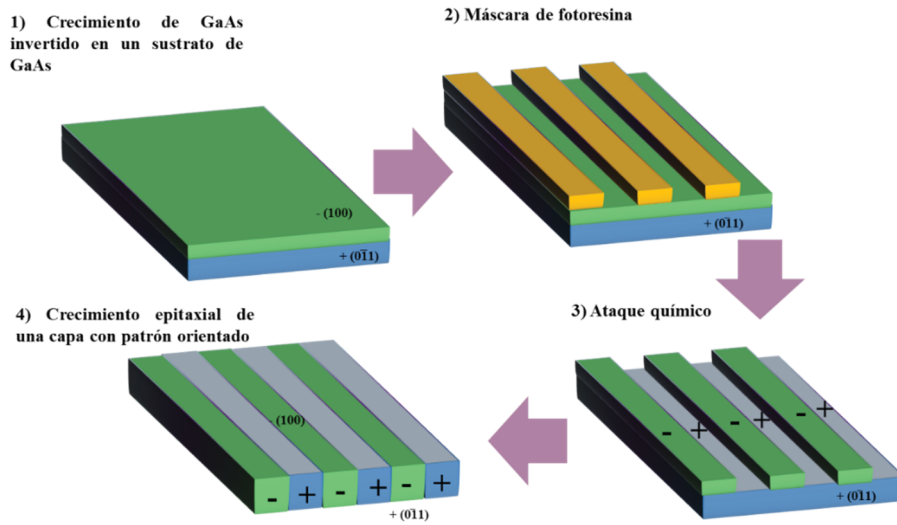


Figura 5.13 Las diferentes etapas del proceso de fabricación de estructuras OP-GaAs.

Para obtener una capa de GaAs con orientación invertida respecto a un sustrato de GaAs inicialmente se utilizó el método de pegado de dos obleas monocristalinas de GaAs (001) rotadas entre sí y pegadas mediante termicamente, observándose sin embargo que el proceso de recrecimiento daba lugar a estructuras OP-GaAs con elevadas pérdidas ópticas<sup>36</sup>. Por ello, el método más usado hace uso del crecimiento de la capa polar de GaAs sobre una capa no polar de Ge o Si (ambos poseen la misma estructura cristalina, fcc, que el GaAs). El crecimiento de GaAs con orientación inversa directamente sobre un sustrato de GaAs es energéticamente desfavorable, y da lugar a la aparición de un elevado número de defectos (antisitios de Ga y antisitios de As). Por el contrario, el uso de una capa de Ge o Si enmascara la orientación del sustrato de GaAs y permite el crecimiento de una capa de GaAs con orientación inversa, fig. 5.14a. La opción más adecuada es el uso de una capa de Ge, ya que tiene un desajuste de red de solo 0.1% respecto al GaAs (frente al 4% de desajuste entre GaAs y Si), pudiéndose obtener capas de GaAs prácticamente libres de dislocaciones<sup>37</sup>.

Sin embargo, debido a que las dos orientaciones de la capa de GaAs podrían crecer sobre la capa de Ge, se necesita algún tipo de procedimiento para evitar una de las orientaciones y provocar que crezca sólo la que interesa. Para conseguirlo, se utiliza un sustrato de GaAs cortado con una pequeña desorientación respecto al eje [001] ( $\approx 4^\circ$ ), lo

que produce una escalinata atómica donde todos los escalones apuntan en la misma dirección. fig. 5.14b.

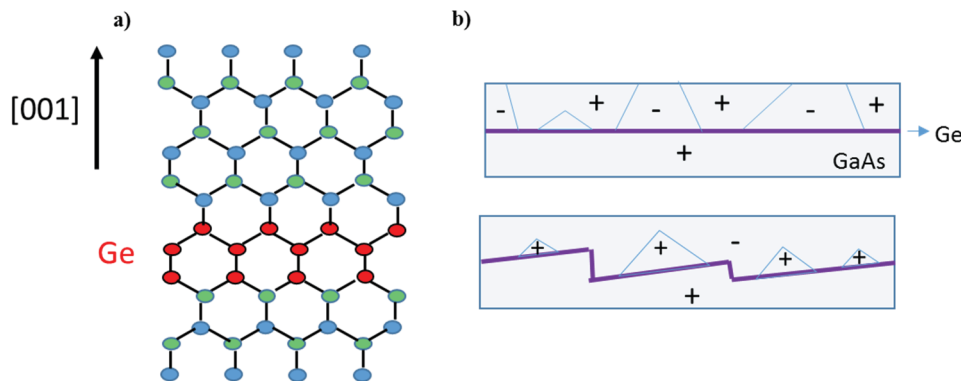


Figura 5.14 a) Heteroestructura GaAs/Ge/GaAs, consiguiendo invertir la orientación de la capa de GaAs superior respecto a la orientación de la capa inferior; b) el corte del sustrato de GaAs con una pequeña desorientación da lugar a la presencia de escalones atómicos, provocando que sólo una de las orientaciones resulte favorable en el posterior recrecimiento.

La obtención de un patrón con baja rugosidad es crucial para mantener un crecimiento con una única orientación en cada uno de los dominios y tener fronteras verticales bien definidas, por lo que la técnica MBE es la más adecuada, ya que permite un crecimiento epitaxial de muy alta calidad. Sin embargo, la técnica MBE no es adecuada para el recrecimiento posterior, debido a las bajas velocidades de crecimiento ( $\sim 1 \mu\text{m}/\text{hora}$ ). La técnica más adecuada en este caso es HVPE, ya que permite obtener velocidades de crecimiento mucho más elevadas. Las muestras analizadas en esta tesis se crecieron utilizando un sistema HVPE de baja presión (LP-HVPE), con presiones en el reactor entre 1 y 5 Torr<sup>38</sup> (grupo AFRL Hanscom USA). También se han estudiado cristales OP-GaAs crecidos en un reactor HVPE a presión atmosférica en 3-5 Labs (Francia)<sup>38</sup>.

La fig. 5.15 muestra un esquema del reactor empleado por el grupo de Hanscom. Consiste en un reactor horizontal diseñado para obleas de 2 pulgadas de diámetro. Posee dos tubos de cuarzo, donde uno de los tubos contiene al otro. El tubo exterior está sellado para permitir bajas presiones de trabajo. Todo el sistema está situado en el interior de un horno con tres zonas de operación, la zona de carga, la zona de mezcla y la zona de deposición. Por el tubo exterior se hacen circular gases de  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{HCl}$ . El flujo de

HCl ayuda a suprimir la deposición de GaAs y de otros productos de reacción en las paredes de sílice. Por el tubo interior se hacen fluir gases de  $H_2$  y HCl sobre un recipiente que contiene Ga líquido. El HCl reacciona con el Ga para producir GaCl, que es transportado por el flujo de gases hasta el sustrato, que se coloca a una cierta distancia respecto de la fuente, de forma que los gases se puedan mezclar bien y obtener un crecimiento más uniforme.

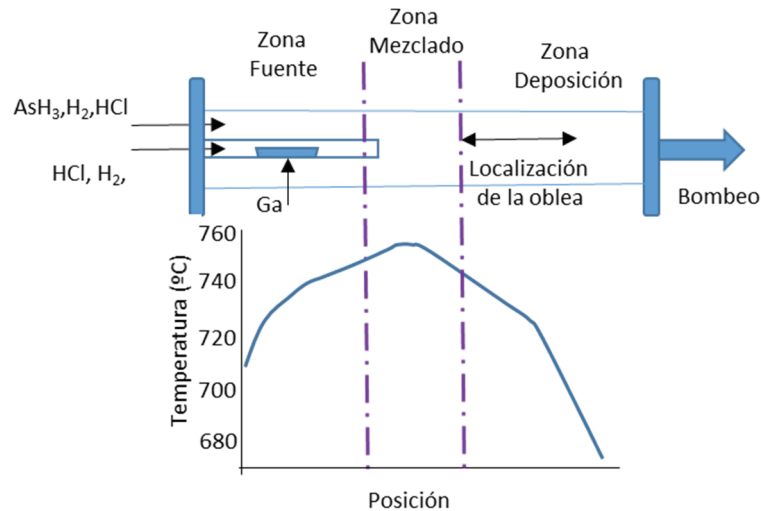


Figura 5.15 Esquema del reactor LP-HVPE usado para crecer las muestras OP-GaAs. La parte inferior muestra el perfil típico de temperaturas en las tres zonas del horno.

El uso de bajas presiones permite una alta difusividad de las especies gaseosas en la proximidad de la superficie del sustrato, lo que facilita el crecimiento rápido de la capa de GaAs. Esto permite conseguir tasas de crecimiento de hasta  $100 \mu\text{m/h}$  durante las primeras horas de crecimiento. Sin embargo, a medida que el tiempo avanza, el crecimiento sobre el sustrato entra en competición con la nucleación parásita en las paredes del reactor, lo que hace que disminuya el flujo de nutrientes y la tasa de crecimiento. Una de las medidas empleadas para evitarlo es el uso de un flujo secundario de HCl en el tubo exterior. Adicionalmente, se ha usado también un crecimiento en diferentes etapas, al final de cada una de las cuales se limpiaban las paredes del reactor y se pulía la muestra, fig. 5.16a. Sin embargo, una estrategia más ventajosa ha sido ajustar las condiciones de crecimiento para maximizar la tasa de crecimiento a la vez que se mantenía la adecuada propagación de los dominios. De esta forma se ha conseguido obtener tasas de crecimiento de hasta  $190 \mu\text{m/h}$ , consiguiendo espesores de hasta  $1 \text{ mm}$  con un crecimiento de 11 horas, fig. 5.16b.

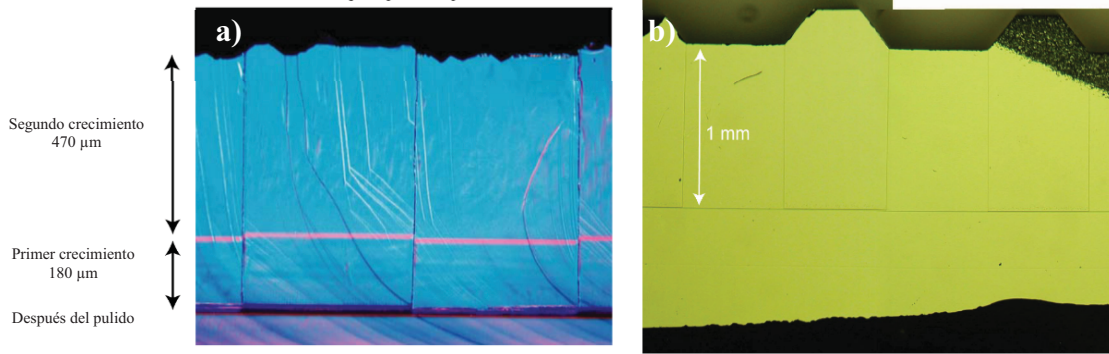


Figura 5.16 Imágenes ópticas en sección transversal de cristales OP-GaAs: a) muestra obtenida con dos etapas de crecimiento y pulido; b) muestra obtenida con una sola etapa, con espesor total de 1 mm y periodo de 1400  $\mu\text{m}$ .

Una de las características de los cristales OP-GaAs es la diferencia de crecimiento de cada una de las orientaciones, fig. 5.17a, dando lugar a un facetado diferente en cada orientación, que refleja la diferente velocidad de crecimiento en función del plano cristalográfico, fig. 5.17b.

Cabe destacar, finalmente, que en la estructura OP-GaAs final aparecen las dos orientaciones cristalográficas de forma alterna, teniendo así una sucesión alterna de APDs. La frontera entre dos dominios (*Anti-Phase Boundary*, APB) se caracteriza por estar formada por enlaces As-As y Ga-Ga<sup>39</sup>, siendo por ello zonas defectuosas, creando niveles profundos en el ancho de banda prohibida del semiconductor, actuando como NRRCs<sup>40</sup>.

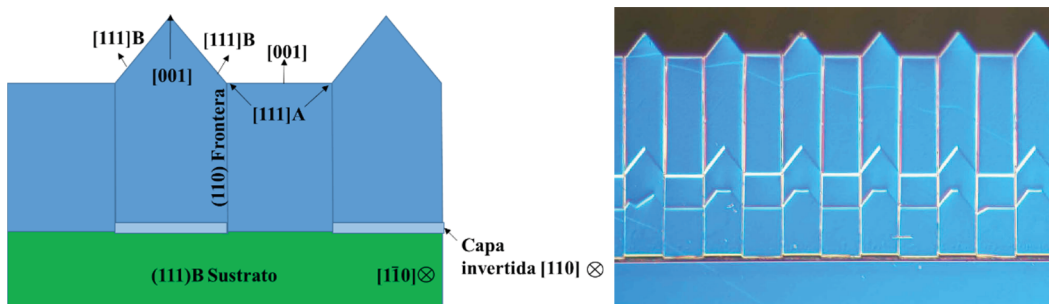


Figura 5.17 a) Esquema de las direcciones de crecimiento y el facetado que se produce en un cristal OP-GaAs (las flechas indican diferentes direcciones de crecimiento); b) imagen óptica en sección transversal de un cristal OP-GaAs donde se visualiza (gracias al uso de un marcador) el desarrollo del crecimiento (período de los dominios  $\sim 130 \mu\text{m}$ ).

- **Cristales OP-GaAs analizados en esta tesis**

Los cristales OP-GaAs analizados en esta tesis fueron suministrados principalmente por el grupo de Hascom (USA). Para el crecimiento de dichos cristales se utilizaron patrones de orientación obtenidos por MBE. Las etapas específicas del proceso de crecimiento fueron:

- Deposición por MBE de una capa de Ge sobre un sustrato de GaAs con una inclinación de  $4^\circ$  hacia  $\{111\}B$ ; posterior deposición por MBE de una capa de GaAs invertida cristalográficamente con respecto al sustrato.
- Grabado por litografía de la estructura GaAs(001)/Ge/GaAs(00-1), creando la plantilla periódica de GaAs (001) (sustrato) y GaAs(00-1) (capa epitaxial).
- Recrecimiento del cristal OP-GaAs sobre esta plantilla por LP-HVPE en un reactor a medida.

Como se ha mencionado, los principales aspectos a perseguir para lograr una alta eficiencia de conversión son la fabricación de cristales de alta calidad, para reducir las pérdidas ópticas, y la conservación del período de la estructura en todo el cristal, para mantener la eficiencia de la interacción no lineal. También se necesita un control de la presencia de defectos con características electro-ópticas, así como de defectos puntuales y extendidos, ya que todos ellos pueden tener consecuencias perjudiciales para la eficiencia de conversión. Por todo ello, el objetivo de esta parte de la tesis ha consistido en el análisis de la homogeneidad de los cristales OP-GaAs, tratando de detectar defectos puntuales y extensos, tensiones, etc., presentes en la estructuras, con la finalidad de mejorar el diseño de las mismas.

En este sentido, algunas muestras se doparon intencionalmente con Si, tratando de entender cómo se incorporan los átomos de Si en la estructura del cristal, ya que son una de las fuentes principales de contaminación de este tipo de cristales. Para dicho dopado se utilizó clorosilano como fuente de Si, formado *in-situ* por la reacción de HCl y Si. Adicionalmente, algunos de los cristales se sometieron a procesos de recocido a  $950^\circ\text{C}$ , con la idea de estudiar la naturaleza de los principales defectos presentes en las muestras.



Con el objetivo de analizar el comportamiento de la emisión en las paredes de los dominios, algunas muestras fueron clivadas superficialmente con un ángulo de  $5^\circ$  con respecto al plano de la pared (110) para exponer la cara lateral de los cristales OP-GaAs, descubriendo los planos (1-10)/(-1 10), alternando la orientación de dominios [001]/[00-1], fig. 5.18.

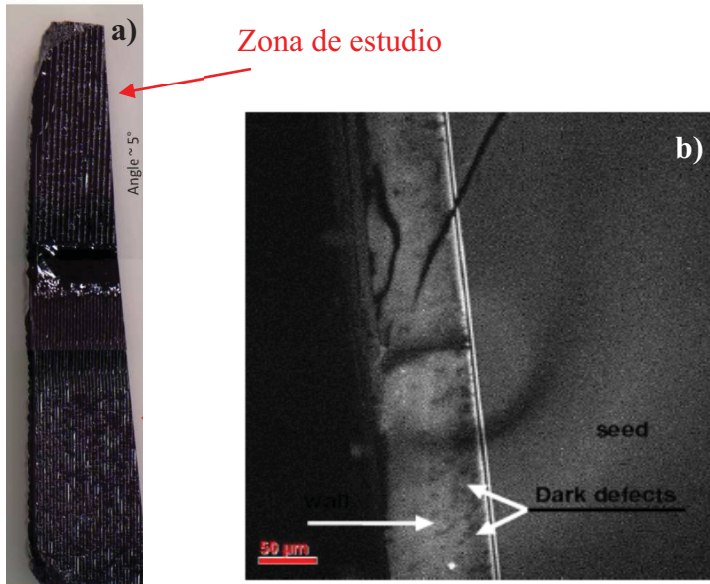


Figura 5.18 a) Imagen óptica de un cristal OP-GaAs cortado y pulido con un ángulo de  $5^\circ$  a lo largo del plano de la pared (110); b) imagen pancromática de la misma muestra, mostrando defectos (zonas oscuras) distribuidos de forma aleatoria.

#### 5.4 Estructura cristalina y luminiscencia del GaAs e InP

El GaAs y el InP son semiconductores de la familia III-V, presentando ambos una estructura cristalina de tipo zincblenda, fcc, constituida por dos redes interpenetradas, fig. 5.19a. La longitud del enlace vecino más cercano es  $r_0 = \sqrt{3} a/4$ , siendo  $a$  el parámetro de red, con un valor de  $a_{\text{GaAs}} = 5.65325 \text{ \AA}$  y  $a_{\text{InP}} = 5.8687 \text{ \AA}$ . En la fig. 5.19b se muestra el cubo unitario cortado por el plano (111), que contiene solo átomos de una especie (As o Ga). De los ocho planos (111), cuatro son planos (111)A, que contienen solo átomos del grupo V (Ga o In), y cuatro son (111)B, con átomos del grupo III (As o P). De esta forma, una oblea de GaAs o InP cortada en la dirección  $\langle 111 \rangle$  presenta un plano (111)A por una cara y un plano (111)B por la otra, mostrando un comportamiento y actividad química diferentes en cada cara<sup>41,42</sup>.

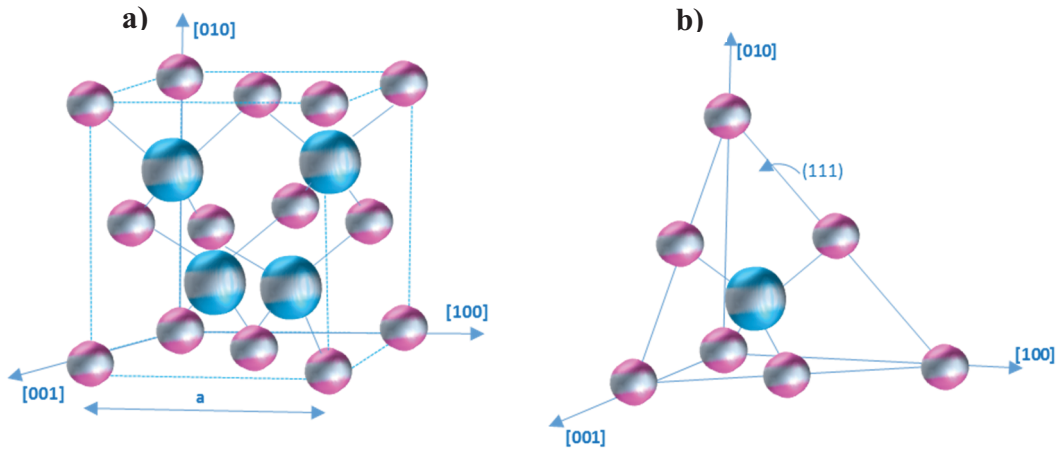


Figura 5.19 a) Cubo unitario convencional para el GaAs e InP; b) corte del cubo unitario por el plano (111).

Ambos semiconductores presentan un gap directo, fig. 5.20. La banda de valencia presenta triple degeneración, con banda de huecos pesados, banda de huecos ligeros y la banda SO. Para el GaAs volumétrico, libre de tensiones, a 300 K,  $E_g = 1.42$  eV,  $E_L=1.71$  eV,  $E_X=1.90$  eV y  $E_{so}= 0.34$  eV; para el InP volumétrico, libre de tensiones, a 300 K,  $E_g = 1.34$  eV,  $E_L=1.93$  eV,  $E_X=2.19$  eV y  $E_{so}= 0.11$  eV<sup>43,44</sup>.

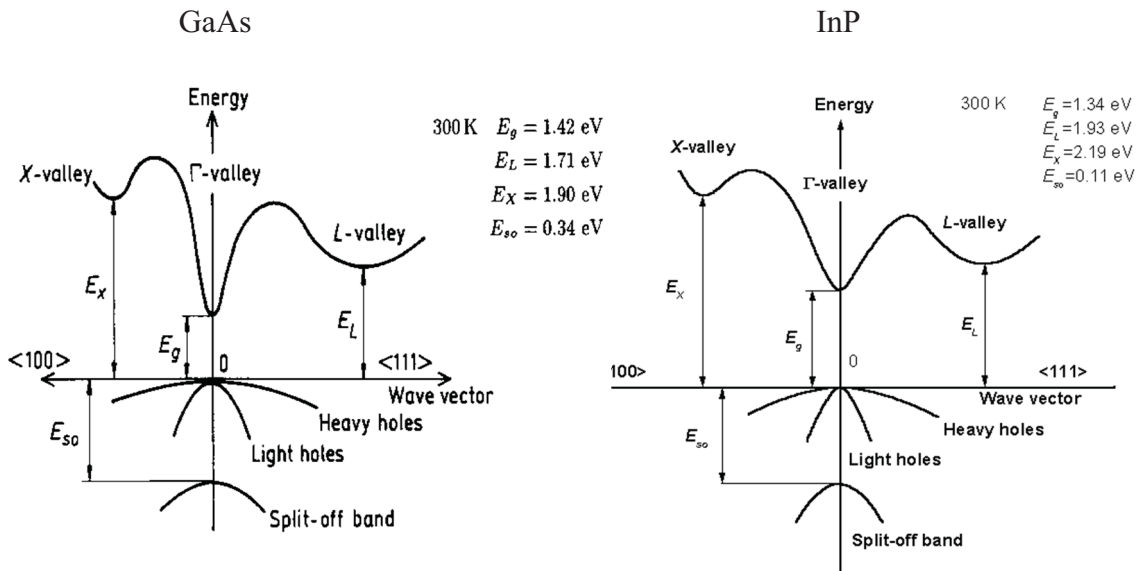


Figura 5.20 Diagramas de bandas de energía del GaAs e InP, mostrando las tres bandas de valencia: huecos pesados, huecos ligeros y SO, y los valles de las tres bandas de conducción (puntos  $\Gamma$ , L y X)<sup>43,44</sup>.

Como ya se comentó en el capítulo 3, los espectros de CL obtenidos en esta tesis están limitados a la temperatura de 80 K, lo que limita la resolución espectral, aunque esta es suficiente para identificar las emisiones características del semiconductor y/o defectos presentes en el mismo.

La fig. 5.21 muestra los espectros de PL característicos del InP<sup>45</sup> y GaAs<sup>46</sup> sin dopar, a baja temperatura, extraídos de la literatura. En ambos casos, y al igual que se describió para los semiconductores ZnO y GaN, el espectro de luminiscencia se puede dividir en tres regiones espectrales: i) la región NBE, con energías  $E > 1.5042$  eV para el GaAs y  $E > 1.41888$  eV para el InP, en la que se encuentran las recombinaciones de excitones libres y de excitones ligados a impurezas y defectos, y las transiciones de electrones ligados a huecos libres; ii) la segunda región espectral, para energías entre  $1.494 > E > 1.4742$ , en el GaAs y  $1.40 > E > 1.3690$  para el InP, en la que se encuentran los procesos de recombinación que envuelven aceptores superficiales (recombinación de niveles libres a ligados) y transiciones DAP, además de las réplicas fonónicas; iii) finalmente, la tercera región espectral, para energías  $E < 1.4742$  eV para el GaAs y  $E < 1.3690$  eV para el InP, en la que se encuentran los procesos de recombinación debidos a niveles profundos, región DLE.

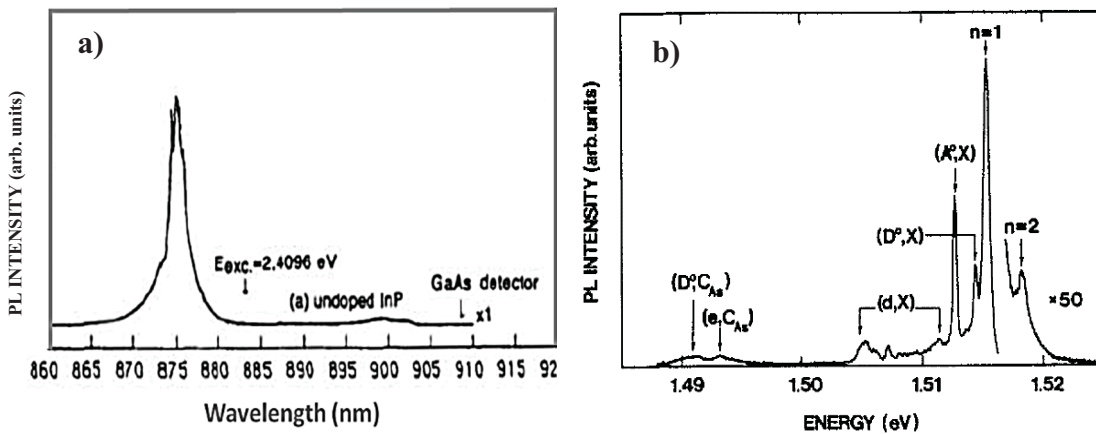


Figura 5.21 Espectros típicos de PL de: a) GaAs no dopado, b) InP no dopado.

La fig. 5.22 muestra espectros de CL típicos, obtenidos sobre las muestras estudiadas en esta tesis, para  $T = 80$  K, en una muestra de GaAs no dopada y en una muestra de InP dopada con S, en los que se pueden apreciar las tres regiones espectrales mencionadas. En el caso del InP dopado con S, la banda de emisión NBE aparece solapada con las bandas de emisión asociadas a los niveles introducidos por el dopado. En el caso del GaAs no dopado la banda NBE es más estrecha, aparecen además diferentes bandas asociadas a defectos generados durante el proceso de fabricación en las muestras, como se detalla en la sección de resultados.

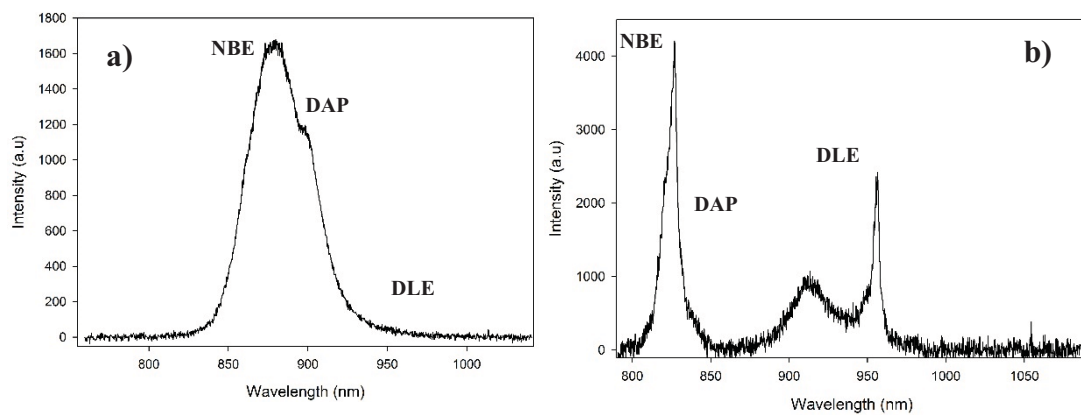


Figura 5.22 Espectros de CL típicos, a 80 K, de: a) una guía de onda de InP:S y b) un cristal OP-GaAs, en los que se pueden observar las regiones espectrales NBE, DAP y DLE.

- Región espectral NBE

Tanto en el InP como en el GaAs la recombinación que envuelve excitones ligados a impurezas superficiales forma una banda superpuesta con la de los excitones libres, que recibe el nombre de emisión de borde de banda. Debido a que las energías de enlace de los excitones libres, la de los excitones ligados a un donador y la de los excitones ligados a un aceptor, son ligeramente diferentes, el pico de la emisión del borde de banda presenta una emisión estructurada a bajas temperaturas. Los picos asociados a los excitones ligados presentan picos muy estrechos ( $\text{FWHM} < 0.1$  meV), aunque pueden llegar a ser más anchos a medida que se incrementa la concentración de impurezas en el cristal, debido a un efecto de apantallamiento. Estos picos aparecen en torno a 1.51 eV para el GaAs a 80 K y en 1.41 eV para el InP a 2 K<sup>47</sup>.

- Región espectral DAP y réplicas fonónicas

Las longitudes de onda mayores que la emisión del borde de banda se corresponden con las transiciones de la banda de conducción a un aceptor neutro (e-A) y las transiciones de un donador neutro a un aceptor (D-A). También aparecen las réplicas fonónicas, que son sucesivos picos de emisión separados por la energía del fonón longitudinal óptico (LO), 43 meV para el InP y 36 meV para el GaAs.

- Región espectral DLE

Las diferentes bandas de emisión observadas en el GaAs y en el InP que se han atribuido a recombinaciones en defectos profundos se han asignado a distintos orígenes dependiendo de los autores, existiendo aún bastante controversia en cuanto al origen de algunas de estas bandas. Además, se observan diferencias en la posición de la energía del pico para el mismo proceso de recombinación, lo que puede ser debido a una asignación incorrecta de la transición, a diferencias en el estado de carga del defecto, o a diferentes estados de compensación en las distintas muestras. Algunas de las características comunes de las bandas de luminiscencia relacionadas con centros profundos son la fuerte dependencia de la intensidad de emisión con los parámetros de crecimiento o tratamientos de post-crecimiento, y el perfil Gaussiano de la banda, con una notable anchura a media altura (~100 meV).

Las impurezas y defectos que inducen niveles profundos tienden también a distorsionar sustancialmente la red cristalina, intensificando las interacciones con fonones e incluso la generación de fonones localizados. Por lo general, las bandas asociadas con niveles profundos son anchas debido a la fuerte localización que resulta de la interacción con los modos vibracionales locales; este fuerte acoplamiento con la red da lugar en ocasiones a una estructura fina producida por las sucesivas réplicas fonónicas. Algunas impurezas pueden crear más de un nivel dentro de la banda prohibida, induciendo una transición entre estos niveles. La identificación exacta de los estados de energía de las impurezas y los defectos responsables de las transiciones desde niveles profundos es a menudo una tarea muy compleja. Cabe destacar también que a medida que la energía de ionización de una impureza o defecto se hace más grande, las transiciones tienden a convertirse en no radiativas.

En esta tercera región espectral suelen aparecer las bandas asociadas a defectos puntuales (vacantes, intersticiales, etc.) y/o sus complejos. En el caso del GaAs, los defectos debidos a intersticiales normalmente son difíciles de observar debido a su alta difusividad y a la tendencia a aniquilarse con vacantes o formando complejos con otras impurezas, no habiéndose reportado de hecho ningún defecto de este tipo. Por otro lado, los defectos antisitio de As presentan dos niveles donores. Varios modelos asocian este defecto con el nivel profundo conocido como EL2<sup>48</sup>. En el caso de muestras dopadas con Si sometidas a un tratamiento térmico posterior, se ha observado una banda a 1.36 eV atribuida a  $As_{Ga}$ <sup>49</sup>. Los defectos de antisitio de Ga presentan un doble nivel aceptor cuyos niveles energéticos son 0.078 eV (estado neutro) y 0.2 eV (con estado de carga sencillo) por encima de la banda de valencia del GaAs. Las líneas de luminiscencia típicas asociadas con este defecto se han observado en 1.443, 1.32 y 1.283 eV a 77 K en el espectro de muestras de GaAs tipo n crecidas con estequiometría rica en Ga<sup>50,51,52,53</sup>. En muestras tipo p la banda a 1.443 eV ha sido atribuida a la recombinación en defectos complejos que contienen  $Ga_{As}$ <sup>52</sup>. Para muestras de GaAs dopadas con Zn se observa una banda a 1.37 eV a 77 K debida a la recombinación de un hueco ligado a un aceptor de Zn con un electrón ligado a una vacante de As ( $V_{As}$ )<sup>54</sup>. También se han observado en muestras de GaAs dopadas con Si sometidas a tratamientos térmicos bandas de emisión a 1.36 eV y 1.41 eV, atribuidas a complejos  $Si_{As}-V_{As}$  y  $C_{As}-V_{As}$ <sup>55</sup>. Se ha observado también una banda a 1.2 eV a 77 K, asociada con la recombinación de un hueco ligado a  $V_{Ga}$  con electrones ligados a donores<sup>56</sup>. También se han observado, líneas de emisión a 1.14, 1.19-1.22 y 1.30-1.34 eV atribuidas a los sucesivos estados de carga de dicha vacante, triple, doble y sencillo, respectivamente<sup>57</sup>.

En el caso del InP existen varias emisiones que aparecen frecuentemente en el rango de energías entre 1.3 y 0.6 eV<sup>58</sup>. Por otro lado, después de ciertas etapas de procesamiento en el InP, se han observado varios picos que no son atribuibles a impurezas. En concreto, se han observado varios picos excitónicos después de procesos de calentamiento o irradiación electrónica del InP<sup>59,60</sup>, cuyo origen no ha sido aclarado. Se ha visto también que el daño mecánico en la superficie puede dar lugar a la aparición de un pico a 1.306 eV<sup>61</sup>, pudiendo ser muy útil un examen detallado de esta emisión para la comprensión de los estados de superficie del InP. También se ha observado que el daño inducido por radiación mediante implantación de iones (Si) da lugar a una transición a 1.35 eV, pensándose que este daño por radiación produce un nivel donador profundo con



una energía de ionización de 33 meV<sup>62,63</sup>. Esta misma emisión a 1.35 eV se ha observado también después de procesos de difusión de átomos de Cu. Por todo ello, esta emisión ha sido atribuida a diferentes orígenes, tales como la presencia de átomos de Si (posiblemente un aceptor de Si), un defecto complejo con Si, o un aceptor de Cu<sup>64</sup>. Por último, cabe destacar también que los procesos de hidrogenación de las muestras no inducen nuevas transiciones, aunque si afectan a los espectros de PL, ya que neutraliza los defectos profundos e impurezas ionizadas<sup>65</sup>.

## 5.5 Bibliografía

- <sup>1</sup> G.E. Moore, *Electronics* **38**, 114 (1965).
- <sup>2</sup> F. Koyama, S. Kinoshita, and K. Iga, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 221 (1989).
- <sup>3</sup> E. Matioli and C. Weisbuch, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 354005 (2010).
- <sup>4</sup> A. W. Lima and A. S. B. Sombra, *Appl. Phys. A* **103**, 521 (2011).
- <sup>5</sup> P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L.C. Kimerling, and J.D. Joannopoulos, *Opt. Express* **15**, 16986 (2007).
- <sup>6</sup> K. Inoue and K.Ohtaka, *Photonic Crystals, Physics, Fabrication and Applications* (2004).
- <sup>7</sup> S. Arismar Cerqueira, *Reports Prog. Phys.* **73**, 024401 (2010).
- <sup>8</sup> D.S. Hum and M.M. Fejer, *Comptes Rendus Phys.* **8**, 180 (2007).
- <sup>9</sup> S. Takahashi, K. Suzuki, M. Okano, M. Imada, T. Nakamori, Y. Ota, K. Ishizaki, and S. Noda, *Nat. Mater.* **8**, 721 (2009).
- <sup>10</sup> K.L. Vodopyanov, M.M. Fejer, X. Yu, J.S. Harris, Y.S. Lee, W.C. Hurlbut, V.G. Kozlov, D. Bliss, and C. Lynch, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 2004 (2006).
- <sup>11</sup> O. Levi, T.J. Pinguet, T. Skauli, L. A Eyres, K.R. Parameswaran, J.S. Harris, M.M. Fejer, B. Gerard, E. Lallier, and L. Becouarn, *Opt. Lett.* **27**, 2091 (2002).
- <sup>12</sup> O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part B - Electronic, Transport, Optical and Other Properties* (2002).
- <sup>13</sup> G. Lifante, *Integrated Photonics: Fundamentals* (2003).
- <sup>14</sup> Y. Baeyens, *IEEE Microw. Mag.* **77** (2009).
- <sup>15</sup> B. Docter, E. Geluk, and M. Sander-Jochem, *Proceedings Symposium IEEE* **97** (2006).
- <sup>16</sup> Y.C. Zhu, F. Karouta, E.J. Geluk, T. Vries, J.J.G.M. Tol, and J.J.M. Binsma, *Proceedings Symposium IEEE*, **81** (2003).
- <sup>17</sup> L.A. Eyres, P.J. Turreau, T.J. Pinguet, C.B. Ebert, J.S. Harris, M.M. Fejer, L. Becouarn, B. Gerard, and E. Lallier, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 904 (2001).
- <sup>18</sup> E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics* (2002).

- <sup>19</sup> J.J.G.M. Tol, M. Silova, F. Karouta, R.G. Broeke, H.H. Tan, and C. Jagadish, Proceedings symposium IEEE, 127 (2000).
- <sup>20</sup> R. Leal-Romero, I.E. Zaldivar-Huerta, J.A. Reynoso-Hernández, C. Reyes-Betanzo, M.C. Maya-Sánchez, and M. Aceves-Mijares, Rev. Mex. Fis. **56**, 92 (2010).
- <sup>21</sup> H. Jansen, H. Gardeniers, and M. De Boer, J. Micromech. Microeng **6**, 14 (1996).
- <sup>22</sup> R.I. Sources, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. **40**, 15 (1990).
- <sup>23</sup> K. Suzuki, K. Ninomiya, and S. Nishimatsu, Vacuum **34**, 953 (1984).
- <sup>24</sup> J. Hopwood, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 109 (1992).
- <sup>25</sup> P. Verdonck, Plasma Etching, in Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Swart, J.W., Ed., Campinas: UNICAMP, ch. 10. (2006).
- <sup>26</sup> S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, and P. Chabert, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **26**, 666 (2008).
- <sup>27</sup> Y.B. Hahn, D.C. Hays, H. Cho, K.B. Jung, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, and R.J. Shul, Appl. Surf. Sci. **147**, 215 (1999).
- <sup>28</sup> F. Pommereau, L. Legouézigue, S. Hubert, S. Sainson, J.P. Chandouineau, S. Fabre, G.H. Duan, B. Lombardet, R. Ferrini, and R. Houdré, J. Appl. Phys. **95**, 2242 (2004).
- <sup>29</sup> N.P. Siwak, X.Z. Fan, and R. Ghodssi, J. Micromechanics Microengineering **25**, 043001 (2015).
- <sup>30</sup> S. W. Pang, J. Electrochem. Soc. **133**, 784 (1986).
- <sup>31</sup> R.J. Shul, L. Zhang, A. G. Baca, C.G. Willison, J. Han, S.J. Pearton, and F. Ren, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **18**, 1139 (2000).
- <sup>32</sup> M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J.P. Landesman, and A. Rhallabi, Appl. Phys. Lett. **93**, 131913 (2008).
- <sup>33</sup> R. Haïdar, P. Kupecek, and E. Rosencher, Appl. Phys. Lett. **83**, 1506 (2003).
- <sup>34</sup> Y.S. Lee, W.C. Hurlbut, K.L. Vodopyanov, M.M. Fejer, and V.G. Kozlov, Appl. Phys. Lett. **89**, 1 (2006).
- <sup>35</sup> L. Gordon, G.L. Woods, R.C. Eckardt, R.R. Route, R.S. Feigelson, M.M. Fejer, and R. Yer, Electron. Lett. **29**, 1942 (1993).

- <sup>36</sup> S.J.B. Yoo, C. Caneau, R. Bhat, M.A. Koza, A. Rajhel, and N. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **2609**, 2609 (1995).
- <sup>37</sup> C.B. Ebert, L.A. Eyres, M.M. Fejer, and J.S. Harris, *J. Cryst. Growth* **201**, 187 (1999).
- <sup>38</sup> D.F. Bliss, C. Lynch, D. Weyburne, K. O’Hearn, and J.S. Bailey, *J. Cryst. Growth* **287**, 673 (2006).
- <sup>39</sup> O. Rubel and S.D. Baranovskii, *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 5104 (2009).
- <sup>40</sup> B. Galiana, I. Rey-Stolle, I. Beinik, C. Algora, C. Teichert, J.M. Molina-Aldareguia, and P. Tejedor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1949 (2011).
- <sup>41</sup> J. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1982).
- <sup>42</sup> I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- <sup>43</sup> S.M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology* (2002).
- <sup>44</sup> S. Massidda, A. Continenza, A. J. Freeman, T.M. De Pascale, F. Meloni, and M. Serra, *Phys. Rev. B* **41**, 12079 (1990).
- <sup>45</sup> H. Yoshinaga, Y. Makita, A. Yamada, Y. Tsai, T. Iida, H. Shlbata, A. Obara, T. Matsumori, S. Uekusa, K. Kaino, and O. Oda, *Proceeding IEEE*, 630 (1993).
- <sup>46</sup> L. Pavesi and M. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994).
- <sup>47</sup> Manijeh Razeghi, *The MOCVD Challenge: A Survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for Photonic* (2010).
- <sup>48</sup> G. Baraff, M. Lannoo, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **38**, 6003 (1988).
- <sup>49</sup> L. Pavesi, N.H. Ky, J.D. Ganière, F.K. Reinhart, N. Baba-Ali, I. Harrison, B. Tuck, and M. Henini, *J. Appl. Phys.* **71**, 2225 (1992).
- <sup>50</sup> P.W. Yu and D.C. Reynolds, *J. Appl. Phys.* **53**, 1263 (1982).
- <sup>51</sup> B.V. Shanabrook, W.J. Moore, and S.G. Bishop, *J. Appl. Phys.* **59**, 2535 (1986).
- <sup>52</sup> M. Bugajski, K.H. Ko, J. Lagowski, and H.C. Gatos, *J. Appl. Phys.* **65**, 596 (1989).
- <sup>53</sup> A. Kangarlu, H. Guarriello, R. Berney, and P.W. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2290 (1991).
- <sup>54</sup> N.H. Ky, L. Pavesi, D. Araújo, J.D. Ganière, and F.K. Reinhart, *J. Appl. Phys.* **69**, 7585 (1991).

- <sup>55</sup> H. Birey and J. Sites, *J. Appl. Phys.* **51**, 619 (1980).
- <sup>56</sup> E.W. Williams and H.B. Bebb, *Semiconductors and Semimetals* (1972).
- <sup>57</sup> L. Pavesi and M. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994).
- <sup>58</sup> P. T.P., *Properties, Processing and Application of Indium Phosphide* (2000).
- <sup>59</sup> J. Frandon, F. Fabre, G. Bacquet, J. Bandet, and F. Reynaud, *J. Appl. Phys.* **59**, 1627 (1986).
- <sup>60</sup> T.S. Kim, S.D. Lester, and B.G. Streetman, *J. Appl. Phys.* **61**, 4598 (1987).
- <sup>61</sup> J.D. Oberstar and B.G. Streetman, *Surf. Sci. Lett.* **108**, L470 (1981).
- <sup>62</sup> T.S. Kim, S.D. Lester, and B.G. Streetman, *J. Appl. Phys.* **62**, 1363 (1987).
- <sup>63</sup> J.C. Lee, A. G. Milnes, and T.E. Schlesinger, *Phys. Rev. B* **34**, 7385 (1986).
- <sup>64</sup> P.K. Bhattacharya, W.H. Goodman, and M.V. Rao, *J. Appl. Phys.* **55**, 509 (1984).
- <sup>65</sup> S. Balasubramanian, K.S.R. Koteswara Rao, N. Balasubramanian, and V. Kumar, *J. Appl. Phys.* **77**, 5398 (1995).

## 5.6 Resultados

Intermixing in InP-based Quantum Well Photonic Structures Induced by the Dry-Etching Process: Spectral Imaging Cathodoluminescence Study”, V. Hortelano, J. Jiménez, A. Rhallabi and J.P.Landesman, *Materials Science Forum* 725, 97 (2012).

Intermixing in InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>/InP quantum wells induced by dry etching processes, V. Hortelano, A.Torres, M. Sanz, J. Jimenez, O. Martínez, J.P. Landesman, *IEEE Xplore Digital Library, Spanish Conference on Electron Devices Symp. Proc.* pp. 273 (2013).

Composition profiles in InP/InAsP quantum well structures under the effect of reactive gases during dry etching processes – luminescence and SIMS Jean-Pierre Landesman, Juan Jiménez<sup>2</sup> Vanesa Hortelano, Yoan Léger, Hervé Folliot, Thomas Delhaye, Alfredo Torres and Ahmed Rhallabi, *P7 - 26th Int. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials* (2014).

Cathodoluminescence study of orientation patterned GaAs crystals for nonlinear optics, O. Martinez, M. Avella, V. Hortelano, J. Jimenez, C.L. Lynch, and D. Bliss, *J. Electr. Mat.* 39, 805 (2010).

Spectrally resolved cathodoluminescence imaging study of periodic [001]/[00-1] GaAs structures for nonlinear optical conversion, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, C. Lynch, M. Snure, and D. Bliss, *Phys. Status Solidi C* 9, 1674 (2012).

Cathodoluminescence characterization of Si-doped orientation patterned GaAs crystals, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, M. Snure, C. Lynch and D. Bliss, *MRS Symp. Proc.* MRSF11-1396- 005-06 (2012).

Impurity incorporation in orientation patterned GaAs grown by low pressure HVPE, M. Snure, J. Jiménez, V. Hortelano, S. Swider, M. Mann, V. Tassev, C. Lynch, D. Bliss, *J. Cryst. Growth* 352, 258 (2012).





# Intermixing in InAsP/InP Quantum Wells Induced by Dry Etching Processes

V. Hortelano\*, A. Torres, M. Sanz, J. Jiménez, O. Martínez

Departamento de Física de la Materia Condensada  
 Universidad de Valladolid, edificio I+D  
 Paseo de Belén 11, 47011  
 Valladolid, Spain  
 \* [vhorsan@gmail.com](mailto:vhorsan@gmail.com)

J.P. Landesman

UMR Rennes1-CNRS n° 6251  
 Université Rennes-1 / Campus de Beaulieu  
 263 Ave du Général Leclerc – Bât 11-B  
 CS 74205  
 35042 Rennes Cedex France

**Abstract**— InP ridge waveguides with different dimensions, height and width, were fabricated by inductively coupled plasma etching. The InP raw material was provided of nine buried InAsP quantum wells with variable composition and at different depths, in order to study the damage produced in the structure by the dry etching process. The etched guides were studied by spectrally resolved cathodoluminescence. The changes induced in the quantum wells by different etching chemistries were analyzed. Other parameters as the etching time, and guide dimensions were considered.

**Keywords**—Cathodoluminescence, quantum well intermixing, inductive coupled plasma, etching

## I. INTRODUCTION

Microstructures of InP and related ternary and quaternary compound semiconductors have become increasingly important for near infrared photonic devices, including photodetectors, amplifiers, filters and lasers [1]. InP-based devices are naturally used in transmitters and receivers operating in the 1.3  $\mu\text{m}$ -1.6  $\mu\text{m}$  spectral window. Also they offer a variety of choices for passive waveguide circuitry used to make photonic integrated circuits [2]. Dry etching using ion-assisted techniques is a common tool for the fabrication of semiconductor microstructures, widely used in the manufacturing of microelectronic and optoelectronic devices. Formerly, the dry etching of InP-based materials was done by using reactive ion etching (RIE). Relatively good results were attained using this method, but it is time consuming when relatively deep structures are done [3]. However, using the inductively coupled plasma (ICP) technique, the etching time of InP-based materials is substantially reduced, improving the aspect ratio of the structures. On the other hand, the ICP etching presents other advantages, e.g. reproducibility of the mask pattern transfer to the substrate, fabrication of structures with high aspect ratios, low damage, high etching rates and low production costs.

Usually, the analysis of the processed structures is addressed to the morphology aspects, such as the aspect ratio and the surface roughness, neglecting the influence of the etching process in the generation of defects with electro-optic signature. In this work, we focus on the defects generated by ICP using different gas chemistries for the fabrication of

waveguides with different dimensions. The etched raw InP material was provided of nine buried InAsP quantum wells (QWs) with variable composition, Fig.1. The etched structures are studied by cathodoluminescence (CL) revealing significant changes in the structure of the QWs, which is due to intermixing processes assisted by point defect generation during the etching process. Guides of different dimension are studied showing that the guide width is critical with respect to the structure of the QWs during the ICP processing.

## II. SAMPLES AND EXPERIMENTAL SETUP

Ridge waveguides of different dimensions were fabricated by ICP etching using chlorine-based gases,  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  and  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ , on InP based heterostructures. The raw substrate was composed by nine  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  QWs, with different concentrations of As, separated by 100 nm thick InP spacer layers, grown by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) on a bulk InP (100) substrate, Fig.1. The first step of the waveguides manufacturing consists of defining stripes in a positive resist layer by standard optical lithography. The following step is to transfer the structures on the mask layer by a RIE process using  $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2$ , thereafter the resist layer was removed by  $\text{O}_2$  plasma, followed by a deep etching by ICP resulting on the geometrical features defined by the mask, Fig. 2 [4].

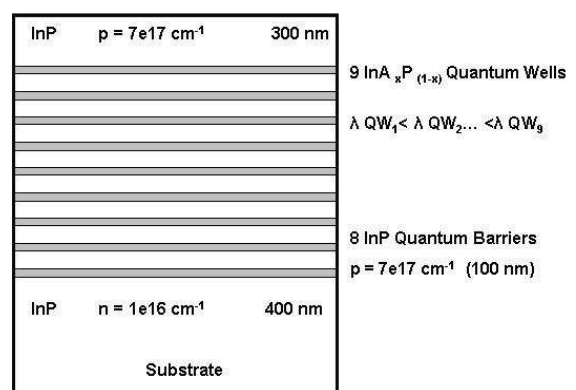


Figure 1. Schematic structure of InAsP/InP QWs grown on InP substrate. The As content of each QW is varied in order to obtain increasing wavelength emissions.

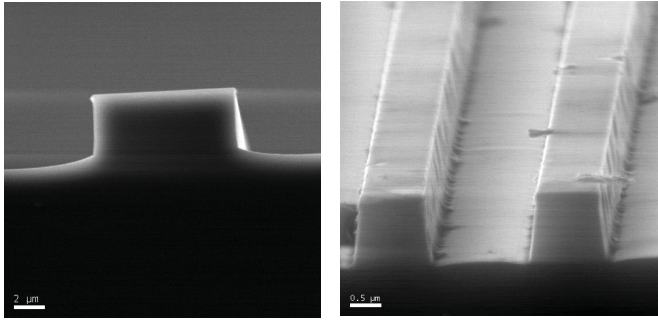


Figure 2. Scanning electron images (SEM) images of ICP guides for different widths.

In previous works we analyzed the stress induced by the mask, either  $\text{SiO}_x$  or  $\text{SiN}_x$  [5] in pure InP raw substrate. In this work, we have only used  $\text{SiN}_x$ . The etching time was varied, 1, 3, and 10 min, in order to fabricate structures with different heights, resulting in different rectangular guide sections, for different stripe widths defined by the masks.

The waveguides were studied by spatially and spectrally resolved CL. The measurements were performed at 80 K with a Gatan MonoCL2 system attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM) (Leo 1530). A liquid nitrogen cooled InGaAs array detector was used for recording spectrum images.

### III. RESULTS AND DISCUSSIONS

First, the morphology of the guides was studied in the SEM. One observes that the guides etched with  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  are higher than those etched with  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  at equivalent etching times. It means that the etching rate with the  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  mixture is faster than with the  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  one. Taking account of the etching depth all the QWs are removed in the etched floor after 10 min. of  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  etching, while the deepest QW was not removed after 10 min. of  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  etching.

#### A. Quantum Wells

The study of the QW emissions is useful for understanding the consequences of the etching processes on the material properties. The CL spectra of a bare reference sample and 20  $\mu\text{m}$  wide guides etched 10 min. with either  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  or  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  gas mixtures are shown in Fig.3. These spectra were measured in top view with 20 keV e-energy in order to probe the full structure. Only eight QW emissions are observed in the reference sample. This is probably a consequence of the fact that the ninth QW is close to the critical composition, and dislocations can be generated quenching the luminescence emission. This hypothesis needs to be corroborated by transmission electron microscopy (TEM).

One observes that the QWs have evolved during the etching processes. When compared to the reference the QWs emissions are shifted to the blue for both gas chemistries, pointing to intermixing phenomena [6]. The other relevant

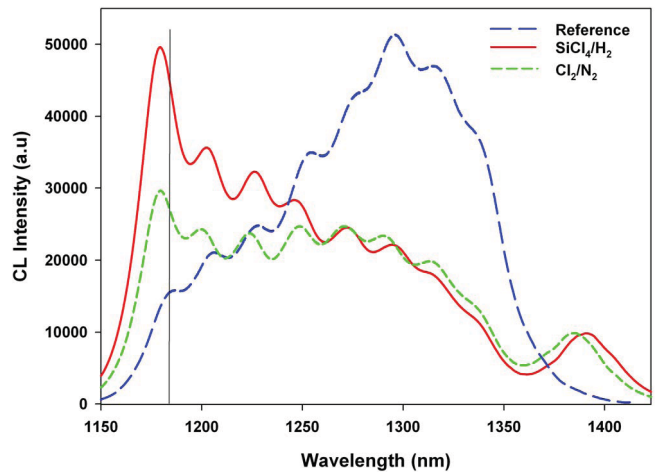


Figure 3. CL spectra at 80 K for  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  mixture,  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  mixture, and reference sample with 20 keV e-energy.

difference concerns the broad band around 1370 nm, which was absent in the reference, but peaks up after etching. This band is apparently composed of two or more components. It is also noticeable that the QWs are very well resolved after etching, as compared to the reference.

Fig.4 summarizes the results obtained for different guide widths for the two processes. The top view spectra were obtained in the center of 20  $\mu\text{m}$  and 1.5  $\mu\text{m}$  wide guides respectively, and different etching times for the two processes. It should be noted that the evolution of the QW emissions during etching is determined by the time of etching and the width of the guides. One can observe shifts of the QW emission; see the inset of fig.4d, where one follows the first QW emission for different etching times. One observes that it shifts to the blue with respect to the reference, for 1 min. to 3 min etching, while it shifts down to the red for 10 min. The blue shift illustrates intermixing, while the red shift observed at long etching times is rather probably due to QW thickness increase. It should be noticed that even after 10 min. etching the peak emission is blue shifted with respect to the reference. This is also consistent with the full width at half maximum (FWHM) of the CL peaks, which is broadened for increasing etching time. The spectra also show that for broad guides all the QW emissions are observed; while for narrow guides some of the bands associated with the deeper QWs disappear. This might be due to the damage induced by the ion bombardment on the side walls of the guide. The intermixing mechanisms can be induced by point defects generated during the etching process. These defects can be originated at the interface between the sample and the mask; depending on the mask type these defects can be either interstitials or vacancies; the diffusion of these defects would assist the intermixing of the QWs. It should be noted that this is observed in the center of the wide guides, where the influence of the side walls can be neglected [7]. Another source of defects can be the sidewalls, as observed in narrow guides and also in the edges of the wide guides.

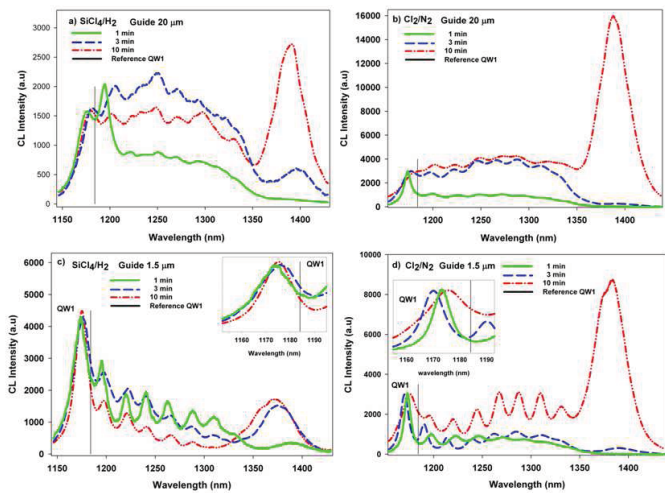


Figure 4. CL spectra at 80 K for different etching times: SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> process for a) 20 μm guide, and c) 1.5 μm guide, Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> process for b) 20 μm guide and d) 1.5 μm guide. The inset of c) and d) shows the blue and red shift of the QW1.

This kind of damage seems more severe and deeply disturbs the QWs structure. It has been claimed that persistent ion bombardment can generate macrodefects which could account for the severe damage of the QWs observed in narrow guides [8].

### B. 1370 nm CL band

The broad 1370 nm CL band is absent in the reference sample, but it peaks after etching. It is observed for both chemistries, although it is more intense for Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> etching, Fig.4. This band is significantly broader than the bands associated with the QWs, and it is complex showing more than one contribution.

It is observed close to the nominal spectral position of the ninth QW, which was not observed in the reference sample. In order to determine where is spatially located, depth resolved spectra were recorded, by varying the acceleration voltage of the e-beam, Fig. 5. One clearly observes that it is generated in the deep part of the structure. At the present time one cannot give a conclusive explanation about the origin of this band; although seems to be associated with the ninth QW. Future work will be devoted to the analysis of this activation process; which can be tentatively related to defect assisted diffusion mechanisms, similar to those responsible for intermixing.

### C. Dependence of the CL spectrum with temperature

The CL spectra of the reference sample and of two guides 3 μm wide fabricated with the two etching processes were recorded for increasing temperatures with 30 keV e-energy. One observes all the QW emissions for the reference sample

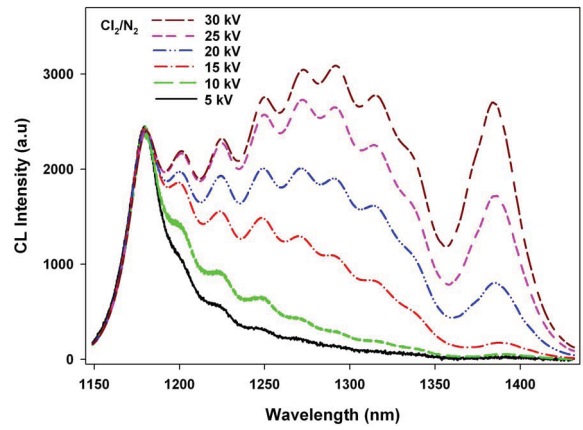


Figure 5. CL spectra at 80 K for different acceleration voltages for Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> process.

over the full temperature range, Fig.6c. They are also observed for the SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> etching, including the 1370 nm broad band, fig.6a. The results are different for the Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> process, fig.6b, for which one observes the higher energy QW emissions to disappear with the increase of temperature. Note that the thermal quenching of the QWs follows the order of confinement, first the one with the lower barrier, and successively the others. This cannot be due to a simple thermal emptying effect of the QWs, because one did not observe the same thermal quenching for the other two samples. The anomalous behavior of this band could be related to QW emptying through out the sidewalls, which points to more damaged walls when using Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> chemistry.

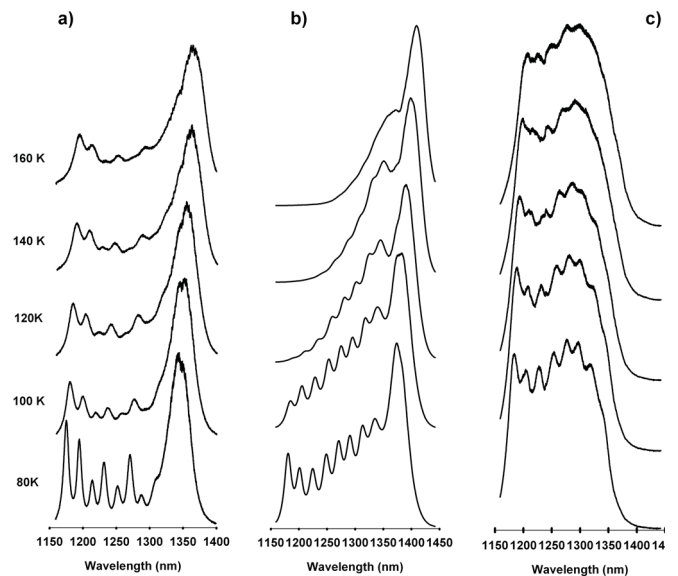


Figure 6. CL spectra recorded at different temperatures. a) SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> process, b) Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> process, and c) reference sample.

#### IV. CONCLUSIONS

ICP dry etching of InAsP/InP multiple QW structures were investigated using the SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> chemistries. The CL study revealed the influence of etching times and waveguide structures dimensions. Intermixing phenomena induced by the ICP process were revealed by the blue shift in the CL peaks associated with the different QW emissions. This indicates defect formation on QW structures after ICP process for both SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> chemistries. A red shift with respect to shorter etching times was seen for 10 min. etching, associated with a QW thickness increase. A broad band around 1370 nm was seen after the ICP process, probably related with the deepest QW emission.

#### ACKNOWLEDGMENT

V. Hortelano is especially grateful to the European Social Fund (SF) for her fellowships. The authors wish to thank F. Pommereau III-V Lab, Palaiseau, France, for kindly supply the samples.

#### REFERENCES

- [1] D.Park, T.H.Stievater, W.S.Rabinovich, N.Green, S.Kanakaraju, L.C.Calhoun, "Characterization of hydrogen silsesquioxane as a Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> inductively coupled plasma etch mask for air-clad InP-based quantum well waveguide fabrication", *J.Vac.Sci. Technol. B*, vol 24,pp 3153-3156, 2006.
- [2] V. Tolstikhin,"Regrowth-free multi-guide vertical integration in InP for optical communications", IPRM, 2011 Berlin, Germany.
- [3] M. Avella, J.Jiménez, F. Pommereau, J.P. Landesman and A. Rhallabi,"Introduction of defects during the dry etching of InP photonic structures: a cathodoluminescence study" *J Mater Sci: Mater Electron* vol 19, pp 171-175, 2008.
- [4] F.Pommereau, L.Legouezigou, S.Hubert, S.Sainson, J-P Chandouineau, S.Fabre, and G.-H. Duan, "Fabrication of low loss two-dimensional InP photonic crystals by inductively coupled plasma etching" *J. Appl. Phys.* vol 95, pp.2242-2245, 2003.
- [5] M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, and A. Rhallabi, "Process induced mechanical stress in InP ridge waveguides fabricated by inductively coupled plasma etching" *Appl. Phys. Lett.* vol 93, pp. 131913, 2008.
- [6] H.S.Djie, T.Mei, J.Arokiaaraj, P.Thilaka, "High-density plasma enhanced quantum well intermixing in InGaAs/InGaAsP Structure Using Arcon Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41, ppL867-L869, 2002.
- [7] Meng Cao, Hui-Zhen wu, Yang-Feng Lao, Chun-Fang Cao, Chen Liu, "InAs<sub>0.45</sub>P<sub>0.55</sub>/InP strained multiple quantum wells intermixed by inductively coupled plasma etching", *Materials Research Bulletin*, Vol 44, pp 2217-2221, 2009.
- [8] C.H.Chen, D.L.Green, E.L.Hu, "Diffusion and channeling of low-energy ions: The mechanism of ion damage", *J.Vac.Sci.Technol. B*, Vol. 13,pp 2355-2359, 1995.



# Intermixing in InP-based Quantum Well Photonic Structures Induced by the Dry-Etching Process: a Spectral Imaging Cathodoluminescence Study

V.Hortelano<sup>1</sup>, J.Jiménez<sup>1,a</sup>, J.P.Landesman<sup>2</sup> and A.Rhallabi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Optronlab, Ed. i+d, Paseo de Belén 1, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean-Rouxel Université de Nantes - CNRS, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France

<sup>a</sup>jimenez@fmc.uva.es (corresponding author)

**Keywords:** Dry etching, Indium phosphide, Quantum wells, Defects, Photonic device

**Abstract.** Ridge waveguides in InP-based heterostructures were fabricated by inductively coupled plasma (ICP) reactive ion etching using chlorine-based gases. The heterostructures included a series of 6 quantum wells (QW) made from quaternary material  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  emitting at 1.55  $\mu\text{m}$ , and located very close to the surface (first QW at 300 nm). The etched structures (different widths and depths) were characterized at room and low temperature (80 K) by spectrum image cathodoluminescence (CL). The signature of the QWs was used to investigate effects induced by the dry etching process. Defects (or defect complexes) were observed, especially close to the edges of the etched structures, as well as a blue-shift of the CL lines from the nominal position. This was attributed to some intermixing of the QWs. Intermixing is induced by the defects that form during the dry etching process. The origin of these defects is discussed, taking into account previous studies performed on similar samples, except for the fact that the etched material was bulk InP instead of QW layers.

## Introduction

Dry etching processes (based on plasma reactors) are common tools in the fabrication of 3-dimensionnal features in semiconductors, such as building blocks in photonic, electronic or optoelectronic components. For many applications, the critical dimensions are in the micron or sub-micron range [1]. The advantages of such dry etching processes are the reproducibility of the pattern transfer from the mask, and the possibility to obtain features with a high aspect ratio [2]. ICP reactive ion etching is interesting in this context because of the fast etch rates which can generally be achieved, and the possibility to control separately the ion fluxes and the ion energy at the surface, which is beneficial for the quality of the objects realized [3]. However, few investigations on the effects of dry etching under plasma discharge on the quality of the resulting objects have been published. Analyses of the impact of the plasma parameters on the shape, aspect ratio and residual sidewall roughness have been performed (see e.g. [4]). Changes in the crystal quality of the materials being etched have been paid less attention, although formation of defects with electrical or optical signature during such processing can affect the performance of the devices ([2], [5]). In particular it was shown that, due to the creation of point defects during the dry etching process, QW intermixing can occur in samples containing buried QWs ([6], [7]). Those experiments were carried anyhow on large area samples and could not yield any information on the location of the defects with respect to any etched feature with micron or sub-micron dimensions. Therefore, the approach based on spectrum image CL, for samples with shape similar to that of actual photonic components (e.g. rectangular ridge waveguides) was introduced some time ago ([8]). For those studies, the etching was performed on bulk InP samples. The formation of point defects (or defect complexes) related to the operating conditions of the dry etching process itself, but also to the nature of the material used for the masking layer ( $\text{SiO}_x$  or  $\text{SiN}_x$ ), was observed ([8]-[9]). The point defects observed on the CL spectra have an optical signature in the band gap; in addition an increase in the non-radiative recombinations



correlated to the spatial distribution of these defects is also seen on the CL images. In a second stage ([10]-[12]), the occurrence of mechanical stress profiles in the bulk InP – dry etched samples was also evidenced, and modeled through a finite element approach. In the present study, the methodology is applied to the investigation of etching-induced effects in the case where the wafers include a heterostructure with a series of QWs (emitting at 1.55  $\mu\text{m}$ ) located very close to the surface. The purpose was to extend the present understanding of the impact of such a technology process to cases close to actual objects of interest in the field of light emission or detection for optical telecoms. The idea, as proposed in the early work in this direction ([6], [7]), was to use the optical signature of the QWs as a probe of defect introduction, e.g. point defects broadening the CL line emission, or defect-induced intermixing inducing blue-shifts of the emission lines. The specific objective of the present study is therefore to show the effect of dry etching on the resulting properties of the materials etched, based on the methodology described above.

### Experimental set-up and samples

CL measurements were carried out in a Gatan XiCLone system attached to a SEM (LEO 1530-Carl-Zeiss). The detector used was a GaInAs-array that allows the acquisition of a complete spectrum at each pixel probed by the electron beam. Measurements were carried out both at room (RT) and low temperature (80 K). The ridge waveguides were studied in top-view once the masks were removed after etching.

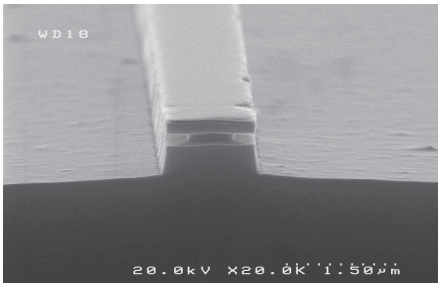


Fig. 1: Scanning electron microscope image of a ridge waveguide after ICP etching. The QW layers have been chemically etched.

Etching was performed on samples grown by metalorganic chemical vapor deposition on InP substrates. Those samples are quite similar to “standard” double-SCH QW laser structures, the feature of interest for the present work being the fact that a series of 6 QWs made from quaternary material  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  (adjusted for emission at 1.60  $\mu\text{m}$  at RT) was included close to the surface, the first QW lying at a depth of 300 nm. Preparation of the etched devices was performed according to the procedure described previously ([11]). Figure 1 shows a scanning electron microscope (SEM) view, in cross section, of such a device, the QW layers have been chemically etched away to view their location.

### Results and discussion

On figure 2 is displayed a series of CL spectra measured at RT corresponding to etched waveguides of different widths, from 1.5 to 16.5  $\mu\text{m}$ . Etching was performed in this case for 10 minutes, which corresponds to an etching depth of 4  $\mu\text{m}$  under the conditions used (as measured on an isolated feature, indeed dry etching also leads to “aspect ratio differential etching”, but this is observed only due to the proximity of different features). The CL spectra were measured on the top surface of the devices. The spectrum of a reference, un-etched, sample is also shown for comparison. A blue-shift is clearly seen on fig. 2, with the maximum shift for narrowest samples. To better see this effect, the CL spectra have been fitted in order to plot the peak position. This is shown on figure 3. The blue-shift is in the order of 10 nm for the narrowest ridges, which cannot be attributed to mechanical stress effects ([12]). Such blue-shifts have already been observed due to quantum well intermixing ([13]).

Next the CL measurements were performed at low (80 K) temperature. In a first stage, the QW structures were investigated in samples where the etch depth did not reach the bottom, in order to probe the direct effect of the ion fluxes on these structures. On figure 4 can be seen a set of spectra measured after 1 minute etching (corresponding to an etching depth of 250 nm on isolated structures – i.e. the etch depth is slightly less than the depth of the first QW), on a 20  $\mu\text{m}$ -wide ridge; three

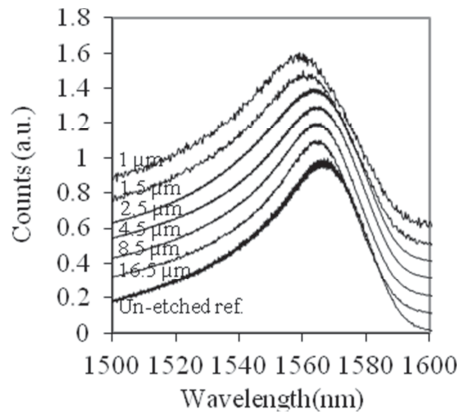


Fig. 2 Normalized CL spectra measured at RT for the QW transitions for the ridge samples (width: 1.5, 2.5, 4.5, 8.5 and 16.5  $\mu\text{m}$ ) etched 10 min. The spectra have been shifted upwards for clarity.

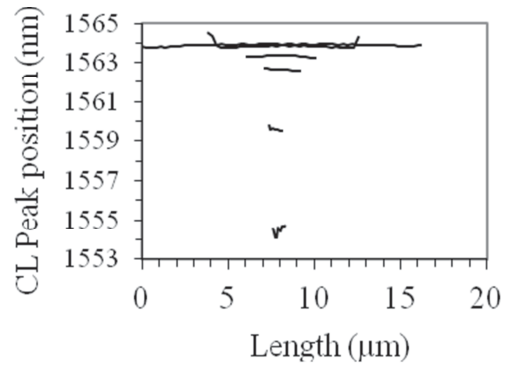


Fig. 3 CL peak position across the ridges etched 10 min., measured at RT. Each line corresponds to a specific width; the different curves have been centered arbitrarily along the x-axis for clarity. Each linescan shows the central wavelength of the CL spectra measured across the corresponding ridge.

spectra are displayed on this figure: the spectrum measured inside the ridge (in the un-etched region) shows the blue-shift, by comparison to the reference. It also shows 2 contributions, indicating that the QW intermixing is not homogeneous in the ridge. Due to the loss of spatial resolution of the CL experiment at low temperature (induced by the long diffusion range of the generated carriers), we were not able to resolve spatially the different contributions. In addition, the spectrum measured beside the ridge, in the etched area, displays a strong broadening, indicating that although etching has not reached the first QW, some defect diffusion has already occurred. Finally, figure 5 gives 2 spectra measured at LT on the 20  $\mu\text{m}$ -ridge after 10 min. etching (depth: 4  $\mu\text{m}$ ). The structure is now completely etched. The spectrum in dashed line is obtained with the electron beam focused on the center of the ridge, while the other spectrum was measured on the side, showing some additional features at longer wavelength which we attribute to defects (or defect complexes) forming as a consequence of the interaction with the ion flux. CL mappings (not shown here) indicate a clear spatial correlation between the region where these defects lines have maximum intensity (edges of the ridge) and the maximum quantum well intermixing, as evidence by the blue shift.

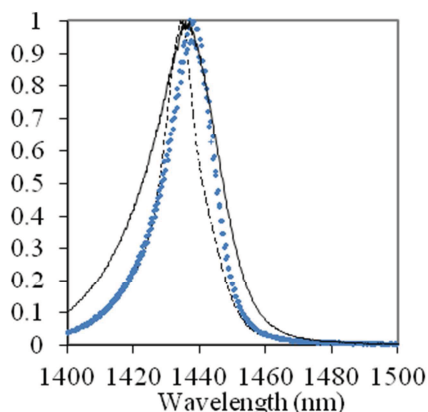


Fig. 4: CL spectra for the sample etched 1 min. (width: 20  $\mu\text{m}$ ). Full line: electron beam outside ridge (i.e. on etched away region); dashed line: electron beam on ridge; "+": un-etched reference sample.

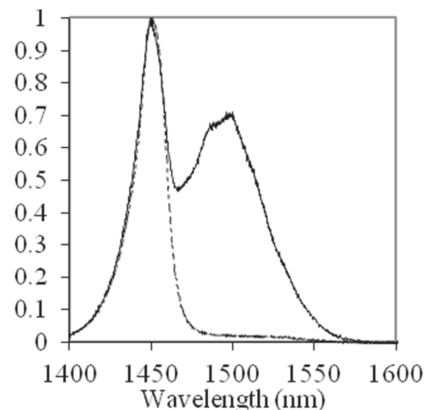


Fig. 5: CL spectra for the sample etched 10 min. (width: 20  $\mu\text{m}$ ). Dashed line: electron beam on the center of ridge; full line: electron beam on side of the ridge.

## Summary

Defect formation on QW structures after ICP reactive ion etching has been shown in samples consisting in rectangular ridges (waveguides) with different depths. The signature of these defects consists in 2 effects: first a direct observation, on the spatially-resolved CL spectra, of additional features occurring at a wavelength longer than that of the QW emissions (indicating that the features have to be associated with some kind of defect or defect complexes in the band-gap of the QW structures), second a blue-shift of the QW emissions (in the order of 10 nm for the narrowest structures). The blue-shift is interpreted in terms of intermixing taking place in the quantum-well structures, as a consequence of the presence of defect or defect-complexes. This kind of intermixing phenomenon has already been observed and even used in the technology of photonic devices, anyhow to our knowledge this study is the first to reveal occurrence of intermixing in such structures as a consequence of the dry-etching process in high-density ICP reactors. The detailed mechanism by which defect formation occurs still has to be identified, although some previous work already addressed possible causes.

## Acknowledgements

The authors thank Dr. F. Pommereau (Alcatel-Lucent Thales III-V Lab, Marcoussis, France) for providing the etched samples.

## References

- [1] S. J. Choi, K. Djordjev, S. J. Choi, P.D. Dapkus, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 301-305.
- [2] R. Cheung, S. Thomas, M. Watt, M.A. Foad, C.M. Sotomayor-Torres, C.D.W. Wilkinson, U.J. Cox, R.A. Cowley, C. Dunscombe, R.H. Williams, *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) 1189-1198.
- [3] F. Pommereau, L. Legouezigou, S. Hubert, S. Sainson, J. P. Chandouineau, S. Fabre, G. H. Duan, B. Lombardet, R. Ferrini, R. Houdré, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2242-2245.
- [4] C. H. Kim, W. J. Kim, A. Stapleton, J. R. Cao, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, *J. Opt. Soc. Am. B* 19, (2002) 1777-1781.
- [5] N. G. Stoffel, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992) 651-658.
- [6] H. F. Wong, D. L. Green, T. Y. Liu, D.G. Lishan, M. Bellis, E. L. Hu, P. M. Petroff, P. O. Holtz, J. L. Merz, *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988) 1906-1910.
- [7] C. H. Chen, D. G. Yu, E. L. Hu, P. M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 3684-3687.
- [8] M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, A. Rhallabi, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 223510-1 to 2235120-3.
- [9] M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, A. Rhallabi, *Mater. Sci. Eng. B* 147 (2008) 136-140.
- [10] M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, A. Rhallabi, *J. Mater. Sci: Mater. in Electron.* 19 (2008) S171-S175.
- [11] M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, A. Rhallabi, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 131913-1 to 131913-3.
- [12] R. Chanson, A. Martin, M. Avella, J. Jiménez, F. Pommereau, J. P. Landesman, A. Rhallabi, *J. Electron. Mater.* 39(6) (2010) 688-693.
- [13] H. S. Djie, T. Mei, J. Arokiaraj, P. Thilaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L867-L869.

# Composition profiles in InP/InAsP quantum well structures under the effect of reactive gases during dry etching processes – luminescence and SIMS

Jean-Pierre Landesman<sup>1</sup>, Juan Jiménez<sup>2</sup>, Vanesa Hortelano<sup>2,3</sup>, Yoan Léger<sup>4</sup>, Hervé Folliot<sup>4</sup>, Thomas Delhayé<sup>5</sup>, Alfredo Torres<sup>2</sup> and Ahmed Rhallabi<sup>6</sup>

<sup>1</sup>: Institut de Physique de Rennes, CNRS-INP-UMR 6251, Université Rennes 1, F-35042 Rennes, France

<sup>2</sup>: Dpto. Física de la Materia Condensada, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

<sup>3</sup>: Humboldt-Universität zu Berlin; Institut für Physik; Newtonstrasse 15, 12489 Berlin, Germany

<sup>4</sup>: FOTON, CNRS-INSIS-UMR 6082, INSA Rennes, F-35708 Rennes, France

<sup>5</sup>: Université Rennes 1, F-35042 Rennes, France

<sup>6</sup>: Institut des Matériaux Jean-Rouxel, CNRS-INC-UMR 6502, Université Nantes, F-44322 Nantes, France

e-mail: Jean-Pierre.Landesman@univ-rennes1.fr

**Short-Abstract**—We have investigated the effects of reactive gases used during the deep reactive ion etching process of InP-based photonic structures in an inductively-coupled plasma (ICP) reactor. Samples with a specific structure, including 9 InAsP/InP quantum wells (QW) with graded As/P composition, were designed. Different chlorine-based gas chemistries were tested. Characterization was performed using cathodo-luminescence (CL) and photo-luminescence (PL) at different temperatures, and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The luminescence lines display a blue shift upon exposure to the reactive gases, and a strong spectral sharpening. We discuss the influence of Cl diffusion and thermal processes during etching on these modifications.

## I. INTRODUCTION

Reactive ion etching is commonly used as a micro- or nano-technology tool in most clean room facilities involved in photonics, in particular in InP-based materials. In particular, using ICP reactors, it is possible with adequate chemistries to reach etch rates in the range of microns per minute, which is favorable for the fabrication of devices involving structures with depths up to several microns, where the shape, orientation of the walls, aspect ratio, ... play dominant roles in device performance [1]. However, these processes may induce defects of many different kinds in the materials [2]. In this work, we address this issue, by investigating the changes in the luminescence spectral properties on samples which have been designed for such purpose, and exposed to the dry etching flux of an ICP reactor, operating under different Cl-based conditions.

## II. EXPERIMENTS

### A. Samples

Fig. 1 illustrates the sample structure, which was grown by gas-source molecular beam epitaxy. The InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> QWs were fabricated with a constant thickness of 7.2 nm, and a gradual As/P composition such that the QW with largest energy band

gap is located closest to the surface. For the dry etching processes, two commercial ICP reactors were used to vary the composition of the reactive gases between SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar and Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Powers of the excitation source and sample bias were optimized for each chemistry. We performed two kinds of etching processes: 1) Exposure of large area samples either directly or protected by a SiN<sub>x</sub> hard mask to the etching gas; 2) Standard etching processes with rectangular waveguide structures defined by optical lithography.

### B. Characterizations

For the investigations on large area samples, we used both spectral imaging CL at room temperature and 80 K, PL at 15 K, and SIMS. For the investigations on ridge waveguide structures, we used spectral imaging CL at room temperature and 80 K, under top view and cross-section configurations.

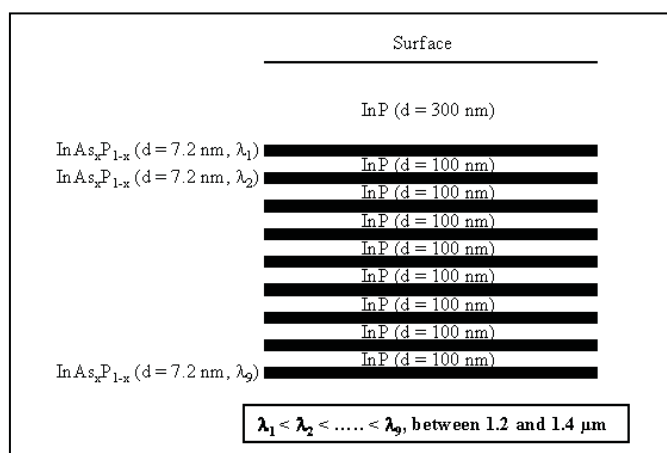


Figure 1. Sample structure.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows the SIMS profiles measured on both the reference sample (after epitaxial growth), and a large area



sample exposed directly to the  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  etching process (i.e. without mask layer).

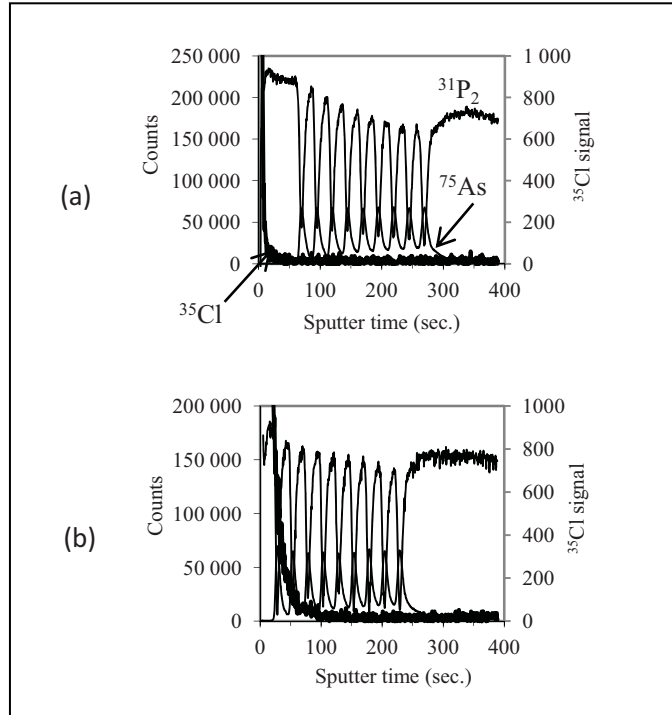


Figure 2. SIMS profiles obtained with a  $\text{Cs}^+$  source on the un-etched reference sample (a) and the sample etched 3 mins with  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  (b). The signals at masses 31 ( $\text{P}_2$ ), 35 (Cl) and 75 (As) were recorded.

The main observation is the presence of a Cl profile extending below the surface after etching started. After 3 mins. etching under the conditions used in this case, the InP cap layer has been almost etched, and the Cl penetrates up to the 3<sup>rd</sup> QW.

The PL spectra measured at 15 K on different large area samples are shown on fig. 3. The two main observations are:

- 1) a blue-shift of all the QW related luminescence lines upon exposure to the etching gas, up to 5 meV for the  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  – 2 mins exposure
- 2) a strong narrowing of the luminescence lines, from 8 meV FWHM for the ref. sample to 5 meV for the  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  – 2 min exposure, in average.

We also studied the evolution of the intensity of all the individual luminescence lines as a function of excitation power density. A quasi-linear dependence was observed, indicating that the nature of the excitonic transition remains unchanged. We can assume from this observation that the changes observed on the luminescence lines in the etched samples are not related to impurity bound excitons..

From these observations, one can tentatively argue that exposure to etching gases in our conditions induces a diffusion of Cl atoms, which might modify the composition profiles in the structures in a sense that increases the confinement energy of the QW transitions, and strongly sharpens them. A model for this modification will be presented.

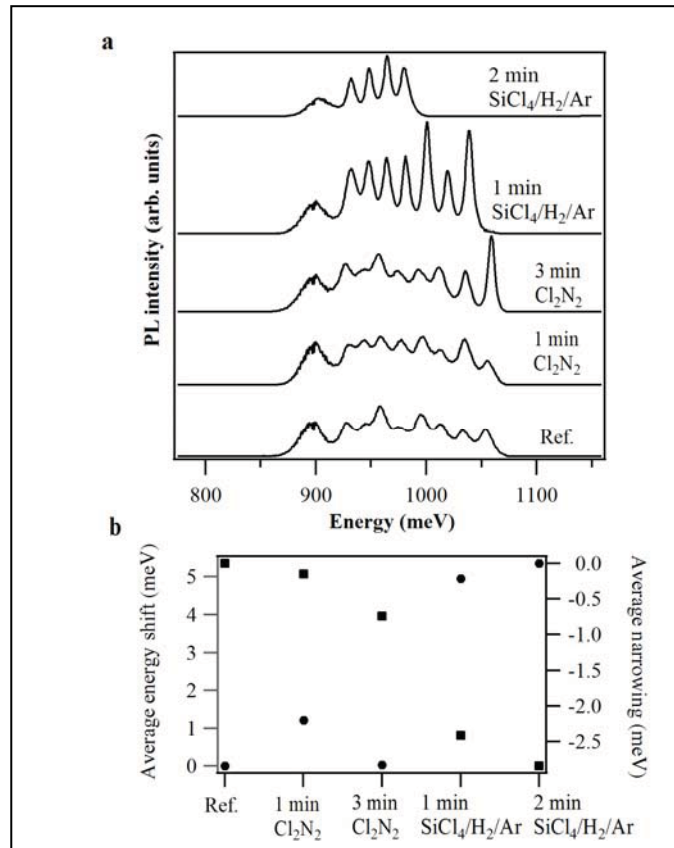


Figure 3. (a) PL spectra measured at 15 K with 1064 nm laser on the different samples. (b) Average energy shift of the 9 QWs (●) and spectral narrowing (■)

#### ACKNOWLEDGMENT

We thank Frédéric Pommereau (Alcatel-Lucent Thalès 3-5 Labs, Marcoussis, France) for providing the samples.

#### REFERENCES

- [1] S. J. Choi, K. Djordjev, S. J. Choi, P.D. Dapkus, "CH<sub>4</sub>-based dry etching of high Q InP microdisks" J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 20, pp. 301-305, 2002.
- [2] C. H. Kim, W. J. Kim, A. Stapleton, J. R. Cao, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, "Quality factors in single-defect photonic-crystal lasers with asymmetric cladding layers" J. Opt. Soc. Am. B, vol. 19, pp. 1777-1781, 2002.
- [3] M. Cao, H.Z. Wu, Y.F. Lao, C.F. Cao, C. Liu, "InAs<sub>0.45</sub>P<sub>0.55</sub>/InP strained multiple quantum wells intermixed by inductively coupled plasma etching" Mat. Res. Bull., vol. 44, pp. 2217-221, 2009.
- [4] K.H. Lee, K. Thomas, A. Gocalinska, M. Manganaro, E. Pelucchi, F. H. Peters, and B. Corbett, "SiN<sub>x</sub>-induced intermixing in AlInGaAs/InP quantum well through interdiffusion of group III atoms" J. Appl. Phys., vol. 112, pp. 093109-1-093109-4, 2012.
- [5] O. Hulko, D. A. Thompson, B. J. Robinson, and J. G. Simmons, "Quantum well intermixing of a quantum well structure grown on an InAsP metamorphic pseudosubstrate on InP" J. Appl. Phys., vol. 105, pp. 073507-1-073507-6, 2009.
- [6] M. Cao, H.Z. Wu, Y.F. Lao, C.F. Cao, C. Liu, G.J. Hu, "Temperature dependence of photoluminescence from as-grown and plasma-etched InAs<sub>0.45</sub>P<sub>0.55</sub>/In<sub>0.68</sub>Ga<sub>0.32</sub>As<sub>0.45</sub>P<sub>0.55</sub> strained single quantum well", J. Alloys and Compounds, vol. 491, pp. 595-598, 2010.
- [7] M. Cao, Y.F. Lao, H.Z. Wu, C. Liu, Z.S. Xie, and C.F. Cao, "Luminescence enhancement of plasma-etched InAsP/InGaAsP quantum wells" J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 26, pp. 219-223, 2008.

# Cathodoluminescence Study of Orientation-Patterned GaAs Crystals for Nonlinear Optics

O. MARTÍNEZ,<sup>1,3</sup> M. AVELLA,<sup>1</sup> V. HORTELANO,<sup>1</sup> J. JIMÉNEZ,<sup>1</sup>  
C. LYNCH,<sup>2</sup> and D. BLISS<sup>2</sup>

1.—Optronlab Group, Departamento Física de la Materia Condensada, Centro I+D, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain. 2.—Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, Hanscom AFB, MA 01731, USA. 3.—e-mail: oscar@fmc.uva.es

Orientation-patterned (OP) GaAs crystals are very promising for their use in nonlinear optical applications. In particular, mid-infrared and terahertz lasers can be generated by frequency conversion from shorter-wavelength sources. However, the quality of the crystals is crucial for high conversion efficiency, as the presence of defects with electrooptical signatures can contribute to optical losses. The study of these defects is a step toward the improvement of OP-GaAs crystals. We present here a spectroscopic cathodoluminescence study of the distribution of the main defects. Tentative relations between defects and the optical propagation losses are discussed.

**Key words:** GaAs, nonlinear optics, quasi phase matching, orientation-patterned crystals, cathodoluminescence, antiphase boundaries

## INTRODUCTION

Infrared (IR) and terahertz (THz) frequency generation presents a high potential for applications in IR spectroscopy, remote gas sensing, IR countermeasures for aircraft protection, and THz imaging. For these purposes one needs compact and efficient tunable laser sources operating at room temperature. These specifications can be met by using nonlinear optical materials for frequency conversion. In particular, GaAs presents a high potential because of several properties, such as its large second-order optical susceptibility, high transparency in a broad IR range (0.9  $\mu\text{m}$  to 18  $\mu\text{m}$ ), and excellent thermal properties. However, GaAs is not birefringent, so phase matching is not possible. Instead, one can build up structures by alternating the sign of the second-order optical susceptibility to produce IR and THz sources based on the principle of quasi phase matching (QPM).<sup>1</sup> These structures can be prepared by growing a grating of GaAs crystals with alternating orientation, so-called orientation-patterned GaAs crystals (OP-GaAs),<sup>2,3</sup> which are periodic

gratings of inversion domains separated by antiphase boundaries (APBs). The domain widths range from 20  $\mu\text{m}$  to 2 mm, depending on the pump and signal frequencies.<sup>2-4</sup> These crystals are inserted into an optical parametric oscillator (OPO), generating laser sources with wavelengths ranging from 2  $\mu\text{m}$  to the THz range. The signal wavelength range is determined by the choice of the pump laser wavelength and the period of the OP-GaAs grating. To accommodate the pump and signal beams the OP crystal must have thickness  $>500 \mu\text{m}$ . To meet this requirement, it is desirable to achieve very fast growth rates for the periodic [001]/[00 $\bar{1}$ ]-oriented GaAs domain structure.<sup>4</sup> Hydride vapor-phase epitaxy (HVPE) is a technique fulfilling the requirements for growing thick layers suitable for QPM. The bottlenecks to achieving high conversion efficiency are fabrication of high-quality crystals in order to minimize optical losses, and preservation of the grating period all over the crystal to maintain the efficiency of the nonlinear interaction. In addition to the purely geometric aspects concerning the gratings, such as the vertical (110) APBs formed by As-As and Ga-Ga antibonds, the crystal thickness, the preservation of the grating period, or the merging of domains with increasing thickness, one

(Received September 15, 2009; accepted February 1, 2010; published online February 24, 2010)



also needs to control the presence of defects with electrooptical signature,<sup>5</sup> either point defects or extended defects. These can have detrimental consequences for the conversion efficiency. We present here a cathodoluminescence (CL) study of OP-GaAs crystals, aiming to reveal the main defects and how they are distributed inside the OP-GaAs crystals. Possible contributions to the optical losses are discussed.

## EXPERIMENTAL PROCEDURES

Epitaxial growth of OP semiconductor layers suitable for bulk QPM nonlinear optics requires templates with crystallographic orientation modulation.<sup>2–5</sup> Orientation-patterned templates can be epitaxially fabricated using molecular-beam epitaxy (MBE).<sup>2–4</sup> First, a Ge layer is deposited on a vicinal GaAs substrate (tilted 4° towards {111}B); then, a GaAs layer crystallographically inverted with respect to the GaAs substrate is deposited. This GaAs(001)/Ge/GaAs(00 $\bar{1}$ ) structure is lithographically etched, creating a periodic template of (001) (substrate) and (00 $\bar{1}$ ) (epitaxial layer) oriented GaAs seeds. Thick OP-GaAs crystals were regrown on those templates by low-pressure HVPE in a custom-built reactor at the US Air Force Laboratory Hanscom Research Site.<sup>6</sup> The use of a low-pressure reactor, instead of an atmospheric-pressure reactor, allows more efficient use of the reactant gases at high velocity and high partial pressure. The system consists of a horizontal quartz tube, heated by a three-zone furnace and sealed to allow low-pressure operation in the range of 1 Torr to 5 Torr. HCl vapor passing over a liquid Ga source reacts to form GaCl, which is transported onto the substrate. The arsenic source consists of arsine (AsH<sub>3</sub>), which decomposes on the surface. Rapid growth rates (up to 200  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) can be attained using low-pressure HVPE; therefore, layers with thickness exceeding 1 mm can be grown in a single run of 10 h to 12 h of continuous growth.<sup>4</sup> The uniformity of the crystals is very important; one should consider that, during such long growth runs, parasitic nucleation of GaAs on the quartz reactor walls can occur. The formation of these parasitic crystals has the practical consequence of depleting the supply of nutrients, slowing the growth rate, and altering the growth conditions, with corresponding changes in the crystal properties, as well as affecting growth faceting, which can disturb the homogeneity of the domain grating. Some samples were annealed at 950°C in order to study the nature of the main defects present in the OP-GaAs crystals.

The characterization of the OP-GaAs crystals was carried out by spectrally resolved CL measurements using a XiCLOne (Gatan UK) CL system attached to a LEO 1530 (Carl-Zeiss) field-emission scanning electron microscope (FESEM). The luminescence signal was detected with a Peltier-cooled charge-coupled device (CCD) camera allowing the acquisition

of the full spectrum at each probed pixel. Spectrum imaging (SI) analysis consists of the overall treatment of the spectra, converting the acquired CL images to the distribution images of the different spectral parameters [intensity, peak wavelength, and full-width at half-maximum (FWHM), relative intensity of the bands, etc.] of the different luminescence band emissions. The measurements were carried out at 80 K.

## RESULTS AND DISCUSSION

The samples were cleaved in order to expose the lateral facet of the OP-GaAs crystal. This cleaved surface consists of the (1 $\bar{1}0$ )/(110) planes of the alternating [001]/[00 $\bar{1}$ ] domain orientations, as shown in Fig. 1. This figure shows a low-resolution CL image of a cleaved surface, where the OP grating is revealed by the CL contrast. The CL images show the inhomogeneity of the samples in terms of light emission efficiency. The contrast of these images is determined by the ratio between radiative and non-radiative recombination paths, which yields information about the distribution of nonradiative recombination centers. The two domain orientations show different CL brightness; in general the [00 $\bar{1}$ ] domains look brighter than the [001] domains as a consequence of the different incorporation rate of defects in the two domains, because of their different faceting.<sup>5</sup> While [001] domains present low-index faceting, i.e., {001}, [00 $\bar{1}$ ] domains are faceted by high-index planes, i.e., {111}B; these facets have also been indicated in Fig. 1. In undoped GaAs, even for slightly substoichiometric [As]/[Ga] ratio, the main nonradiative defect is the As antisite, As<sub>Ga</sub>, which is related to the main deep level in GaAs, the so-called EL2 level.<sup>7</sup> The {111}B facets incorporate less As

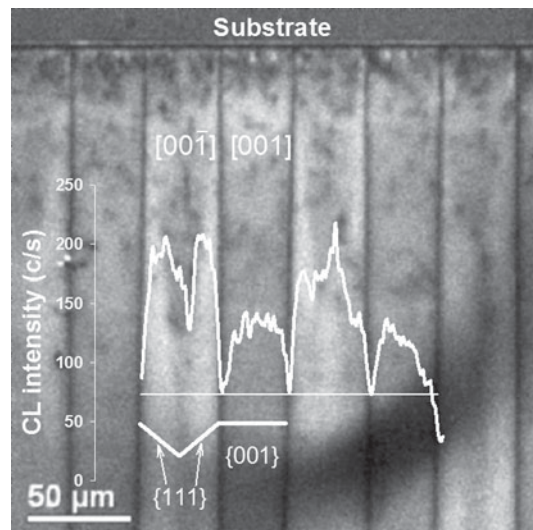


Fig. 1. Large-area panchromatic CL image of the (1 $\bar{1}0$ )/(110) cleaved plane of a 60- $\mu\text{m}$ -period grating OP-GaAs crystal. An intensity profile along a transverse scanning line is superimposed. The growth facets are also indicated.

than the {001} facets, which would account for the lower emission efficiency of the [001] domains.

The CL image shows local areas of dark contrast inside the domains in the regions close to the template; these regions of reduced emission are associated with extended defects, probably dislocations. This kind of defect can be observed within a region extending a few tens of micrometers from the template. In this region, there is not a significant difference between the two domain orientations, because the contrast of the CL image is mainly dominated by the dark defects, which are probably gathering a part of the excess As. Dislocations are probably generated by the mismatch between the HVPE layer and the template.<sup>8</sup> Away from the dislocation-rich region, the individual domains become more homogeneous in terms of luminescence emission, observing the above-mentioned brighter CL emission in the [001] domains. It is also interesting to note the presence of a slightly shadowed trace along the center of the [001] domains, following the growth trajectory of the ridge formed by the two {111}B facets forming the growth front of these domains (Fig. 1), which indicates easier incorporation of As along this crystallographic direction compared with the {111}B facets.

Figure 2 shows a typical case where one observes the [001] domains broadening at the expense of the [001] domains. Different causes can contribute to this poor geometry, e.g., the planar template orientation, the growth temperature, and the parasitic nucleation that can severely modify the effective [As]/[Ga] flow ratio along the growth run.<sup>4</sup>

The domain walls appear dark in the CL images, with a marked decrease of the CL intensity relative to the domain cores (see the intensity profile along a transverse scanning line in Fig. 1); the quenching of the domain walls can attain a factor of three to four

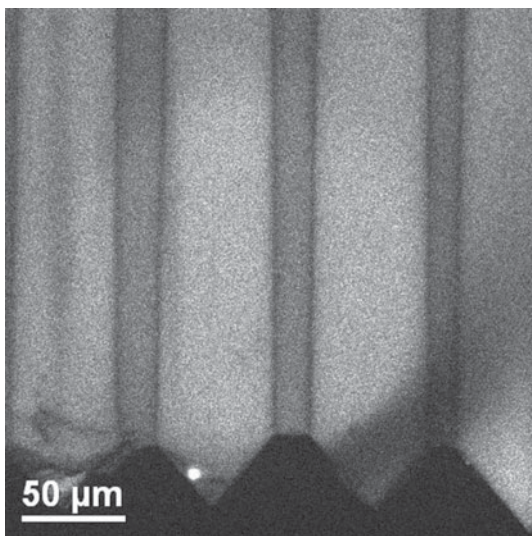


Fig. 2. Large-area panchromatic CL image of an OP-GaAs crystal growing with nonvertical walls.

compared with the domains, depending on the sample and the domain orientation. On the other hand, the lateral extension of the shadow area around the domain walls is around 2  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$  on each side, which is the result of the diffusion of the minority carriers towards the APBs; the antibonds As-As and Ga-Ga are active nonradiative recombination centers.<sup>9</sup> Nevertheless, the quenching of the CL at the domain walls is less intense than expected for the activity of the antibonds. On the other hand, the dark area surrounding the APBs revealed by CL is not uniform, suggesting an irregular domain wall recombinative atmosphere; this suggests that the domain walls are gathering defects which partially suppress the antibonds, with corresponding fluctuations in the nonradiative recombination activity along the domain walls.

Typical CL spectra recorded in different characteristic zones of the OP-GaAs crystals are shown in Fig. 3. These spectra are characteristic of undoped GaAs. The near-bandgap (NBG) emission consists of an asymmetric band peaking at 822 nm (1.508 eV), which corresponds to a bound exciton, and the high-energy-side overlapping band-to-band transition.<sup>9</sup> Several defect-related bands are observed, at 890 nm (1.39 eV), 910 nm (1.36 eV), 927 nm (1.337 eV), and

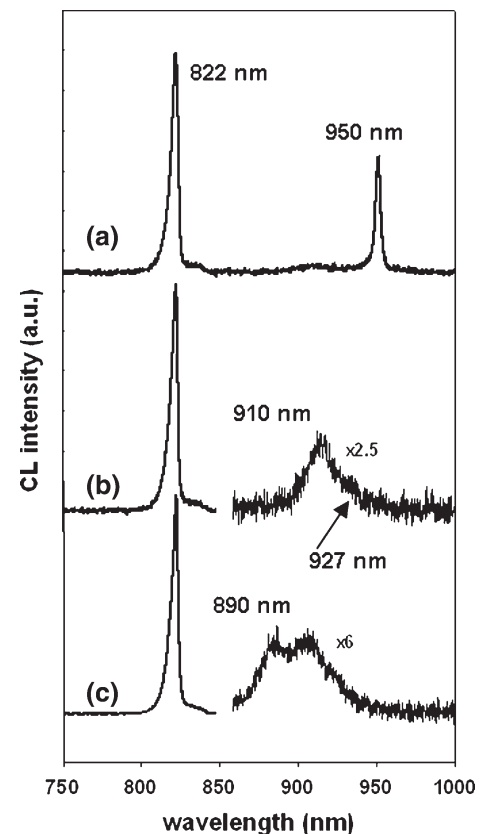


Fig. 3. Typical CL spectra obtained at selected regions of the OP-GaAs crystals: (a) selected zones of the domain wall, (b) general spectrum inside the domains and at the domain walls in zones different from those giving spectrum (a), (c) close to the template.

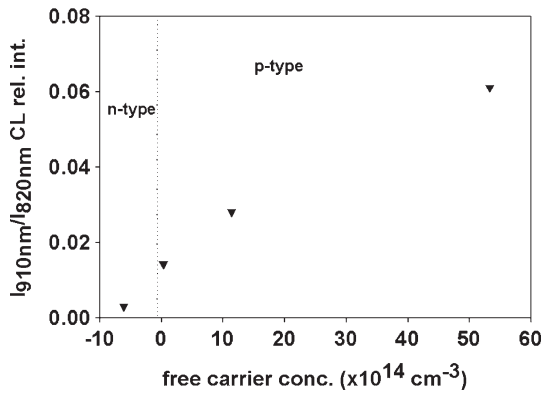


Fig. 4. Plot of the relative CL intensity of the 910-nm ( $V_{\text{Ga}}$ -related) band versus the free carrier concentration. The data were obtained on substrates grown in the same reactor where the OP crystals were grown, varying the conditions to change the free carrier concentration. Note that negative values on the x-axis indicate a change of free carrier type.

950 nm (1.31 eV). The band at 890 nm is exclusively observed at the interface between the GaAs layer and the template. This band has been related to  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Ga}_{\text{As}}$  complexes<sup>10</sup>; in our case, its appearance close to the template suggests that it could be due to a similar complex, involving Ge instead of Si. Nevertheless, its relevance is very reduced, because it is only observed in a very narrow region. The band at 910 nm is the main defect-related band. It has been associated with Ga vacancy complexes ( $V_{\text{Ga}}$  complexes)<sup>11</sup> in undoped GaAs. The shoulder peaking at 927 nm always accompanies the 910-nm band, and can be tentatively associated with a phonon replica of the acceptor transition related to the 910-nm band. The 910-nm band provides very useful information, since we observed a correlation between the intensity of this band and the free hole concentration in control samples grown under different HCl flows, which inhibits the incorporation of Si arising from the reactor walls (Fig. 4). Therefore, the presence of an intense 910-nm emission suggests that the material is *p*-type.

The spatial distribution of the different spectral parameters was extracted from the spectrum images and is presented in Fig. 5, together with the profiles along a transverse scan line. The monochromatic (822-nm) emission intensity of the excitonic band (Fig. 5a) and the monochromatic (910-nm) emission intensity of the  $V_{\text{Ga}}$ -related defect band (Fig. 5b) present similar contrast. The domain walls appear dark for both emissions because of the nonradiative recombination activity of the walls. In order to reveal the distribution of the  $V_{\text{Ga}}$ -related centers, without the influence of the nonradiative recombination centers, we generated an image of the relative intensity of the defect-related emission ( $I_{910 \text{ nm}}/I_{822 \text{ nm}}$ ), which is shown in Fig. 5c. In this figure, local enhancement of the  $[V_{\text{Ga}}]$  is observed, surrounded by a depleted area at both sides of the walls, the depletion being deeper in the  $[00\bar{1}]$  domain side. This is consistent with our previous discussion of higher incorporation of excess As in the  $[00\bar{1}]$ -oriented domains, favoring the formation of typical As-rich defects as  $V_{\text{Ga}}$ . This behavior is also consistent with our hypothesis of the gathering of defects by the domain walls. An accumulation of Si at the APBs in Si-doped GaAs was reported in Ref. 12, evidencing the defect decoration of the APBs.

The band peaking at 950 nm is only observed in selected regions of the domain walls, its appearance being very irregular. The origin of this band is a matter of controversy. A band peaking around this energy was related to the  $\text{Ga}_{\text{As}}$  acceptor<sup>13</sup>; however, our samples are grown under As-rich conditions, which do not favor the creation of  $\text{Ga}_{\text{As}}$  antisite defects, even if the region surrounding the domain wall can constitute local conditions favoring the formation of  $\text{Ga}_{\text{As}}$ -like defects. On the other hand, this band was not observed in samples grown under Ga-rich conditions. This observation makes very improbable the relation between the 950-nm band and the  $\text{Ga}_{\text{As}}$  defect. Furthermore, under our growth conditions it was only observed at the very early growth stages, close to the template. At the present time, we have not been able to establish a relation between the growth conditions and the

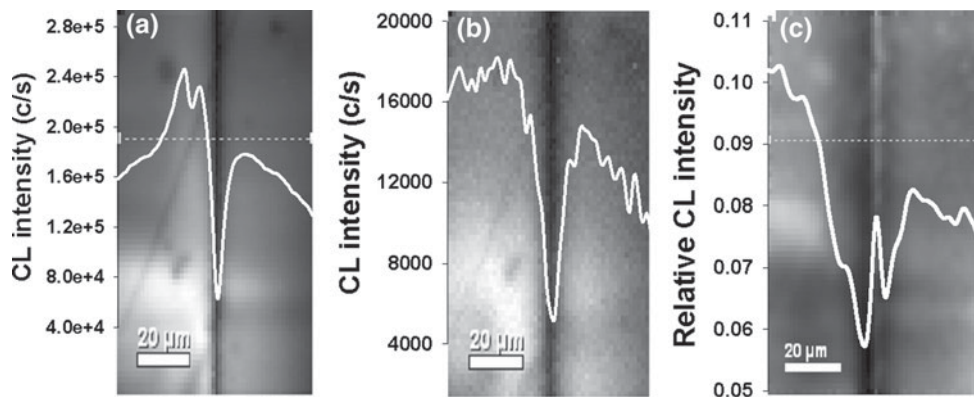


Fig. 5. Monochromatic images and transverse profiles: (a) 822-nm band amplitude, (b) 910-nm band amplitude, (c) relative amplitude of the 910-nm band ( $I_{910 \text{ nm}}/I_{822 \text{ nm}}$ ).



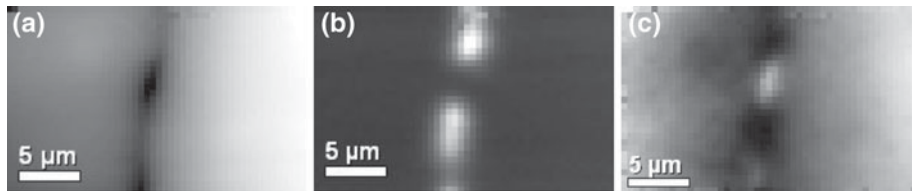


Fig. 6. Monochromatic images on an annealed sample (see text): (a) 822-nm band amplitude, (b) 950-nm band amplitude, (c) relative amplitude of 910-nm band normalized to the total emission ( $I_{910 \text{ nm}}/(I_{822 \text{ nm}} + I_{910 \text{ nm}} + I_{950 \text{ nm}})$ ).

creation of the defects responsible for this band. Nevertheless, the fact that it is only observed close to the template suggests that it is generated under the high nutrient fluxes before parasitic nucleation induces effective nutrient depletion. In annealed (950°C) OP crystals one observes the 950-nm band along the walls over the full thickness of the OP crystal (Fig. 6), which means that it is being created during the annealing step. One should consider the role of the domain walls in the redistribution/formation of point defects; in fact, one could *a priori* expect that the domain walls are sinks for diffusing defects. The analysis of the spectrum images in the annealed OP-GaAs crystals is shown in Fig. 6. It is observed that the emission at 950 nm is limited to the domain walls (Fig. 6b), showing that the defects responsible for this band are being gathered by the APBs, which reduce their nonradiative recombination activity. On the other hand there is also a clear anticorrelation between the 950-nm band and the 910-nm band (Fig. 6b–c), which suggests that the defects responsible for the 950-nm band inhibit the formation of the  $V_{\text{Ga}}$  defects. One could argue about the formation of defects on Ga sites, e.g.,  $\text{As}_{\text{Ga}}$ -related defects; why this defect emits at 950 nm and with so a narrow band (full-width at half-maximum  $\approx 5.2$  meV) needs further study; also one could discuss the properties of such antisites in an APB environment. Anyway, the above results demonstrate that the domain walls are active centers for defect gathering. This is consistent with the fact that the luminescence intensity at the domain walls is not as strongly quenched as expected for APBs.<sup>9</sup>

Regarding the possible sources of optical losses, one has to distinguish between pumping light losses and signal losses. The wavelength of the pumping light is typically longer than  $2 \mu\text{m}$  to avoid two-photon absorption; therefore, the main causes of losses can be absorption by deep levels or light scattering by extended defects or microprecipitates. Note that saturation of the defects decorating the domain walls could result in the formation of those microprecipitates, which could act as light scattering centers,<sup>14</sup> with subsequent importance for optical losses. If one assumes that the main deep center is relate to EL2, the position of the Fermi level can be very relevant for the absorption of the pumping light. In *n*-type material, the Fermi level is pinned above the EL2(0/+) level; therefore, the absorption

of wavelengths longer than  $2 \mu\text{m}$  is almost negligible.<sup>15</sup> In *p*-type material the Fermi level is pinned below the EL2(0/+) level; therefore, part of the EL2 levels are empty, EL2(+ / ++), and these levels can absorb the pumping light.<sup>15</sup> Regarding signal losses, light absorption by free electrons is probably the main source.<sup>16</sup>

## CONCLUSIONS

Orientation-patterned (OP) GaAs crystals have been studied by spectrum image CL. The contrast between the two domain orientations and the domain walls is mainly governed by the distribution of non-radiative recombination centers. The distribution of the main defects has been revealed, showing that the domain walls are decorated by defects. The possible influence that these defects can have on the optical losses has been discussed. Understanding the nature of the defects present in OP-GaAs crystals and their distribution is critical for control of the growth conditions in order to reduce optical losses. CL is a powerful tool for studying these crystals.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The Spanish group was funded by EOARD (Grant FA8655-09-1-3073) and by the Junta de Castilla y León (GE-202).

## REFERENCES

1. D.S. Hum and M.M. Fejer, *C. R. Physique* 8, 180 (2007).
2. L.A. Eyres, P.J. Tourreau, T.J. Pinguet, C.B. Ebert, J.S. Harris, M.M. Fejer, L. Becouarn, B. Gérard, and E. Lallier, *Appl. Phys. Lett.* 79, 904 (2001).
3. J.E. Schaar, K.L. Vodopyanov, P.S. Kuo, M.M. Fejer, X. Yu, A. Lin, J.S. Harris, D. Bliss, C. Lynch, V.G. Kozlov, and W. Hurlbut, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 14, 35 (2008).
4. C. Lynch, D.F. Bliss, T. Zens, A. Lin, J.S. Harris, P.S. Kuo, and M.M. Fejer, *J. Cryst. Growth* 310, 5241 (2008).
5. D. Faye, A. Grisard, E. Lallier, B. Gérard, M. Avella, and J. Jimenez, *Appl. Phys. Lett.* 93, 151115 (2008).
6. D.F. Bliss, C. Lynch, D. Weyburne, K. O'Hearn, and J.S. Bailey, *J. Cryst. Growth* 287, 673 (2006).
7. E.J. Johnson, J.A. Kafalas, and R.W. Davies, *J. Appl. Phys.* 54, 204 (1983).
8. O. Martínez, M. Avella, H. Angulo, J. Jiménez, C. Lynch, and D. Bliss, *Superlatt. Microstr.* 45, 337 (2009).
9. G. Brammertz, Y. Mols, S. Degroote, V. Motsnyi, M. Leys, G. Borghs, and M. Caymax, *J. Appl. Phys.* 99, 093514 (2006).
10. I. Harrison, L. Pavesi, M. Henini, and D. Johnston, *J. Appl. Phys.* 75, 3151 (1994).
11. K.C. Shin, M.H. Kwark, M.H. Choi, M.H. Oh, and Y.B. Tak, *J. Appl. Phys.* 65, 736 (1989).
12. S.N.G. Chu, S. Nakahara, S.J. Pearton, T. Boone, and S.M. Vernon, *J. Appl. Phys.* 64, 2981 (1988).

13. P.W. Yu, D.W. Sischer, and J.R. Sizelove, *Semicond. Sci. Technol.* 7, 556 (1992).
14. M. Naumann, P. Rudolph, M. Neubert, and J. Donecker, *J. Cryst. Growth* 231, 22 (2001).
15. J. Lagowski, D.G. Lin, T.-P. Chen, M. Skowronski, and H.C. Gatos, *Appl. Phys. Lett.* 47, 929 (1985).
16. W. Walukiewicz, J. Lagowski, L. Jastrzebski, M. Lichtensteiger, and H.C. Gatos, *J. Appl. Phys.* 50, 899 (1979).

# Spectrally resolved cathodoluminescence imaging study of periodic [001]/[00-1] GaAs structures for nonlinear optical conversion

V. Hortelano<sup>1</sup>, O. Martínez<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>\*1</sup>, C. Lynch<sup>2</sup>, M. Snure<sup>2</sup>, and D. Bliss<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GdS Optronlab., Univ. de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, Hanscom AFB, MA 01731, USA

Received 7 September 2011, accepted 13 February 2012

Published online 21 May 2012

**Keywords** cathodoluminescence, OP-GaAs, mid infrared

\* Corresponding author: e-mail jimenez@fmc.uva.es, Phone: +34 983 423191, Fax: +34 983 184956, web: alba.eis.uva.es

Orientation patterned (OP)-GaAs crystals are very promising as nonlinear optical materials. They are suitable for mid-infrared and terahertz laser sources, by frequency conversion of shorter wavelength pump sources. OP-GaAs crystals must contain low concentrations of defects and must be homogeneous to reduce fluctuations, in the

refractive index and the concomitant optical propagation losses. Understanding of the defects with electrooptic signature is crucial to improve the growth conditions for reducing their presence. Spectrally resolved cathodoluminescence imaging is used to study the main defects and how they are distributed throughout the OP-GaAs crystal.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 General** Mid infrared (mid-IR) and terahertz (THz) frequency sources have a great potential for IR spectroscopy for remote gas sensing, IR countermeasures for aircraft protection, and THz imaging. Therefore, a great effort is devoted to the fabrication of such laser sources. In the last years, the nonlinear optical conversion by quasi-phase matching (QPM) using alternate oriented GaAs crystals has received a great deal of attention [1,2]. GaAs presents excellent properties as a mid-IR material, because of its very large nonlinear optical coefficient ( $\cong 100$  pm/V), transparency in the spectral window of interest (0.9–17  $\mu\text{m}$ ), excellent thermal conductivity, high laser power damage threshold, and well developed wafer process technology. However, it cannot be used for nonlinear optics because it is isotropic; therefore, structures with modulated non-linear optical coefficient have to be prepared. Gratings formed by domains with alternating signs of the second order optical susceptibility have to be fabricated. This can be achieved by reversing the crystal orientation, forming the so-called orientation patterned GaAs crystals (OP-GaAs), which are periodic structures of [001] and [00-1] oriented GaAs crystals. These crystals are pumped by a laser beam inside an optical parametric oscillator (OPO), giving wave-

length conversion from 2  $\mu\text{m}$  to the THz range. The thickness of the periodic grating must be high enough for setting up the pumping laser beam ( $>300$   $\mu\text{m}$ ). These thick crystals demand fast growth rates. The crystal growth is carried out by hydride vapour phase epitaxy (HVPE) on patterned templates. High quality materials, free of defects, and uniform grating periods over the full crystal thickness are required for attaining high conversion efficiencies. Spectrally Resolved Cathodoluminescence Imaging (SRCLI) is a powerful tool for studying these structures [3,4], because it allows identifying the main defects with electro-optical signature and their spatial distribution. We present herein a CL characterization of these crystals.

**2 Experimental and samples** Epitaxial growth of thick OP-GaAs crystals suitable for QPM conversion is done on patterned template seeds with crystallographic orientation modulation [2,5,6]. The templates are prepared by molecular beam epitaxy (MBE) [1,2,5] using a nonpolar semiconductor (Ge) layer deposited on a vicinal GaAs (polar semiconductor) substrate (tilted 4° towards {111}B face); thereafter, a GaAs layer is deposited by MBE under selected deposition conditions, in order to obtain the GaAs

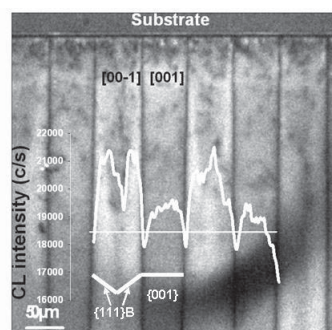


layer with crystal orientation reversed with respect to the GaAs substrate. This GaAs (001)/Ge/GaAs(00-1) structure is lithographically etched preparing a periodic template of (001) (substrate) and (00-1) (epitaxial layer) oriented GaAs seeds. Thick OP-GaAs crystals are regrown on those templates by low pressure HVPE in a custom-built reactor at the Air Force Hanscom Research Site [2,7]. The low pressure reactor allows an improved use of the reactant gases at high velocity and high partial pressure. The reactor consists of a horizontal quartz tube, heated by a three-zone furnace and sealed to allow low pressure operation in the range of 1 to 5 torr. HCl vapor passing over a liquid Ga source reacts to form GaCl, which is transported onto the substrate. The arsenic source consists of arsine ( $\text{AsH}_3$ ), which decomposes on the sample surface. Fast growth rate, 200  $\mu\text{m/hr}$ , can be achieved in this reactor, allowing the growth of layers with thickness up to 1 mm in a single growth run [4]. Most of the defects concentrate in the walls between the two domain orientations.

The OP-GaAs crystals were studied by spectrally resolved CL measurements using a XiCLOne (Gatan UK) CL system attached to a LEO 1530 (Carl-Zeiss) field emission scanning electron microscope (FESEM). The CL signal was detected with either a Peltier cooled charge coupled device (CCD) camera, or a liquid nitrogen cooled InGaAs array. The measurements were carried out at 80 K.

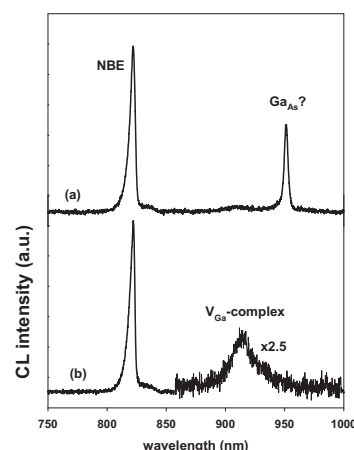
**3 Results and discussion** A typical CL image of the cleaved surface exposing the (1-10) planes of the alternated [001]/[00-1] GaAs orientations is shown in Fig. 1. The [00-1] domains show brighter CL contrast than the [001] domains, which is the consequence of the higher incorporation of nonradiative recombination centers in [001] domains with respect to the [00-1] domains. This is the consequence of the differing faceting of the two growth fronts [5, 6]; {001} for [001] domains, and high index planes, {111}B, for [00-1] domains. The contrast between the two domains is interpreted in terms of the different incorporation of nonradiative recombination centers (NRRCs) in [001] domains with respect to [00-1] domains. NRRCs are associated with excess arsenic in undoped GaAs; because there was no emission around 0.6-0.8 eV, the NRRCs are arsenic antisite related defects (AADRs); which are formed by the absorption of  $\text{As}_2$  molecules on Ga sites [8].

The walls between the two domains look dark-contrasted in the CL images. The antibonds As-As and Ga-Ga, are active nonradiative recombination centers [9]; however, the quenching of the CL at the domain walls is less intense than expected for the activity of the antibonds.



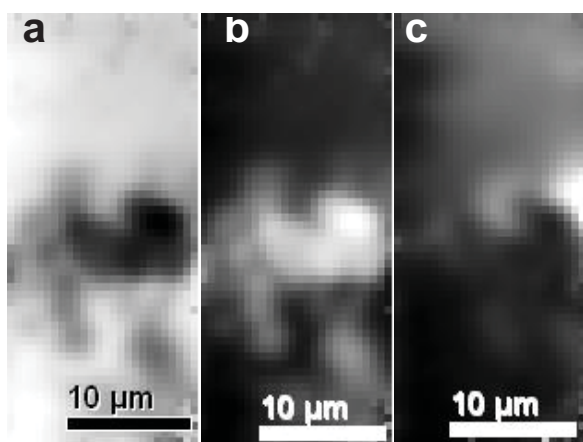
**Figure 1** PanCL image showing the contrast between the two domains and the walls. The white plot is the intensity profile across the white line crossing the domain grating. ( $T = 80 \text{ K}$ ,  $E_b = 15 \text{ kV}$ ).

Typical CL spectra of the OP-GaAs crystals are shown in Fig. 2. Spectrum b for undoped GaAs, with the near band edge (NBE) emission consisting of an asymmetric band peaking at 822 nm (1.508 eV), which corresponds to a bound exciton, and the high energy side overlapping band to band transition [10]. Several defect related bands are observed, 910 nm (1.36 eV), 927 nm (1.337 eV) and 950 nm (1.31 eV). The band at 910 nm is associated with Ga vacancy complexes ( $V_{\text{Ga}}$  complexes) [11] in undoped and lightly n-type doped GaAs. The band at 927 nm always accompanies the 910 nm band, it can be associated with a phonon replica of the acceptor transition related 910 nm band. The band at 950 nm is only observed in selected zone of the walls, Fig. 2a; its origin is not well understood, since a band with such characteristics is not documented, the closest band reported is associated with  $\text{Ga}_{\text{As}}$  point defects [12]. The defects responsible for this band are exclusively formed along the walls. This defect could be exclusive of the domain wall environment.



**Figure 2** CL spectra corresponding to different zones, a) wall, b) domain body ( $T = 80 \text{ K}$ ,  $E_b = 15 \text{ kV}$ ).

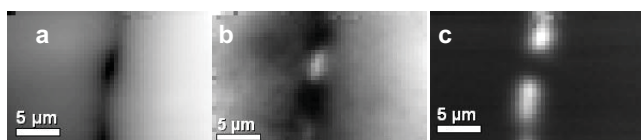
CL images of the walls, (011) planes, were acquired on samples where the wall plane was revealed by polishing along a low angle ( $5^\circ$ ) bevel. CL images of the domain wall shows the presence of cluster like distributions of centers emitting at 950 nm. The presence of the defects responsible for this emission along the domain wall supports the inhibition of the antibonds along the walls, which should account for the partial quenching of the luminescence at the walls, instead of the almost full quenching due to the presence of antibonds [9]. Figure 3 presents monochromatic images, normalized to the total luminescence intensity, of the NBE, the 910 nm, and the 950 nm bands at the domain wall.



**Figure 3** Monochromatic images (normalized to the total luminescence emission) of the domain wall: NBE emission (a), 910 nm band (b), and 950 nm band (c) ( $T = 80$  K,  $E_b = 15$  kV).

The NBE emission is anticorrelated with the 950 nm emission, evidencing competition between the two recombination processes. The 910 nm band is anticorrelated with the 950 nm band at the wall, it is enhanced in the zones of the wall where the band 950 nm is weak, with respect to the zones far away the wall, upper part of the images. This behaviour evidences the role of the domain walls as gettering zones for point defects.

If one looks the walls at the monochromatic images on the (1-10) planes, one observes a contrast similar to that reported in Fig. 3 for the normalized monochromatic images, Fig. 4.



**Figure 4** Monochromatic images (normalized to the total luminescence emission) of the (0-11)/(-110) planes: NBE emission (a), 910 nm band (b), and 950 nm band (c) ( $T = 80$  K,  $E_b = 15$  kV).

The distribution of the three emissions are similar to the ones observed in the (011) planes, Fig. 3. The use of the monochromatic images normalized to the total emission permits neglecting the NRRCs contribution, allowing the assessment of the distribution of the point defects around the domain walls.

**4 Conclusion** Point defects are mainly concentrated around the domain walls of the OP-GaAs crystals. Those defects are mainly  $V_{Ga}$  related complexes, and other unknown defects, which could be tentatively associated with gallium antisites. The presence of these defects in the domain walls, suppresses the nonradiative recombination, dominant in the regions of the walls where the emission associated with those defects is not observed.

**Acknowledgements** The Spanish group was funded by European Office for Aerospace Research and Development (EOARD) (Grant FA-8655-09-1-3073-3), and Spain Government (MAT-2010-20441-C02).

#### References

- [1] Pinguet, T. Skauli, L. A. Eyres, K. R. Parameswaran, J. S. J. Harris, M. M. Fejer, T. J. Kulp, S. E. Bisson, B. Gerard, E. Lallier, and L. Becouarn, *Opt. Lett.* **27**, 2091 (2002).
- [2] C. Lynch, D. F. Bliss, T. Zens, A. Lin, J. S. Harris, P. S. Kuo, and M. M. Fejer, *J. Cryst. Growth* **310**, 5241 (2008).
- [3] D. Faye, A. Grisard, E. Lallier, B. Gérard, M. Avella, and J. Jimenez, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151115 (2008).
- [4] O. Martínez, M. Avella, V. Hortelano, J. Jiménez, C. Lynch, and D. Bliss, *J. Electron. Mater.* **39**, 805 (2010).
- [5] L. A. Eyres, P. J. Tourreau, T. J. Pinguet, C. B. Ebert, J. S. Harris, M. M. Fejer, L. Becouarn, B. Gérard, and E. Lallier, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 904 (2001).
- [6] J. E. Schaar, K. L. Vodopyanov, P. S. Kuo, M. M. Fejer, X. Yu, A. Lin, J. S. Harris, D. Bliss, C. Lynch, V. G. Kozlov, and W. Hurlbut, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **14**, 35 (2008).
- [7] D. F. Bliss, C. Lynch, D. Weyburne, K. O'Hearn, and J. S. Bailey, *J. Cryst. Growth* **287**, 673 (2006).
- [8] J.C. Bourgoin et al., *Physica B* **273/274**, 725 (1999).
- [9] G. Brammertz, Y. Mols, S. Degroote, V. Motsnyi, M. Leys, G. Borghs, and M. Caymax, *J. Appl. Phys.* **99**, 093514 (2006).
- [10] E. J. Johnson, J. A. Kafalas, and R. W. Davies, *J. Appl. Phys.* **54**, 204 (1983).
- [11] K. C. Shin, M. H. Kwark, M. H. Choi, M. H. Oh, and Y. B. Tak, *J. Appl. Phys.* **65**, 736 (1989).
- [12] P. W. Yu, D. W. Fischer, and J. R. Sizelove, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 556 (1992).



## **Cathodoluminescence characterization of Si-doped orientation patterned GaAs crystals**

V. Hortelano<sup>1</sup>, O. Martínez<sup>1</sup>, J. Jiménez<sup>1</sup>, M. Snure<sup>2</sup>, C. Lynch<sup>3</sup>, D. Bliss<sup>2</sup>

<sup>1</sup>GdS OptronLab, Ed.i+d, paseo de Belén, 1, Universidad de Valladolid, Valladolid 47011, Spain

<sup>2</sup>Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, Wright Patterson AFB, Dayton OH, U.S.A

<sup>3</sup>Photonic Products Group Inc, Northvale, NJ, U.S.A

....

### **ABSTRACT**

Orientation patterned (OP)-GaAs crystals are attractive materials for mid-infrared and terahertz lasers sources, using non linear optics frequency conversion from shorter wavelength sources. The optical propagation losses are critical to the fabrication of these sources; among the causes of optical losses the generation of defects and the incorporation of impurities must play a relevant role. The control of the incorporation of impurities and defects is, therefore, crucial to improve the performance of the OP-GaAs crystals as non linear optical materials. We present herein a cathodoluminescence analysis of OP-GaAs crystals intentionally doped with Si, in order to understand the incorporation paths of Si in the OP-GaAs crystals.

### **INTRODUCTION**

Mid infrared (mid-IR) and terahertz (THz) frequency sources are very important for IR spectroscopy for remote gas sensing, IR countermeasures for aircraft protection, and THz imaging. In spite of this technological interest, mid-IR laser sources are scarcely available. Among the more attractive candidates for those laser sources, the non linear optical conversion by quasi-phase matching (QPM) with GaAs crystals is taking a significant role (1, 2). The high non linear optical coefficient of GaAs makes it an ideal candidate as a mid-IR material, as it is transparent in the spectral window of interest (0.9-17  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless; GaAs is an isotropic material, and therefore one cannot periodically pole it for modulating the non linear optical coefficient. The alternative to this is the fabrication of gratings with periodical alternation of the non linear optic coefficient. This can be done by periodically reversing the crystal orientation, forming the so-called orientation patterned GaAs crystals (OP-GaAs), which are periodic gratings of [001] and [00-1] oriented crystals. The epitaxial fabrication of OP-GaAs crystals has demonstrated second harmonic generation, optical parametric generation, amplification and oscillation in the spectral window of 1 to 12  $\mu\text{m}$  [3].

These crystals are inserted in an optical parametric oscillator (OPO), allowing laser sources with wavelengths ranging from 2  $\mu\text{m}$  to the THz range. Fast growth of the periodic GaAs structures is achieved by hydride vapour phase epitaxy (HVPE) (4-6). To reach sufficient conversion efficiency, the optical propagation losses must be

minimized, which demands a material free of defects. The understanding of the incorporation of defects is essential to improve the growth method. The study of structures intentionally doped with Si is very useful for that purpose. We present herein a spectrally resolved cathodoluminescence (SRCL) analysis of Si-doped OP GaAs crystals.

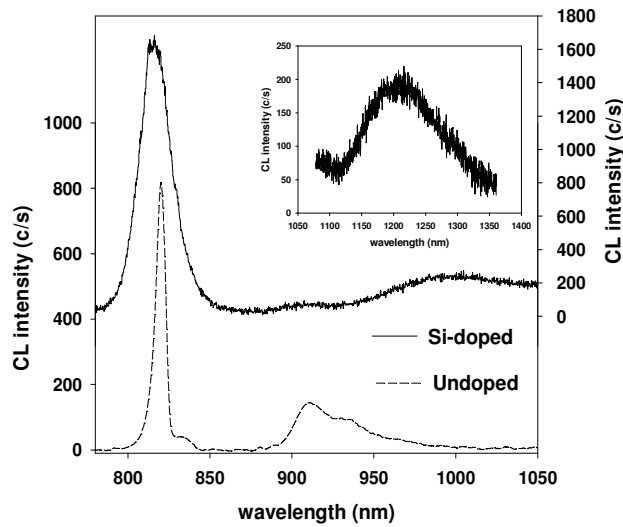
## EXPERIMENTAL AND SAMPLES

OP GaAs crystals for QPM nonlinear optics devices are done on template seeds with crystallographic orientation modulation (2, 4-7). Orientation-patterned templates are prepared by molecular beam epitaxy (MBE) (2, 8). A Ge (non polar semiconductor) layer is deposited on a vicinal GaAs (polar semiconductor) substrate (tilted  $4^\circ$  towards the  $\{111\}$ B face); a GaAs layer is then deposited by MBE under selective growth deposition conditions, in order to deposit a GaAs layer with reversed orientation with respect to the GaAs substrate. This substrate [GaAs (001)]/Ge/epilayer[GaAs(00-1)] structure is lithographically etched preparing a periodic template of (001) (substrate) and (00-1) (epitaxial layer) oriented GaAs seeds. Epitaxial growth of GaAs and OP-GaAs was performed using a custom built HVPE reactor at Hanscom AFB (4, 6). HCl vapor passing over a liquid Ga source reacts to form GaCl, which is transported onto the substrate. The use of a low pressure reactor, instead of an atmospheric reactor, allows a more efficient use of the reactant gases at high velocity and high partial pressure. The system consists of a horizontal quartz tube, heated by a three-zone furnace (allowing the control of the GaCl source temperature, mixing temperature and substrate temperature, respectively (9, 10), and sealed to allow low pressure operation in the range of 1 to 5 torr. The arsenic source consists of arsine ( $\text{AsH}_3$ ), which decomposes on the sample surface; while, the Si doping source was the chlorosilane formed in situ by the reaction between HCl and Si. Fast growth rates, up to  $200 \mu\text{m/hr}$ , can be reached in this reactor, allowing the growth of layers with thickness up to 1 mm in a single growth run (4).

Cathodoluminescence (CL) was used to study the presence of defects related to Si, and their distribution in the OP-GaAs structure. The measurements were carried out at 80K. The CL set-up (Gatan mono-CL2) was attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM-Carl-Zeiss LEO 1530). The luminescence detection was done by either a photomultiplier (PM) for panchromatic CL imaging, or a liquid nitrogen cooled InGaAs array for the SRCL analysis.

## RESULTS AND DISCUSSION

The CL spectrum of the Si-doped OP-GaAs crystals is shown in Fig.1 together with the CL spectrum of the undoped GaAs crystals. The spectrum of the undoped OP-GaAs crystal presents the near band edge (NBE) emission consisting of an asymmetric band peaking at 822 nm (1.508 eV), which corresponds to a bound exciton, and the high energy side overlapping band to band transition (11). Two defect related bands are observed, 910 nm (1.36 eV), 927 nm (1.337 eV). These bands have been associated with Ga vacancy complexes ( $\text{V}_{\text{Ga}}$  complexes) (12) in undoped and lightly n-type doped GaAs.



**Figure.1.** CL spectra of undoped (dashed line) , and Si doped (solid line) OP-GaAs samples. The insert shows the broad band at  $\approx 1200$  nm (1.03 eV) in Si-doped sample.

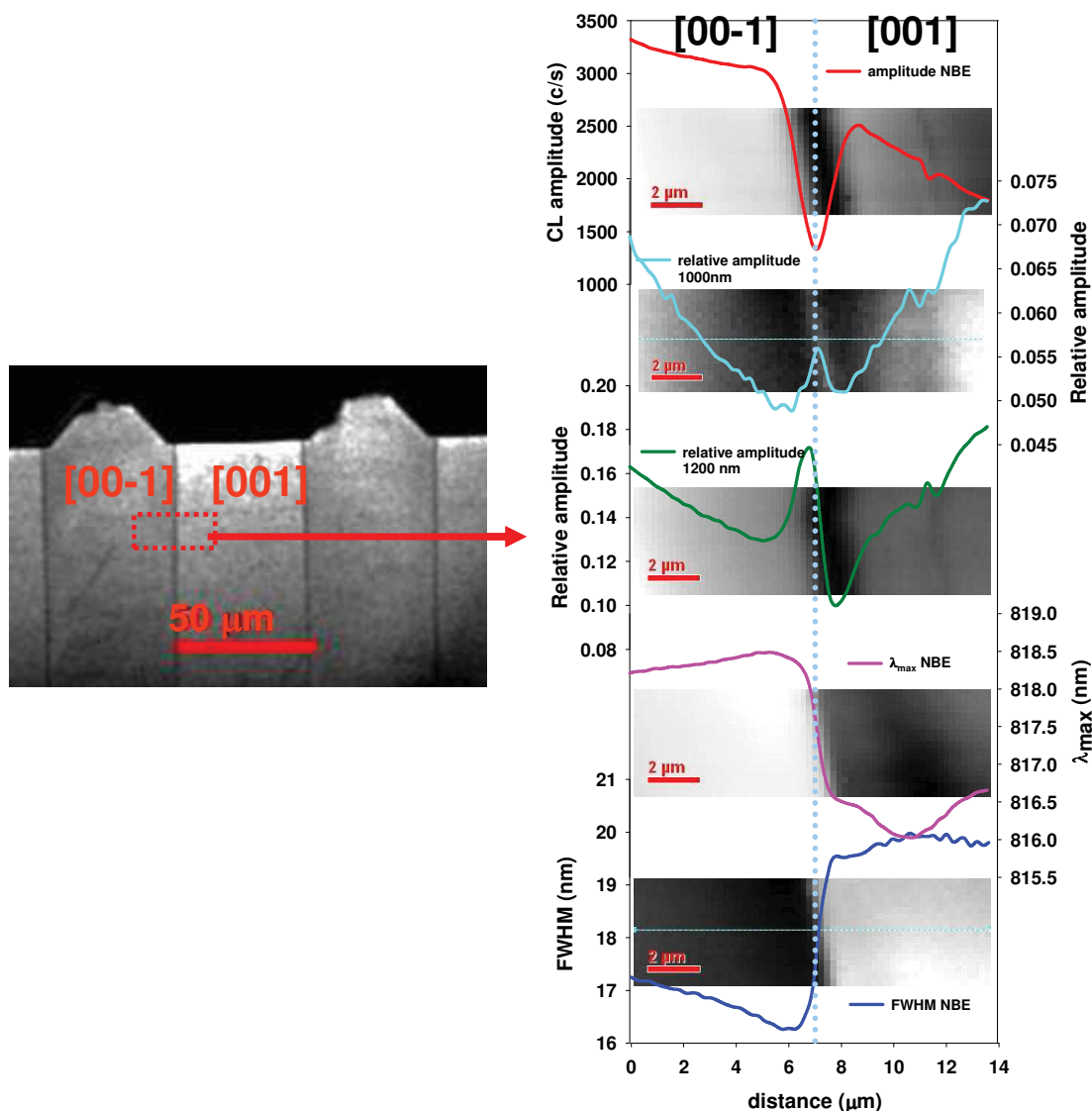
The spectrum of the Si-doped sample shows broadening, and blue shift of the NBE band, which can be associated with band filling effect (Burstein Moss) (13). It presents three bands peaking at 901.8 nm (1.37 eV), which can be associated with  $V_{As}$  acceptor complexes (14), a broad band peaking at  $\approx 1010$  nm (1.22 eV) henceforth labelled 1000 nm band, related to  $V_{Ga}-Si_{Ga}$  complex (15), and a second broad band peaking  $\approx 1200$  nm (1.03 eV) henceforth labelled 1200 nm band, this band is only observed in Si-doped samples, it is usually related to a complex involving Si impurities,  $Si_{Ga}-Si_{As}$  (16). In ref. 10 it was shown that the  $Si_{Ga}$  concentration cannot explain the changes in carrier concentration and type observed in samples grown under different conditions, indicating the formation of other compensating defects.

The spectrum images permit to follow the distribution of the different bands and thereafter the incorporation of the Si related defects over the OP-GaAs structure. Fig.2 shows the spectrum images representing the NBE emission amplitude, the amplitudes of the 1000 nm, and 1200 nm bands normalized to the NBE amplitude, the peak wavelength,  $\lambda_{max}$ , and the full width at half maximum, FWHM, of the the NBE emission. The line plots are profiles obtained along a horizontal line. The NBE emission amplitude shows the typical behaviour of OP GaAs crystals, showing partial quenching at the domain wall, and higher emission intensity in the [00-1] domains than in the [001] domains; which is due to the higher incorporation of As in the [001] domains than in the [00-1] domains. The excess arsenic results in the formation of  $As_{Ga}$  related defects, though in the case of Si-doped material it is in competition with the formation of  $Si_{Ga}$  donors. In bulk crystals these defects are usually labelled EL2; however, in the case of epitaxial layers the structure of the defect is not forcely the same; therefore, we will label them arsenic antisite related defects (AADR); which are formed by the absorption of  $As_2$  molecules on Ga sites (17).

On the other hand, the peak wavelength and the FWHM of the NBE band show anticorrelation, higher  $\lambda_{peak}$ , and lower FWHM in [00-1] domain with respect to the



[001] domain. Due to the Burstein- Moss effect (13) the  $\lambda_{\max}$  and the FWHM of the NBE emission are sensitive to the concentration of free electrons; the two parameters evidence a strong contrast between the two domains, which is due to the much higher incorporation rate of Si in the [001] domain with respect to the [00-1] domain. The wall appears as a transition region between the two domains in terms of Si incorporation, in contrast to the gettering effect with respect to other defects as revealed by the distribution of defect related bands. Therefore, one can argue that the concentration of free electrons is higher in the [001] domains; which can be interpreted in two ways; there is a higher concentration of Si donors,  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , or the compensation ratio is lower, which can be explained by the lower formation of  $\text{Si}_{\text{As}}$  acceptor in the [001] domains as a consequence of the excess of As in this domain with respect to the [00-1] domain.



**Figure.2.** Panchromatic CL image (left). Spectrum images taken on the red area and superposed horizontal profiles of (from top to bottom) NBE amplitude emission, relative amplitude of the 1000 nm band, relative amplitude of the 1200 nm band,  $\lambda_{\max}$ , and FWHM of the NBE band.

The band peaking at 1000 nm associated with  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$  complexes (15), follows a similar distribution to the  $\text{V}_{\text{Ga}}$  related band peaking at 910 nm (1.36 eV) in undoped OP-GaAs crystals (9), in particular, it shows similar enhancement at the domain wall, which is consistent with the presence of the  $\text{V}_{\text{Ga}}$  defects in the complex responsible for this emission. The distribution of the 1200 nm band around the domain wall is different, it is not symmetric at both sides of the wall, because it is related to the  $\text{Si}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$  complex (16), which the distribution is probably governed by  $\text{Si}_{\text{As}}$ ; one expects a higher concentration of  $\text{Si}_{\text{As}}$  in the [00-1] domain because of the lower [As] in that domain orientation. This is particularly clear around the domain wall, where one observes an increase of the emission in the [00-1] domain and a decrease in the [001] domain. The higher concentration of  $\text{Si}_{\text{As}}$  defects in the [00-1] domains is also consistent with the distribution of the  $\lambda_{\text{max}}$  and FWHM parameters of the NBE emission, because the presence of  $\text{Si}_{\text{As}}$  produces self compensation, with the concomitant reduction of the free electron concentration in the [00-1] domains, as deduced from the redshift of the NBE peak in the [00-1] domain with respect to the [001] domain.

## CONCLUSION

Intentionally Si-doped OP GaAs crystals have been studied by SRCL in order to understand the incorporation of Si impurities, which is one of the main contamination sources in these crystals. The CL spectrum images reveal that Si is incorporated as both a donor,  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , and an acceptor,  $\text{Si}_{\text{As}}$ , forming complexes, which are identified by the corresponding defect related bands. The incorporation of Si is shown to be different in the two domain orientations, being partially determined by the incorporation of As and Ga to the two domains. The [001] domain reveals a higher concentration of free electrons, with respect to the [00-1] domain, which is characterized by a high degree of selfcompensation because of the formation of  $\text{Si}_{\text{As}}$  defects. The role of the domain walls is also described through the distribution of the different spectral parameters.

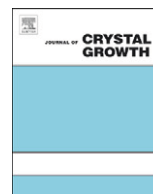
## ACKNOWLEDGMENTS

The Spanish group was funded by EOARD (Grant FA8655-09-1-3073) and by Spanish Government Spanish Government (MAT-2007-66181-C03 and MAT-2010-20441-C02)

## REFERENCES

1. P. G. Schunemann; Proc. SPIE 6455, 64550R (2007)
2. J. E.Schaar, K.L. Vodopyanov, P.S. Kuo, M.M.Fejer, Yu Xiaojun, A. Lin, J.S. Harris, D. Bliss, C. Lynch, V.G. Kozlov, W. Hurlbut; IEEE J. Selected Topics in Quantum Mechanics, 14, 354 (2008)
3. K. L. Vodopyanov, O. Levi, P. S. Kuo, T. J. Pinguet, J. S. Harris, M. M. Fejer, B.Gerard, L. Becouarn, and E. Lallier, Opt. Lett. 29, 1912(2004)
4. Bliss, C. Lynch, D. Weyburne, K. O'Hearn, J. Bailey, J. Crystal Growth, 287, 673 (2006).
5. D. Faye, E. Lallier, A. Grisard, B. Gérard and E. Gil., Invited Paper, 15<sup>th</sup> International Conference Crystal Growth, Salk Lake City, (2007).
6. C.Lynch, D.F.Bliss, T.Zens, A.Lin, J.S.Harris, P.S.Kuo, M.M.Fejer; J.Cryst. growth 310, 5241 (2008)

7. L.A. Eyres, P.J. Tourreau, T.J. Pinguet, C.B. Ebert, J.S. Harris, M.M. Fejer, L. Becouarn, B. Gérard, E. Lallier, *Appl. Phys. Lett.* 79, 904 (2001)
8. Pinguet, T. Skauli, L. A. Eyres, K. R. Parameswaran, J. S. J. Harris, M. M. Fejer, T.J. Kulp, S. E. Bisson, B. Gerard, E. Lallier, and L. Becouarn, *Opt. Lett.* 27, 2091 (2002)
9. O. Martínez, M. Avella, V. Hortelano, J. Jiménez, C.Lynch, D. Bliss; *J.Electron. Mater.* 39, 805 (2010).
10. M .Snure, V.Hortelano, J. Jiménez, S. Swider, M. Mann, V. Tassev, C. Lynch, D. Bliss; *J. Cryst. Growth* (2011),10.1016/j.jcrysgr.2011.11.003)
11. E.J. Johnson, J.A.Kafalas, R.W.Davies; *J.Appl. Phys.* 54, 204 (1983)
12. K. C. Shin, M. H. Kwark, M. H. Choi, M. H. Oh, and Y. B. Tak, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 736.
- 13.M.Bugajski, W. Lewandowski; *J.Appl. Phys.* 57, 521 (1985)
14. N.H.Ky, F.K. Reinhardt; *J.Appl. Phys.* 69, 7585 (1991)
15. M.Holtz, T.Sauncy, T.Dallas, S. Massie; *Phys.Rev.B* 50, 14706 (1994)
16. M.K.Hudait, P.Modak, S.hardikar, S.B. Krupanidhi; *J.Appl. Phys.* 83, 4454 (1998)
17. J.C. Bourgoïn, H. Hammadi, M. Stellmacher, J. Nagle, B. Grandidier, D. Stievenard, J.P. Nys, C.Delerue, M.Lannoo; *Physica B* 273-274, 725 (1999)



## Impurity incorporation in orientation patterned GaAs grown by low pressure HVPE

M. Snure<sup>a,\*</sup>, J. Jiménez<sup>b</sup>, V. Hortelano<sup>b</sup>, S. Swider<sup>c</sup>, M. Mann<sup>a</sup>, V. Tassev<sup>a</sup>, C. Lynch<sup>d</sup>, D. Bliss<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, Wright–Patterson AFB, 2241 Avionics circle, OH 45433, United States

<sup>b</sup> OptronLab, Universidad de Valladolid, Valladolid, Spain

<sup>c</sup> Cape Simulations, Natick, MA, United States

<sup>d</sup> Photonic Products Group, Inc, Northvale, NJ, United States

### ARTICLE INFO

Available online 9 November 2011

#### Keywords:

- A1. Point defects
- A3. Hydride vapor phase epitaxy
- B2. Nonlinear optic materials
- B2. Semiconducting Gallium arsenide

### ABSTRACT

Orientation-patterned GaAs (OP-GaAs) has shown promise as an efficient frequency-shifted laser source over the range of 2–12  $\mu\text{m}$ . In order to make OP-GaAs a viable source, efficiency and output power must be significantly increased, which requires minimizing major sources of loss. Low pressure HVPE has been adopted as the most suitable technique for regrowth of thick high quality GaAs layers on OP templates. We have explored process parameters in bulk and OP material to identify and control the sources of point defects, a key contributor to optical losses. Growth on OP templates with periodic [001] and [00–1] domains results in domain specific surface orientation, which should have inhomogeneous defect incorporation. Hall measurements, SIMS depth profiling, and cathodoluminescence (CL) were used to identify point defects in bulk and OP-GaAs. It was found that Si impurities are the primary source of donors, while  $V_{\text{Ga}}$  were identified as the primary source of acceptors. In order to study the incorporation of impurities in OP-GaAs samples, we intentionally doped samples with Si to increase CL and SIMS detectability. Spatially resolved CL and SIMS revealed regions with significant differences in the defect concentration, which can affect device output.

Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

High power, tunable laser sources of near-infrared (NIR) to THz radiation are important for IR countermeasures, spectroscopy, gas detection, and imaging applications. However, such lasers are scarcely available. Frequency shifted lasers based on NIR pumped orientation patterned (OP) GaAs crystals have shown great potential as efficient room temperature sources of radiation from 2 to 12  $\mu\text{m}$  [1–4].

Gallium arsenide is a well known non-linear optical material with a high non-linear coefficient ( $d_{14}=94\text{ pm/V}$ ), broad IR transparency, high damage threshold, and high thermal conductivity making it ideal for application in the NIR to THz range. In spite of these promising qualities, GaAs is optically isotropic causing dispersion between the pump and signal greatly limiting output efficiency. Dispersion can be minimized with quasi-phase matching (QPM), which in GaAs is done by periodically inverting the crystallographic orientation and therefore the sign of the non-linear coefficient [5]. The most viable process to produce QPM GaAs is to epitaxially grow OP-GaAs crystals with alternating

[001]/[00–1] domains connected by anti-phase boundaries [6,7]. Crystals greater than 800  $\mu\text{m}$  thick, which are required for device operation, are grown by a low pressure hydride vapor phase epitaxy (LP-HVPE) process directly on OP-GaAs templates (see Refs. 8–10 for information on template fabrication).

HVPE is an ideally suited technique for epitaxial growth of thick GaAs on OP-GaAs templates, which combines high growth rates, selective and planar growth, and low background doping concentrations [11]. Early reports on background doping identified Si as the primary impurity, which is formed from chlorosilanes when HCl reacts with the quartz reactor [12–15]. This process is known to be kinetically limited with small changes in the substrate temperature significantly changing the free carrier concentration [12]. In the most comprehensive work, Dilorenzo [13] concluded that GaAs with the lowest free carrier concentration and highest mobility was grown on (001) substrates with low ( $<5^\circ$ ) misorientation and low substrate temperatures ( $<700^\circ\text{C}$ ).

In order to achieve efficient device operation the major sources of loss need to be minimized. These include imperfect phase matching (i.e. missing domain reversals and non-symmetric domains) and material losses [16]. Phase matching losses can be minimized by selecting the proper template orientation, growing at lower temperature, and careful template fabrication [7]. The source and severity of material related losses have not yet been

\* Corresponding author. Tel.: +1 937 528 8929; fax: +1 937 656 0476.  
E-mail address: michael.snure@wpafb.af.mil (M. Snure).

determined. In this paper we discuss the incorporation of point defects, namely Si, in LP-HVPE grown GaAs and OP-GaAs, as revealed by Hall, SIMS, and cathodoluminescence characterization techniques. To understand the effect these point defects have on device performance we must first determine their concentrations and how they are distributed throughout these engineered structures.

## 2. Experimental

Epitaxial growth of GaAs and OP-GaAs was performed using a custom built HVPE reactor at Hanscom AFB. The reactor was designed to operate at low pressure (1–10 Torr) and has three independent heating zones for controlling the GaCl source temperature, mixing temperature, and substrate temperature. Details of the reactor have been previously reported [6,7]. All samples were grown under the same conditions with a III/V of 0.5 and total pressure around 5 Torr; only the substrate temperature was changed in the range of 823–1023 K. One hour growth runs were used to study the effect of substrate temperature on defect incorporation in bulk GaAs grown on (001) and (001) misoriented  $4^\circ$  towards (111)B wafers. Wafer orientations were selected because OP-templates fabricated by wafer fusion [9] and MBE [10] processes use (001) and (001) misoriented  $4^\circ$  towards (111)B wafers, respectively. Undoped and Si doped OP-GaAs were grown on OP-templates grown by the MBE process with periodic [001]/[00–1] domains to study defect incorporation throughout these engineered structures. Templates with 28  $\mu\text{m}$  wide domains were used in this study. A substrate temperature of  $\sim 960$  K was selected as the best for growth of OP-GaAs [7]. Chlorosilanes formed *in situ* by reacting HCl and Si were used as the Si doping source.

Sample thickness was measured by Nomarski contrast microscopy and scanning electron microscopy (SEM) of cleaved and etch-stained cross sections. Carrier concentration was determined by Hall measurement at room temperature using a Van der Pauw configuration. Secondary-ion mass spectroscopy (SIMS) depth profiling was used to measure the impurity concentration in bulk and OP-GaAs. Cathodoluminescence (CL) was used to spatially resolve the defects in bulk and OP-GaAs crystals at 80 K. CL was performed using a XiCLOne (Gatan UK) CL system attached to a LEO 1530 (Carl-Zeiss) field emission scanning electron microscope (FESEM). The CL signal was detected with a Peltier cooled charge coupled device (CCD) camera allowing the acquisition of the full spectrum at each probed pixel.

## 3. Results and discussion

Fig. 1a shows the room temperature carrier concentration of unintentionally doped bulk GaAs grown on semi-insulating (001) and (001) misoriented  $4^\circ$  towards (111)B wafers at temperatures between 823 and 1023 K. Results show the carrier type and concentration depend sensitively on the substrate temperature and that samples were found to change from p to n-type as the temperature was increased. This transition takes place at between 925 K and 970 K in samples grown on (001) and around 970 K in samples grown on (001) misoriented  $4^\circ$  towards (111)B wafers. Samples grown on (001) misoriented  $4^\circ$  towards (111)B wafers tend to have a higher  $N_A - N_D$  ( $N_A$  is the acceptor concentration and  $N_D$  the donor concentration) at a given substrate temperature. SIMS profiling was done on 5 samples grown on (001) wafers at substrate temperatures between 823 and 1023 K. Fig. 1b shows measured C, O, Si, and Ge concentrations averaged from 0.5 to 5  $\mu\text{m}$  deep. The C, O, and Ge concentrations all remain

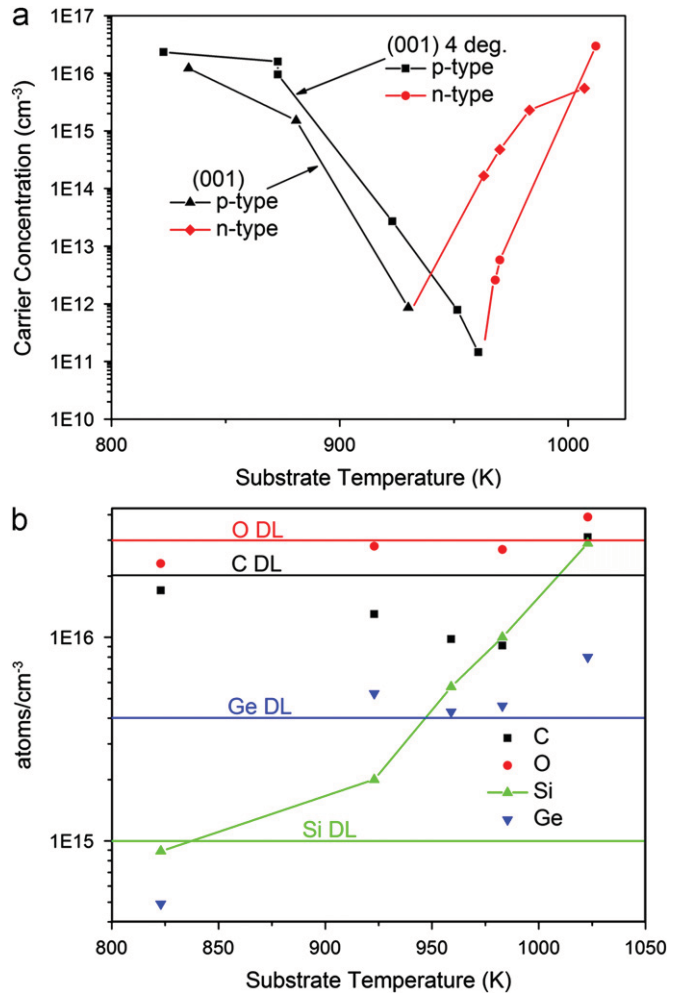


Fig. 1. Variation of room temperature carrier concentration with substrate temperature for GaAs grown on (001) and (001) misoriented  $4^\circ \rightarrow (111)B$  ((001)  $4^\circ$ ). (a) and SIMS measured O, C, Ge, and Si concentration of GaAs grown on (001) substrates with the detection limit (DL) added as a reference. The line plotting Si concentration vs. temperature is a guide to eye (b).

below or near the detection limit (DL) in samples grown at temperatures up to 977 K. Samples grown at 1023 K have measured C, O, and Ge concentrations of  $3 \times 10^{16}$ ,  $4 \times 10^{16}$ , and  $8 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>, respectively. The measured Si concentration shows a distinct trend of increasing with substrate temperature over the entire temperature range. The Si concentration increased from  $< \text{DL}$  ( $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>) in samples grown at 823 K to  $3 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> in samples grown at 1023 K. This trend of increasing Si concentration with substrate temperature is in agreement with the kinetically limited chlorosilane model used by Kupper et al. [14] and Nakanisi and Kasiwagi [17]. In GaAs Si forms the shallow donor  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  at concentrations  $< 1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>-3</sup> [18]. However, comparison of Hall data and SIMS data in Fig. 1a and b shows that changes in  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  concentration alone cannot explain the dramatic changes in carrier concentration and type, indicating there must be a source of acceptors.

To identify other point defects CL spectra taken from n and p-type GaAs are shown in Fig. 2. The emission spectrum consists of an asymmetric band at 822 nm (1.508 eV), which corresponds to a bound exciton and the high energy band to band transition [19], this is the near band edge (NBE). Accompanying the NBE are defect related bands observed at 910 nm (1.36 eV) and 927 nm (1.337 eV). The band at 910 nm is associated with Ga vacancy [20] and the band at 927 nm is a phonon replica of this band.



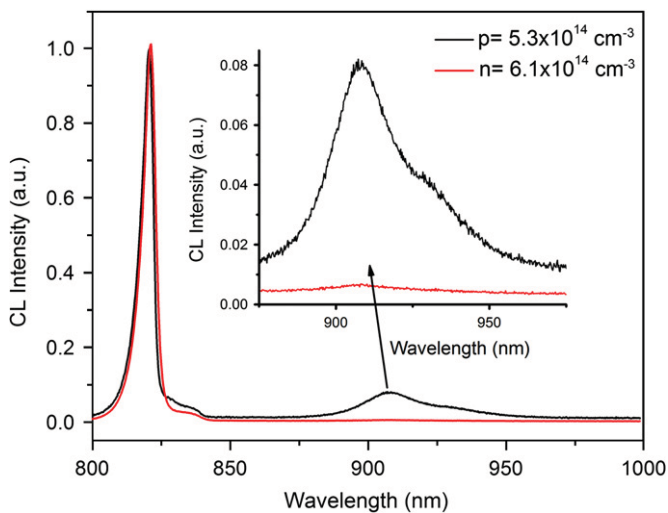


Fig. 2. Cathodoluminescence emission spectra from n and p-type HVPE grown GaAs.

The primary difference between the n and p-type spectra is the presence of the 910 and 927 nm bands in the p-type sample. The presence of these bands indicates a higher  $V_{Ga}$  concentration in the p-type material, which is expected since  $V_{Ga}$  is a common native acceptor. Increasing the substrate temperature causes a decrease in the supersaturation of arsenic species in the vapor, which is commensurate with the  $V_{Ga}$  concentration. Therefore, strong temperature dependence of carrier concentration can be explained by the combined effects of increased Si concentration and decreased  $V_{Ga}$  concentration with temperature.

Growth experiments on unpatterned wafers were used to understand bulk defect incorporation; however, it is not expected that defect incorporation will be uniform throughout OP-GaAs structures. The templates used to grown OP-GaAs consist of neighboring domains with alternating (001) and (00-1) surfaces. Fig. 3a shows the SEM cross section of an HVPE grown OP-GaAs sample. Note the difference in surface faceting between the two different domain orientations. Growth on the [001] domain leads to a flat (001) surface, while growth on the [00-1] domain forms a knife blade facet bound by (111)B planes. In bulk GaAs Si was identified as the primary source of un-intentional impurities, with typical concentrations  $< 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>. At such concentrations small changes in the Si concentration may be difficult to distinguish. Therefore, to study impurity incorporation in OP-GaAs Si doping was used to boost the related SIMS and CL signals so they could be spatially resolved. Fig. 3b shows CL scans of the NBE emission intensity ( $I_{NBE}$ ), NBE FWHM, and the peak emission wavelength ( $\lambda_{max}$ ) across the domain wall of Si doped GaAs. 2D maps of the  $I_{NBE}$ , FWHM, and  $\lambda_{max}$  signals across an area near an inversion domain are shown on the left side of Fig. 3b. The sharp dip in the  $I_{NBE}$  signal at the domain wall is due the anti-phase boundary that makes up the domain wall. The As-As and Ga-Ga antisites are non-radiative centers partially quenching CL emission from this area [21,22]. In the region on the [00-1] side of the domain wall there is an area with a striking difference in contrast. This region appears to widen from 5 to 8  $\mu$ m as the layer grows thicker covering nearly 25% of the total domain thickness. The accompanying line scans show the  $I_{NBE}$  and  $\lambda_{max}$  are higher in the [00-1] domain, and the FWHM is lower. The  $I_{NBE}$  and NBE FWHM are strong indicators of the relative defect concentration [23]. A higher  $I_{NBE}$  corresponds to fewer non-radiative and sub-band gap recombination centers, while a narrower FWHM indicates a lower electron concentration. From this data we can conclude that the total defect concentration is lower in part of

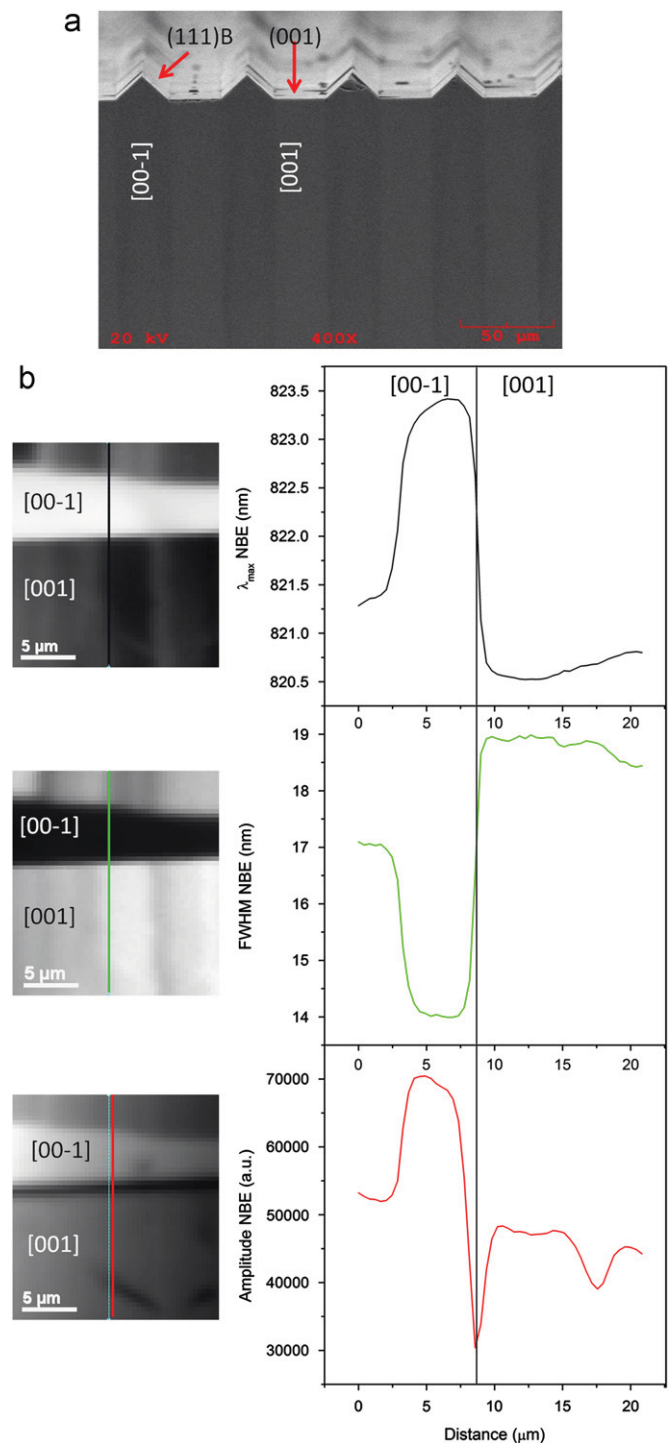
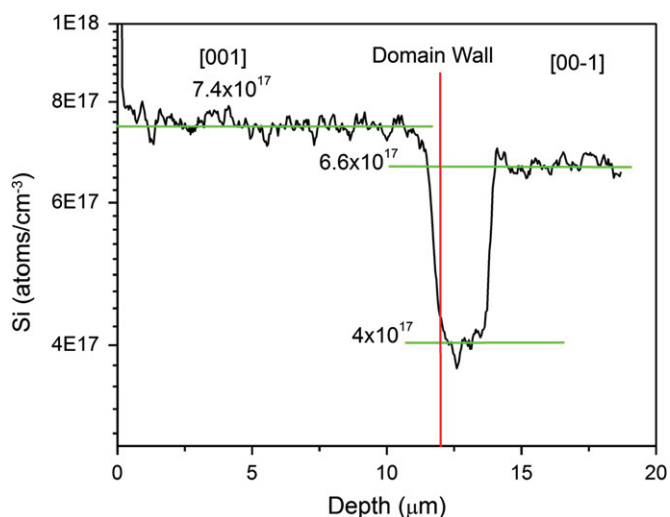


Fig. 3. SEM cross section of cleaved OP-GaAs sample (a) and CL scan across an OP-GaAs inversion domain of the NBE peak wavelength ( $\lambda_{max}$ ), FWHM, and emission amplitude (b).

the [00-1] domain, but it does not give us information on which defect species are lower.

To determine how the C, O, Si, and Ge concentration correlated to the CL line scans, a Si doped OP-GaAs sample was polished parallel to the domain walls to within 12  $\mu$ m of an inversion domain. Then SIMS depth profiling was performed to a depth of 18  $\mu$ m starting on the [001] domain, passing through the domain wall, and into the [00-1] domain. This allowed an accurate measurement of the Si, O, C, and Ge concentration across an inversion domain. The O, C, and Ge concentrations were below or near the detection limit and





**Fig. 4.** SIMS depth profile of Si through an OP-GaAs inversion domain. Measuring the Si concentration from the [001] into the [00-1] domain.

showed no change with depth. Fig. 4 shows the measured Si concentration as a function of depth. In the [001] domain the Si concentration is highest with an average concentration of  $7.4 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>. As the profile passes through the domain wall the Si concentration decreases sharply to  $4 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> for 3 μm and then sharply increases to  $6.6 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> in the bulk of the [00-1] domain. The spatial profile of the Si concentration matches the CL line scans well, showing that the [00-1] domain wall has a slightly lower Si incorporation rate than the [001] domain. Moreover, the few micron region on the [00-1] side of the domain wall has a much lower Si incorporation rate, corresponding to the region of highest NBE intensity and lowest NBE FWHM seen in the CL scan.

To explain the non-uniformity in Si incorporation we consider the difference in bonding on (001) and (111)B surfaces. From Fig. 3a (111)B and (001) planes were found to selectively grow on [00-1] and [001] domains, respectively. In MOCVD grown GaAs Kondo et al. [24] used a simple model to explain orientation-dependent impurity incorporation based on the bonding geometry. For impurities that incorporate on Ga sites, like Si, the available absorption sites on the (111)B surface are weaker than on a (001) surface. If Si is adsorbed on the Ga site of a (111)B surface it forms one bond with a neighboring As, while a Si adsorbed on the Ga site of a (001) will form 2 bonds with neighboring As. This makes desorption of Si from the (001) surface less likely. Based on this model a GaAs (001) surface will incorporate more Si than a (111)B surface. We observe a few micron wide region of low Si concentration near the domain edge where the (111)B facet begins to form, which widens as the layer grows. It is also interesting to note that the low Si concentration region near the domain edge widens as the layer grows thicker. This low Si region follows the size of the (111)B facet, which increase as the layer grows; therefore, it is expected that in thick samples we will see the low Si region become the full width of the domain.

#### 4. Conclusion

The incorporation of point defects in LP-HVPE grown GaAs and OP-GaAs was studied to determine the type, concentration, and

relative distribution throughout the material. From electrical, chemical, and optical characterization, Si was identified as the primary donor source and  $V_{Ca}$  the primary acceptor source. The concentration of these defects was found to be quite temperature sensitive, and the carrier type changed from p to n-type between 925 and 970 K. Si doping was used to study impurity incorporation in OP-GaAs. Spatial profiling correlating CL to SIMS found that defect incorporation is not uniform throughout the patterned material, which can be explained by domain specific surface faceting. Material properties like the refractive index are altered by point defects, which can change absorption, scattering, and reflection. Moreover, if these defects are not homogeneously distributed throughout the OP-GaAs crystal it may lead to phase matching losses, which is the subject of current research.

#### Acknowledgments

Financial support was provided in part through U.S. Air Force contracts # FA9550-06-C-0053, # FA9550-08-C-0026, and EOARD # FA8655-09-1-3073.

#### References

- [1] K.L. Vodopyanov, O. Levi, P.S. Kuo, T.J. Pinguet, J.S. Harris, M.M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, E. Lallier, *Optics Letters* 29 (2003) 1912; K.L. Vodopyanov, O. Levi, P.S. Kuo, T.J. Pinguet, J.S. Harris, M.M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, E. Lallier, *Proceedings of SPIE* 5620 (2004) 63.
- [2] P.S. Kuo, K.L. Vodopyanov, M.M. Fejer, D.M. Simanovskii, X. Yu, J.S. Harris, D. Bliss, D. Weyburne, *Optics Letters* 31 (2006) 71.
- [3] Peter G. Schunemann, *Proceedings of SPIE* 6455 (2007) 64550R.
- [4] J.E. Schaar, K.L. Vodopyanov, P.S. Kuo, M.M. Fejer, Xiaojun Yu, A. Lin, J.S. Harris, D. Bliss, C. Lynch, V.G. Kozlov, W. Hurlbut, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Mechanics* 14 (2008) 354.
- [5] A. Szilagyí, A. Hordvik, H. Schlossberg, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 2025.
- [6] C.Lynch Bliss, D. Weyburne, K. O'Hearn, J. Bailey, *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 673.
- [7] C. Lynch, D.F. Bliss, T. Zens, A. Lin, J.S. Harris, P.S. Kuo, M.M. Fejer, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 5241.
- [8] S. Koh, T. Kondo, T. Ishiwada, C. Iwamoto, H. Ichinose, H. Yaguchi, T. Usami, Y. Shiraki, R. Ito, *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998) L1493.
- [9] J. Li, D.B. Fenner, K. Termko, M.G. Allen, P.F. Moulton, C. Lynch, D.F. Bliss, W.D. Goodhue, *Proceedings of SPIE* 6875 (2008) 68750 H.
- [10] C.B. Ebert, L.A. Eyres, M.M. Fejer, J.S. Harris Jr., *Journal of Crystal Growth* 201/202 (1999) 187.
- [11] S. Lourduoss, O. Kjebon, *Journal of Selective Topics in Quantum Electronics* 3 (1997) 749.
- [12] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T. Hurl, J.B. Mullin, A. Royle, A.M. White, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium On GaAs: Institute of Physics Conference Series* 34 (1975) 229.
- [13] J.V. Dilorenzo, *Journal of Crystal Growth* 17 (1972) 189.
- [14] P. Kupper, H. Bruch, M. Heyen, P. Balk, *Journal of Electronic Materials* 5 (1976) 455.
- [15] J.K. Kennedy, W.D. Potter, D.E. Davies, *Journal of Crystal Growth* (24/25 (1974) 233.
- [16] M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, R.L. Byer, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28 (1992) 2631.
- [17] T. Nakanisi, M. Kasiwagi, *Japanese Journal of Applied Physics* 13 (1974) 484.
- [18] D.T.J. Hurl, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 6957.
- [19] E.J. Johnson, J.A. Kafalas, R.W. Davies, *Journal of Applied Physics* 54 (1983) 204.
- [20] K.C. Shin, M.H. Kwark, M.H. Choi, M.H. Oh, Y.B. Tak, *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 736.
- [21] G. Brammert, Y. Mols, S. Degroote, V. Motsnyi, M. Leys, G. Borghs, M. Caymax, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 093514.
- [22] D. Faye, A. Grisard, E. Lallier, B. Gerard, M. Avella, J. Jimenez, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 151115.
- [23] J. De-Sheng, Y. Makita, K. Ploog, H.J. Queisser, *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 999.
- [24] M. Kondo, C. Anayama, N. Okada, H. Sekiguchi, K. Domen, T. Tanahashi, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 914.

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the chapter title.

# *Capítulo 6*

*Profundidad de sonda:*

*Heteroestructuras*

A decorative graphic in the bottom-left corner consisting of several thin, curved lines in shades of blue and grey, resembling stylized grass or reeds.



## 6.1 Interés de los láseres de diodo

Los láseres de diodo (*Laser Diode*, LDs) son dispositivos semiconductores de enorme interés en la actualidad. Están formados por una unión semiconductor p-n en la que un alto nivel de inyección de carga, a través de una fuente de bombeo eléctrico, da lugar a una emisión estimulada de luz coherente. Estos láseres se caracterizan por tener un rendimiento muy alto, larga vida de operación, un tamaño reducido, un coste reducido (debido a que se fabrican utilizando las técnicas de producción a gran escala de la industria microelectrónica), bajo consumo de energía y una amplia ventana espectral<sup>1</sup>. Por todo ello estos dispositivos optoelectrónicos poseen un amplio rango de aplicaciones (lectores y reproductores de CD y DVD, impresoras láser, punteros láser, comunicaciones ópticas, medicina, etc.), que se han ido extendiendo a medida que se ha conseguido aumentar la potencia óptica de salida y el espectro de longitudes de onda disponibles. El reducido tamaño de estos láseres limita la potencia óptica de salida, aunque las densidades de potencia llegan a ser muy elevadas, hasta 100 MW/cm<sup>2</sup>. Debido a las elevadas potencias a disipar en un volumen muy pequeño, estos dispositivos demandan una compleja gestión térmica.

La principal motivación de este capítulo es el análisis de la fiabilidad de LDs de alta potencia. Estos láseres sufren diversos mecanismos de degradación que limitan su vida útil. Alargar la vida útil de los láseres es esencial para la optimización de recursos, y absolutamente crucial para algunas aplicaciones, como el caso de los láseres utilizados para el bombeo óptico de los amplificadores de fibra dopada con Erblio utilizados en los cables submarinos para comunicación de banda ancha<sup>2</sup>.

La optimización de la fiabilidad de los láseres de alta potencia se debe llevar a cabo estudiando los mecanismos que producen la degradación de tales dispositivos, constituidos por heteroestructuras epitaxiales con un elevado número de capas, como se describirá a continuación. En este sentido, las técnicas que utilizan excitación por haz de electrones como la CL (y EBIC) son muy adecuadas para la caracterización de estos dispositivos multicapa. Gracias a la posibilidad que presenta un SEM de acelerar un haz de electrones con diferentes rangos de energías, desde unos pocos eV hasta el orden de keV, se puede realizar un análisis en profundidad para la caracterización de las capas que forman la estructura de un LD, de manera que se pueda obtener información de la calidad óptica de las diferentes capas, analizando entre otros factores la homogeneidad de cada

capa o los defectos generados durante la operación del láser. Se pueden realizar, además, análisis sobre la presencia de tensiones, defectos, dislocaciones o un análisis de la calidad de las intercaras, donde una gran rugosidad puede favorecer la degradación del láser.

## 6.2 Estructura de un diodo láser

En el diseño de un LD se plantean principalmente dos tipos de retos, por un lado la manera de confinar los portadores en un volumen definido en la unión p-n del diodo y el guiado de la luz generada, y por otro, definir el diseño del láser y optimizar la inyección de la corriente.

### 6.2.1 Confinamiento de los portadores y guiado de la luz

El primer LD se fabricó en 1962 directamente con una unión p-n simple a partir de GaAs<sup>3,4,5</sup>, pero no era muy eficaz debido a que tenía corrientes umbrales muy elevadas. Esta estructura tan simple poseía pérdidas debidas a la difusión de los portadores fuera de la unión y pérdidas de luz por emisión espontánea perpendicular a la cavidad del láser. Con la finalidad de conseguir el confinamiento de los portadores, así como para guiar la luz, la estructura de los LDs ha ido evolucionado a lo largo del tiempo, fig. 6.1. El confinamiento de los portadores y el guiado de la luz se consigue utilizando un semiconductor de menor ancho de banda prohibida, llamado zona activa, entre dos semiconductores con mayor ancho de banda prohibida y menor índice de refracción, las barreras. La estructura más simple consta de tres capas y se conoce como doble heteroestructura, fig. 6.1a. Esta estructura proporciona unas pérdidas por absorción óptica pequeñas para el campo óptico que se propaga a través de la zona activa, formando una guía de ondas para la luz, que viaja transversalmente. Este diseño se ha ido mejorando aumentando el número de capas, como en la denominada heteroestructura de confinamiento separado (*Separate Confinement Heterostructure*, SCH), formada por 5 capas, fig. 6.1b, que permite mayor libertad en la elección de las propiedades de las capas de confinamiento y las capas *cladding* de confinamiento de la luz. La aparición de técnicas de crecimiento epitaxial avanzadas (MBE o MOCVD) ha permitido añadir grados de libertad en el diseño de los láseres, incluyendo capas con una variación gradual de la composición (e índice de refracción), dando lugar a heteroestructuras de

confinamiento separado con índice gradual<sup>6</sup> (*Graded Index Separate Confinement Heterostructure*, GRIN-SCH), fig. 6.1c. De especial interés en el desarrollo de los LDs ha sido la posibilidad de disminuir el espesor de la zona activa hasta obtener un QW, lo que permite incrementar el confinamiento de los portadores y reducir la carga óptica en la zona activa (QW), fig. 6.1d. De hecho, hoy en día todos los LDs contienen uno ó múltiples QWs en la zona activa, fig. 6.1e.

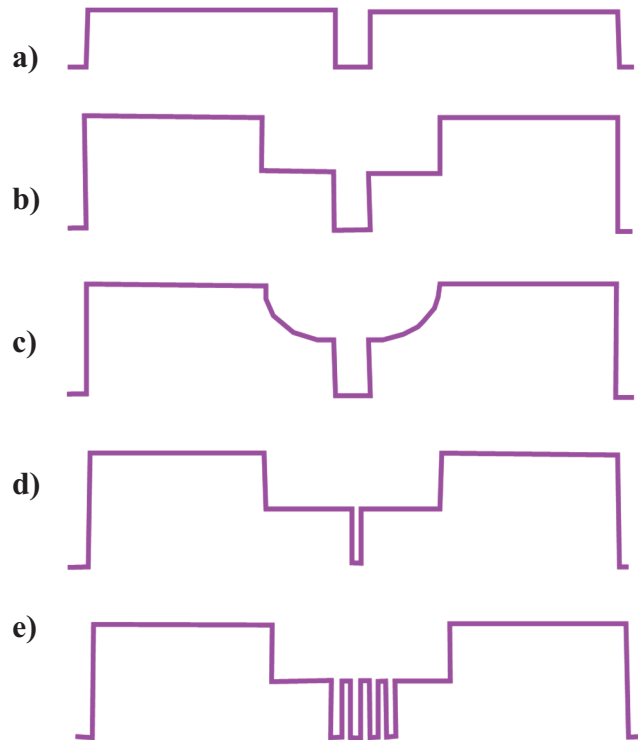


Figura 6.1 Diagramas esquemáticos que representan la evolución de la estructura de banda de conducción en la dirección transversal en un LD: a) doble heteroestructura, b) heteroestructura de confinamiento separado (SCH), c) heteroestructura de confinamiento separado con índice gradual (GRIN-SCH), d) heteroestructura con un único QW y e) heteroestructura con múltiples QWs<sup>7</sup>.

La estructura de un LD es, por tanto, una heteroestructura compleja formada por un número elevado de capas epitaxiales crecidas a partir de un sustrato. En la fig. 6.2 se muestra el esquema de una estructura SCH típica basada en la familia del GaAs, con un QW de InGaAs en la zona activa. Las capas *cladding* que proporcionan el confinamiento óptico son de AlGaAs, mientras que las barreras para el confinamiento de los portadores en el QW son de GaAs<sup>8</sup>.



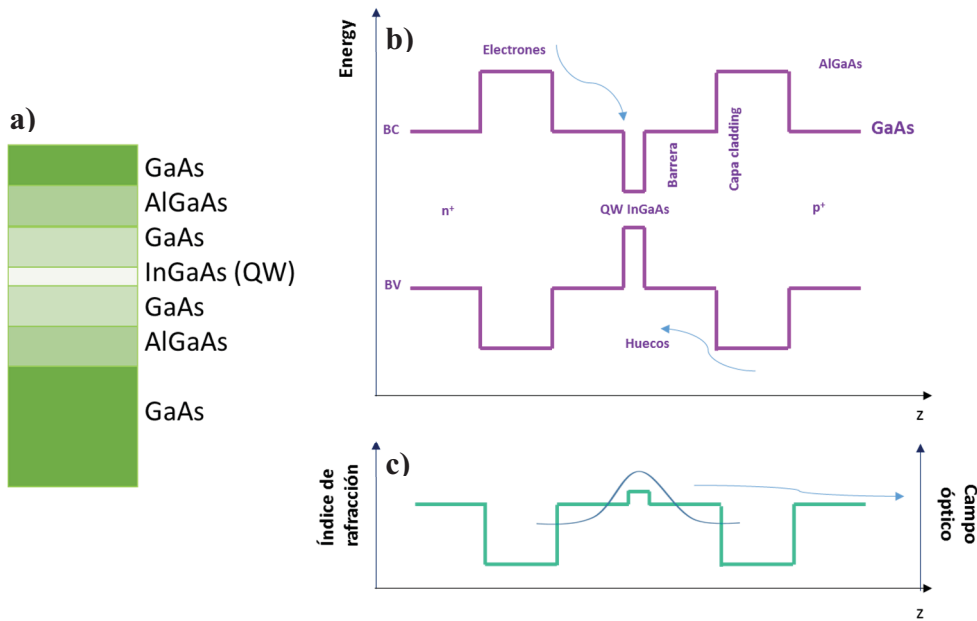


Figura 6.2 a) Esquema de las distintas capas de una estructura SCH con QW de InGaAs, capas barrera de GaAs y capas *cladding* de AlGaAs; b) bandas de energía y c) perfil esquemático del índice de refracción y distribución del campo óptico correspondiente a dicha estructura.

En los láseres de QW la composición del pozo y su estado de deformación determinan la longitud de onda de emisión del láser. La tabla 6.1 resume una clasificación de varios tipos de láseres, principalmente III-V, en función de los materiales empleados en la región activa y sus aplicaciones más comunes.

Tabla 6.1 Longitud de onda de emisión y aplicaciones de varios tipos de láseres de diodo.

Composición del láser (región activa / sustrato)	Longitud de onda de emisión (nm)	Aplicaciones típicas
InGaN / GaN, SiC	380, 405, 450, 470	Almacenamiento de datos
AlGaInP / GaAs	635, 650, 670	Puneros laser, reproductores DVD
AlGaAs / GaAs	720–850	Reproductores de CD, impresoras láser, láseres de bombeo de estado solido
InGaAs / GaAs	900–1100	Amplificador de fibra dopada con Erblio (EDFA) y otros amplificadores de fibra, láseres VECSELS de alta potencia
InGaAsP / InP	1000–1650	Comunicaciones con fibra óptica.

En algunos láseres de QW basados en los compuestos III-V resulta de interés obtener una estructura tensionada de forma intencionada, habiéndose observado que este tipo de estructuras puede presentar una mejora sustancial de las propiedades<sup>9,10</sup>, incluyendo una menor densidad de corriente umbral, mayor eficiencia, mejor comportamiento con la temperatura y mejor respuesta dinámica y propiedades de alta velocidad<sup>11,12,13,14,15</sup>.

Para entender estas mejoras se deben tener en cuenta la forma de las bandas de energía en un semiconductor III-V y el rango de valores de energía y momento de los electrones y huecos. Para obtener la condición de ganancia umbral, necesaria en un LD, se debe conseguir que los quasi-niveles de Fermi de electrones y huecos estén separados por una energía mayor que la del ancho de banda prohibida. Sin embargo, la estructura de bandas de un semiconductor III-V presenta algunos inconvenientes para conseguir esta situación, ya que:

- en un semiconductor III-V la BC tiene una masa efectiva pequeña, mientras que la primera BV es de huecos pesados, con una masa efectiva muy grande. Esto hace que el quasi-nivel de Fermi de huecos se mueva hacia abajo mucho más lentamente que el de electrones hacia arriba a medida que aumenta la densidad de portadores. Esta alta densidad de estados en la BV hace que sea necesaria una alta densidad de portadores para conseguir inversión de población.
- además, debido a la degeneración de las bandas de huecos pesados y ligeros en el máximo de la BV, ambas bandas estarán pobladas<sup>16</sup>, fig. 6.3. Aunque la densidad de portadores en la banda de huecos ligeros será mucho menor que en la de huecos pesados, el tiempo de recombinación de los portadores es menor y ambas bandas contribuirán a la recombinación radiativa<sup>17</sup>. Como predominantemente sólo una banda dará lugar a emisión estimulada, esto requiere de nuevo de un aumento de la densidad umbral de portadores.

Por el contrario, en un QW deformado (compresión biaxial), fig. 6.3, estos problemas desaparecen en gran medida, debido al efecto de la deformación en la estructura de la BV:

- Debido a la ruptura de la degeneración en el máximo de la BV, la masa efectiva de la banda de huecos pesados disminuye, disminuyendo la densidad de portadores necesaria para alcanzar la inversión de población, y por tanto la densidad umbral.
- La ruptura de la degeneración hace además que haya sólo una banda en el máximo de la BV, evitando así la dispersión de los portadores en las dos bandas al quedar la de huecos ligeros a una energía considerablemente mayor.

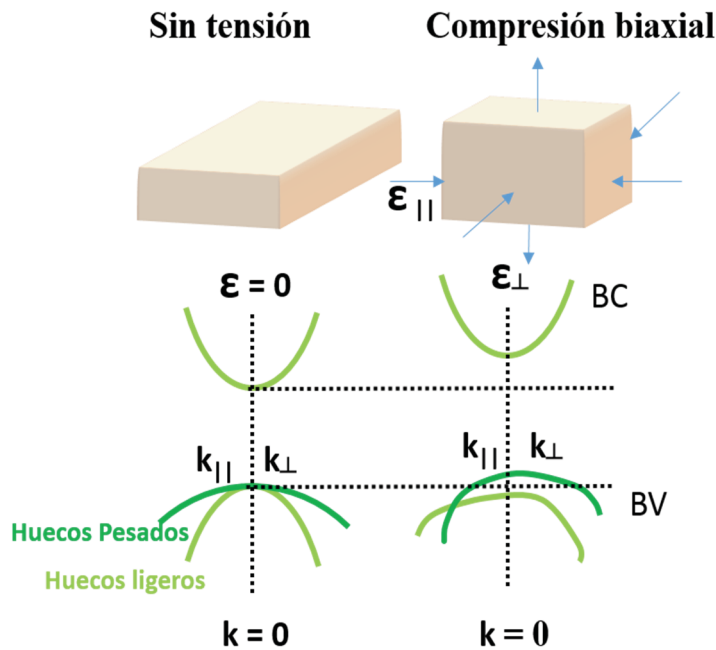


Figura 6.3 Efecto de la compresión biaxial en la estructura de bandas de valencia (en un semiconductor con estructura zinc-blenda) en el plano de crecimiento ( $k_{||}$ ) y en la dirección perpendicular al plano de crecimiento ( $k_{\perp}$ ).

## 6.2.2 Diseño de la cavidad e inyección de carga

Además de la estructura epitaxial, la geometría y el diseño de la cavidad del láser juegan un papel fundamental en la emisión del mismo. La cavidad está formada por la zona activa y los espejos del láser y es aquí donde se produce la ganancia óptica. Uno de los aspectos importantes del diseño de los LDs es definir el camino de la corriente que se inyecta al láser. La mayoría de los LDs modernos adoptan una estructura donde se inyecta la corriente dentro de una región estrecha debajo de un contacto metálico de varias micras

de ancho, fig. 6.4. La finalidad es mantener el umbral de corriente bajo y controlar la distribución del campo óptico en la dirección lateral.

Los láseres analizados en esta tesis son láseres de emisión lateral, fig. 6.4. Estos se caracterizan por tener una emisión paralela a la oblea y estar formados por dos espejos colocados en los laterales del láser. En esta estructura, la longitud de la zona activa ( $L$ ) determina el espectro de frecuencias emitido por el láser (modos longitudinales), mientras que la anchura ( $W$ ) determina la existencia o no de modos laterales, así como la forma y el perfil del campo eléctrico. En el diseño de la cavidad de un láser solo se pulen o se clivan dos caras opuestas del láser, que pasarán a ser los espejos del mismo y que reflejan los fotones, generando modos resonantes que provocan el proceso de emisión estimulada.

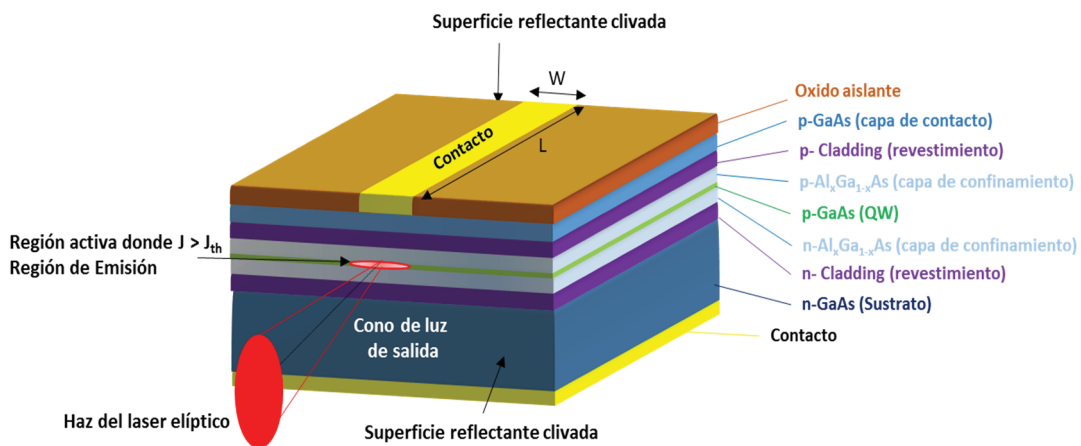


Figura 6.4 Estructura de un LD basado en un QW de GaAs con emisión lateral.

En función del confinamiento lateral de la carga en el láser existen láseres de guiado por ganancia o de guiado por índice (o tipo *ridge*). Ambos láseres utilizan la misma estructura epitaxial, generalmente solo difieren en el tipo de estructura para el confinamiento lateral y en la anchura de la región activa. En los láseres de guiado por ganancia la corriente se inyecta a través de un contacto de gran área en su superficie, lo que permite un bombeo uniforme en todo el área del láser, fig. 6.5a. La propagación viene determinada por las regiones en las que existe ganancia óptica, lo que se consigue limitando la extensión lateral de la región bajo la inyección de carga, de tal manera que las zonas donde no se inyecta la carga directamente absorben la luz. Estos láseres se caracterizan por una emisión no uniforme, debido a que existen varios modos

longitudinales y un gran número de modos laterales. Uno de sus grandes problemas es la significativa variación de temperatura dentro del dispositivo, debido al elevado volumen de bombeo<sup>18</sup>. Debido a estas limitaciones, se utilizan frecuentemente operando en modo pulsado, en vez de en inyección continua. La duración del pulso de corriente se escoge de tal manera que se reduzcan los efectos de calentamiento sobre el láser, mejorando la estabilidad de emisión. Se pueden considerar dispositivos de relativa alta potencia, tanto en potencia de emisión como en potencia eléctrica de entrada. Por otro lado, los láseres tipo *ridge*, fig. 6.5b, confinan la luz lateralmente a través de una guía de onda mediante un guiado por índice. En esta técnica existe un perfil lateral de índice de refracción, creado mediante técnicas de grabado, en la que se sustituye o elimina el material semiconductor por otro de menor índice de refracción. Su anchura típica es de unas pocas micras y presentan una calidad del haz excelente, ya que existe un control sobre los modos laterales, manteniendo condiciones de emisión cercanas a las ideales. Además, el volumen de bombeo de estos láseres es menor. Como contrapartida su fabricación es más compleja en comparación con los láseres guiados por ganancia. La profundidad del *ridge* suele ser menor de 1  $\mu\text{m}$  y solo se ataca la *cladding* superior. Dependiendo de la anchura del *ridge* existen guías estrechas ( $< 2 \mu\text{m}$ ) y anchas (típicamente más de 5  $\mu\text{m}$ ). Las guías estrechas se utilizan cuando se requiere un único modo lateral, en cuyo caso las potencias de salida pueden estar limitadas debido al reducido volumen de la zona activa del láser. Por otro lado, los *ridge* más anchos pueden ser utilizados en láseres donde no es necesario un único modo de operación, pero el incremento de potencia sí es una ventaja. En muchas aplicaciones se requiere un acoplamiento del láser con una fibra o una guía de ondas externa, para la transmisión de determinados modos, en cuyo caso la anchura del láser es un parámetro clave para un acoplamiento óptimo<sup>19</sup>.

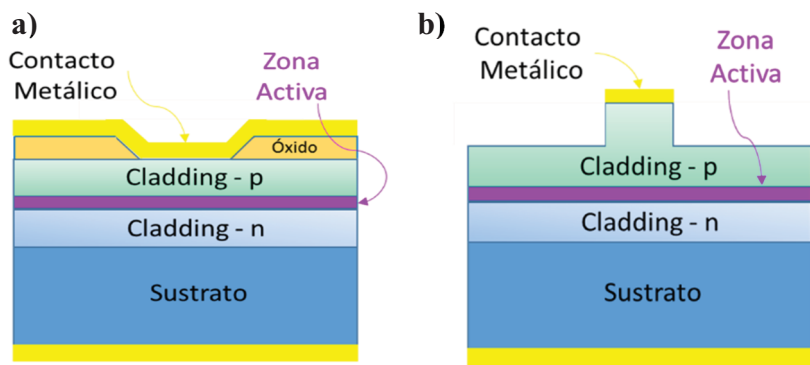


Figura 6.5 Ejemplos de estructuras de LDs en función del confinamiento lateral de la carga: a) guiado por ganancia; b) guiado por índice.

Un aspecto fundamental en el montaje de los LDs, más en concreto en los de alta potencia, es la correcta gestión térmica, para evitar el sobrecalentamiento del dispositivo y su degradación excesiva. Por ello es preciso disponer de un sumidero de calor, que permita extraer el calor generado en la zona activa del láser durante su funcionamiento. La fig. 6.6 muestra un esquema típico del montaje final de un LD de emisión lateral, con los contactos para la inyección de carga y un sumidero de calor<sup>20</sup>.

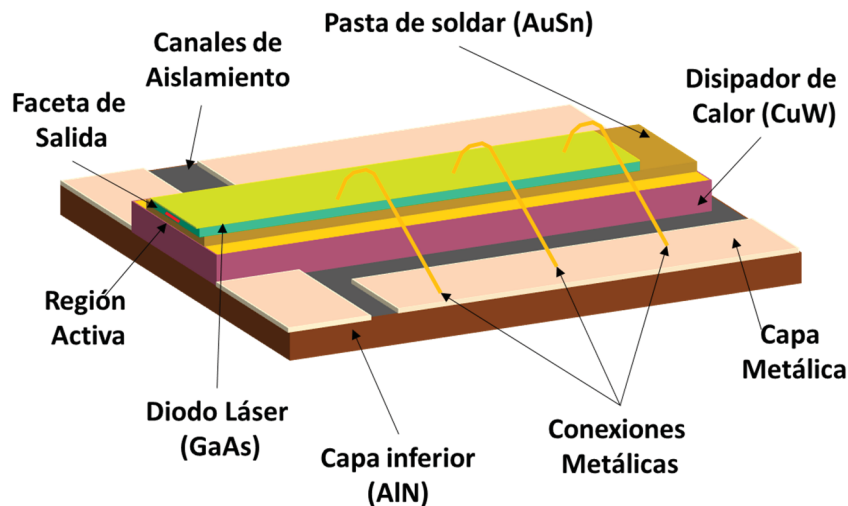


Figura 6.6 a) Esquema final del montaje de un LD de emisión lateral, con los contactos para la inyección de carga y un sumidero de calor.

### 6.3 Degradación de los diodos láser

Como se ha comentado, los LDs, sobre todo los de alta potencia, sufren degradación durante su operación. Esta degradación se puede clasificar en primer lugar como interna o externa. La degradación externa concierne a las soldaduras, contactos, etc. mientras que la degradación interna, que es en la que nos centraremos aquí, se refiere a la degradación de la estructura semiconductor incluyndo los dos espejos<sup>21</sup>.

#### 6.3.1 Modos de degradación

Se pueden distinguir tres modos de degradación en un LD: gradual, rápida y catastrófica. La degradación gradual se produce de una manera muy lenta y es el proceso que sigue un LD que agota su vida útil; en la degradación gradual se produce una pérdida



lenta y continua de potencia óptica. La degradación rápida se produce en las etapas iniciales de operación y es una pérdida rápida de potencia óptica; los láseres que sufren degradación rápida no llegan al mercado, ya que la degradación se manifiesta durante los denominados “test de estrés”<sup>22</sup>. Por último, la degradación catastrófica, o más comúnmente degradación óptica catastrófica (*Catastrophic optical damage*, COD), se produce de manera súbita en láseres que han mostrado hasta ese momento un comportamiento normal<sup>23</sup>. Esta degradación se produce fundamentalmente en el espejo frontal, en cuyo caso se denomina degradación óptica catastrófica del espejo (*catastrophic optical mirror damage*, COMD). No obstante, la degradación catastrófica también se produce en zonas del interior de la cavidad, alejadas de los espejos. Las mejoras en los últimos años de los tratamientos seguidos para preparar los espejos han reducido sustancialmente la incidencia de la degradación catastrófica; sin embargo, continúa siendo un problema crítico para la fiabilidad de los láseres<sup>24</sup>. En la fig. 6.7 se representa la evolución de la potencia y la corriente para los tres modos de degradación.

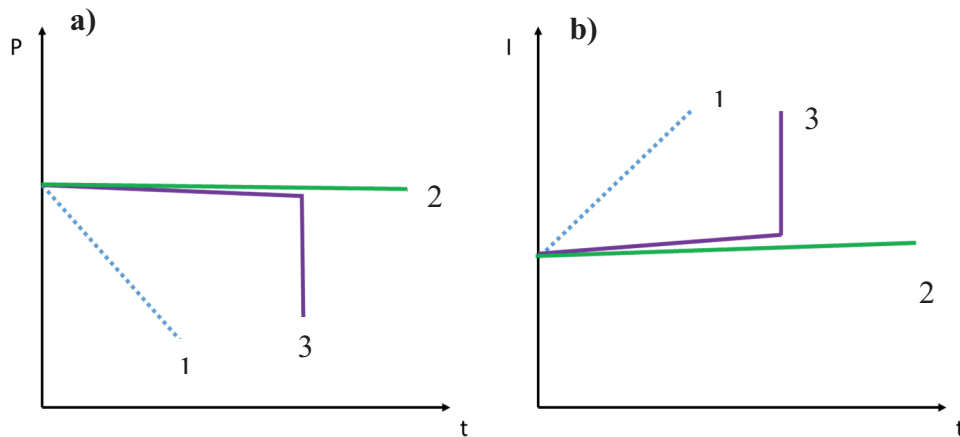


Figura 6.7 a) Modos de degradación de un LD: a) a corriente constante, b) a potencia constante. 1: degradación rápida; 2: degradación gradual; 3: degradación catastrófica.

Como ya se ha comentado, el estudio de los láseres degradados es crucial, ya que permite localizar las zonas de degradación y los defectos que se generan durante dicho proceso. Por lo general, los láseres que sufren degradación rápida presentan una serie de defectos extendidos sin actividad óptica en la zona activa del láser. Estos defectos son redes de dislocaciones que se propagan por la estructura durante la operación del láser. Los defectos observados por CL o EBIC tienen formas de líneas oscuras (*Dark line defects*, DLDs) o de manchas oscuras (*Dark spot defects*, DSDs), fig. 6.8. En la

degradación rápida estos defectos crecen a partir de un defecto extendido presente en la parte activa del láser y generado durante alguna de las etapas del procesado tecnológico del mismo, desde la fase de crecimiento cristalino hasta la soldadura.

En la degradación gradual se generan defectos puntuales que tienen una leve incidencia en los parámetros del láser, de manera que va perdiendo potencia óptica de manera imperceptible, pudiendo alcanzar un número de horas de vida útil muy elevada.

En la degradación catastrófica se observan defectos similares a los de la degradación rápida, si bien en la degradación catastrófica las zonas dañadas pueden tener completamente destruida la zona activa del láser, signo inequívoco de que se han alcanzado temperaturas muy elevadas y ha habido zonas que literalmente han alcanzado la temperatura de fusión. Este proceso se conoce como *thermal runaway*.

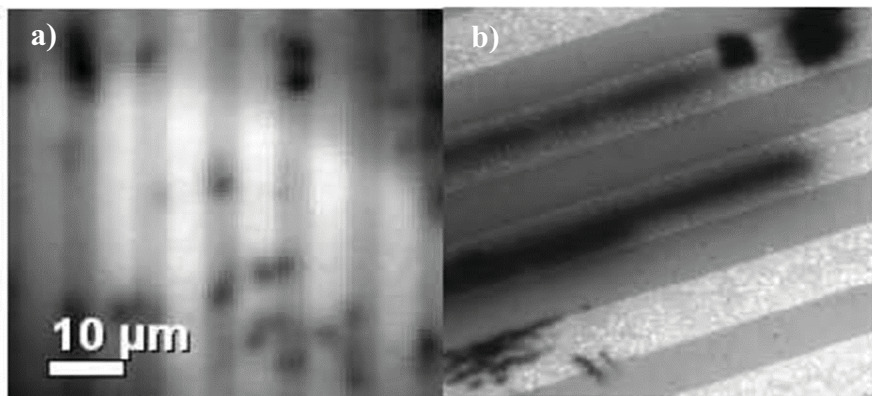


Figura 6.8 Imágenes pancromáticas de CL (en vista sobre el plano de crecimiento epitaxial) mostrando: a) DSDs y b) DLDs dentro de la cavidad del láser, donde se puede observar una disminución de la emisión de luminiscencia en el QW.

Mientras que la degradación gradual no es un problema, pues un láser en degradación gradual cumple sus expectativas de vida, la degradación rápida es fundamentalmente un problema para el fabricante, pues los láseres que la sufren no alcanzan la fase comercial, con lo que se reduce el rendimiento de fabricación. Por su parte, la degradación catastrófica es un problema crítico, pues se trata de un fallo inesperado y muy difícil de predecir. En el proceso de degradación catastrófica se produce una pérdida súbita de potencia óptica, fig. 6.7a. El mecanismo propuesto normalmente consiste en un incremento de la temperatura, por ejemplo en la faceta frontal, que reduce la energía umbral de absorción, produciéndose la autoabsorción del haz láser, lo que

incrementa aún más la temperatura aumentando así la absorción, en un proceso realimentado que lleva a la fusión de la zona activa<sup>25</sup>, fig. 6.9. Lo que se observa son DLDs a lo largo de la cavidad en los láseres monomodo y DLDs que siguen los modos en las cavidades de emisor ancho, fig. 6.8.

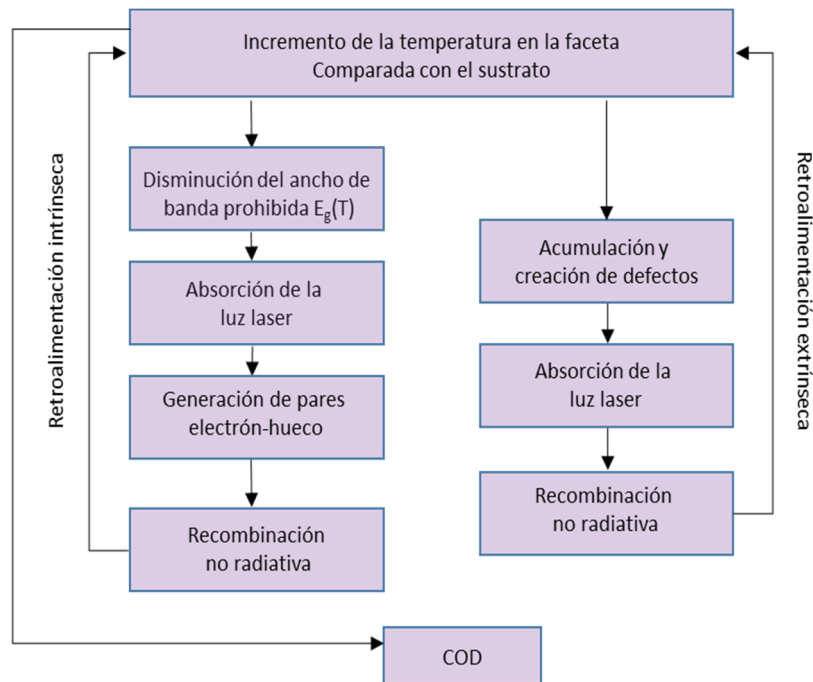


Figura 6.9 Diagrama de eventos durante una secuencia en un proceso COD<sup>25</sup>.

Mientras que las consecuencias de la degradación son claras, las causas y cómo se inicia el proceso permanecen sin explicación convincente. ¿Por qué se produce un foco térmico?, ¿es solo un efecto óptico?, ¿cómo contribuye la calidad de las capas epitaxiales?, ¿qué mecanismos llevan al aumento súbito de la temperatura?, ¿cómo se producen los defectos extendidos que se generan a lo largo de la cavidad?. La respuesta a estas incógnitas requiere de una observación detallada de los láseres degradados. En este sentido, la técnica CL complementada con EBIC es una herramienta muy eficaz para el estudio de estos láseres, ya que permite situar y analizar espectroscópicamente los defectos generados durante la degradación.

### 6.3.2 Factores de aceleración de la degradación

Entre los factores que influyen en la degradación de los láseres se encuentran principalmente la presencia de tensiones no deseadas en las diferentes capas de la estructura, la temperatura y la calidad de las intercaras. En este sentido, la señal de CL es sensible a estos fenómenos físicos, permitiendo su identificación. Además, la degradación es un evento local, por lo que la alta resolución de esta técnica es muy ventajosa para el estudio de estos dispositivos, siendo además una técnica no invasiva.

- **Tensión en las capas epitaxiales**

Teniendo en cuenta la estructura de multicapas de un LD, se deben reducir los desajustes de los parámetros de red entre las diferentes capas epitaxiales, evitando así la deformación de la red cristalina. La energía asociada con la tensión de deformación puede provocar la aparición de dislocaciones o defectos, que se comportan como NRRCs, degradando la calidad del láser<sup>26</sup>.

La presencia de tensión mecánica en las diferentes capas de un LD puede dar lugar a gradientes de tensión, con distintos niveles de compresión y/o tensión. En concreto, en el caso de los láseres de GaAs/AlGaAs con guía de onda tipo *ridge* se ha observado que en las regiones cercanas al borde inferior del *ridge* se produce un incremento de la susceptibilidad de degradación, lo que se ha correlacionado con un alto gradiente de tensión debido a las capas superpuestas. Los campos de tensión pueden afectar a la tasa de formación de defectos locales, al tipo de defectos y a su migración, así como a sus reacciones y las propiedades de los niveles de energía (mediante el cambio de su posición relativa con respecto al nivel de Fermi y los bordes de banda). Algunos modelos han propuesto que la fuerza que conduce a la degradación de los dispositivos es la separación de vacantes e intersticiales debido a los gradientes de tensión<sup>14</sup>.

La presencia de tensión mecánica puede acelerar también la oxidación de los espejos, en concreto debido a la absorción de la luz en las zonas cercanas a las facetas, donde se produce una reducción del ancho de banda debido al cambio desde una situación de tensión biaxial a uniaxial<sup>27</sup>. Otros factores que son fuentes potenciales de tensión mecánica en los LD, tales como los procesos de fabricación (recubrimientos, metalizaciones o soldaduras), pueden acelerar la degradación del láser, por lo que los fabricantes de estos dispositivos tratan de minimizar sus efectos.

- **Temperatura**

Un parámetro clave en la degradación de un LD es la temperatura, relacionada directamente con la potencia del láser, acelerando ambos la degradación gradual del láser, ya que un aumento de la potencia del láser hace que la disipación de calor sea más crítica. El efecto directo de un incremento de temperatura en la zona activa del láser es un aumento de corriente umbral y una reducción de la eficiencia del láser, además de la generación y propagación de defectos en la zona activa, que pueden acabar con la vida útil del dispositivo.

Las condiciones de operación térmicas en un LD están definidas básicamente por la resistencia térmica ( $R_{th}$ ) del láser<sup>28</sup>, directamente proporcional al incremento de temperatura en la unión p-n causada por la potencia térmica disipada por el láser durante su operación. La resistencia térmica depende de la estructura del láser así como del tipo de empaquetamiento. La tensión debida a la unión con el sumidero de calor, causada por el desajuste de los coeficientes de expansión térmicos entre el LD y el material utilizado como sumidero, puede provocar una distorsión en el dispositivo final. Además, la proximidad del sumidero de calor con la zona activa puede generar tensión en la zona activa del láser, repercutiendo de manera directa en el láser. En este sentido, se han propuesto diferentes configuraciones en el montaje del láser para mejorar la refrigeración del calor generado en la zona activa durante su funcionamiento. La forma más efectiva de transferencia de calor se produce cuando se suelda la cara con las capas epitaxiales sobre el sumidero de calor (configuración *epi-side down*), de manera que el flujo de calor no tiene que atravesar todo el sustrato, sino sólo una distancia de varias  $\mu m$  correspondientes a las capas epitaxiales que forman la estructura principal del láser<sup>29</sup>.

Asimismo, al efecto anterior hay que añadir el calentamiento debido al efecto Joule, asociado con la resistencia eléctrica interna ( $R_s$ ) del láser. Este fenómeno, irreversible, se produce cuando parte de la energía cinética de los electrones que circulan por el semiconductor se transforma en calor. El calor generado se incrementa con el cuadrado de la corriente, por lo que cuando la corriente inyectada es baja este fenómeno se puede despreciar ( $IV \gg I^2R$ ). Sin embargo, cuando la corriente de inyección aumenta, el calor generado en la zona activa puede afectar de manera significativa la eficiencia del láser.

Por todo ello es importante disminuir las resistencias térmica y eléctrica. Un adelgazamiento de la capa activa permite una reducción de la corriente umbral y una reducción de las pérdidas por absorción de los portadores libres. También interesa utilizar cavidades largas para disminuir la resistencia térmica, lo que conlleva una mejor respuesta térmica y con ello la posibilidad de diseñar láseres de mayor potencia<sup>30</sup>.

También hay que tener en cuenta, a la hora de diseñar los LDs, las diferencias de coeficiente de expansión térmico entre las diferentes capas de las que está compuesto un láser, ya que repercutirá de forma significativa en el rendimiento del LD debido a la tensión térmica generada entre las diferentes capas del mismo<sup>16</sup>.

- **Calidad de las intercaras y de los espejos**

Una de las fases más críticas en la fabricación de láseres es el diseño de los espejos. En las facetas se produce oxidación, lo que favorece la aparición de NRRCs, provocando un aumento de la temperatura en la faceta. Para solucionar este problema se pueden utilizar recubrimientos que prevengan la oxidación, con lo cual se alarga de forma considerable el tiempo de vida de los láseres. Sin embargo, en algunos casos se ha observado que parte de este recubrimiento ( $\text{SiO}_x$ ) difunde hacia el interior del láser generando defectos en la zona activa. Esta difusión se debe, en parte, a la gran cantidad de energía que se genera en la interfaz entre el recubrimiento y el láser (durante los test de envejecimiento), lo que favorece la difusión de defectos hacia la zona activa del láser y con ello la aparición de DLDs, cuyo origen suele presentarse en la faceta principal, fig. 6.10. La difusión de defectos va apareciendo de forma gradual en la zona activa, teniendo como consecuencia un incremento de la corriente del láser, que a su vez favorecerá una mayor degradación<sup>31</sup>.

Por otro lado, un aumento de la rugosidad de las facetas e intercaras lleva asociado un aumento de la velocidad de recombinación superficial (*Surface Recombination Velocity*, SRV), tabla 6.2<sup>32</sup>. Un incremento en la SRV implica una mayor tasa de recombinación no radiativa asociada a defectos en superficie, incrementando también la temperatura en la faceta del láser, llegando incluso a fundir el QW en algunos casos, como se puede apreciar en la fig. 6.10a, donde se muestra la imagen SEM de un láser degradado. Tras este proceso se produce un proceso de recristalización en el que aparecen regiones policristalinas, en el que, debido a un enfriamiento rápido, se favorece la aparición de



defectos, incrementando así la aparición de NRRCs y favoreciendo fenómenos de *intermixing* entre el QW y las barreras<sup>33,34,35</sup>.

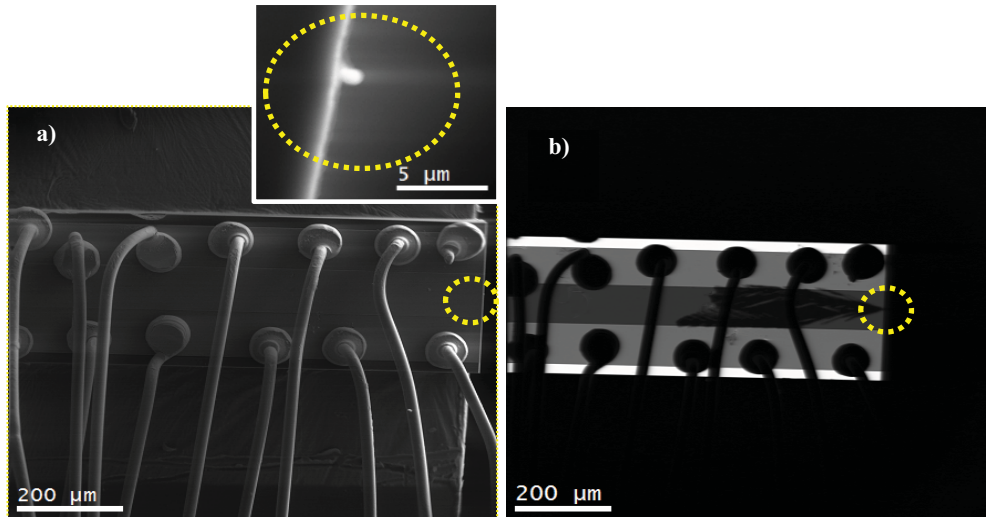


Figura 6.10 a) Imagen SEM de un diodo láser de QW, cuya faceta llegó a fundir debido a las elevadas temperaturas alcanzadas durante los test de envejecimiento; b) imagen EBIC en la que se observa el daño final del láser y cómo los defectos difunden desde la faceta (espejo) hacia el interior de la cavidad.

Tabla 6.2 Velocidad de recombinación superficial (SRV) para muestras de GaAs con diferentes procesados sobre la superficie<sup>32</sup>

Nivel de dopado (cm <sup>-3</sup> )	SRV (cm/s)	Superficie
$3 \times 10^{18}$	$2.9 \times 10^6$	{110} clivada
$1.88 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^6$	{100} pulida
$4.18 \times 10^{17}$	$1.4 \times 10^6$	{110} clivada
$5.1 \times 10^{16}$	$6.2 \times 10^5$	{110} clivada

La energía liberada como consecuencia de las recombinaciones no radiativas puede generar calor o puede transferirse a los átomos de la red y generar nuevos defectos, pudiendo además incrementar la SRV en las facetas<sup>36</sup>. En la fig. 6.9 se mostró un esquema que resume el bucle cerrado de la degradación de los láseres debido al incremento de la temperatura en la faceta durante su funcionamiento<sup>37</sup>.

Por último, no hay que olvidar la importancia de la calidad de las intercaras entre las capas epitaxiales de la estructura del láser. La conductividad térmica de los semiconductores está limitada por la tasa de dispersión de los fonones. La dispersión de

los fonones se puede dividir en procesos intrínsecos, asociados a las fuerzas interatómicas, y procesos extrínsecos debidos a la dispersión de fonones por defectos en el cristal y la superficie del cristal. En el diseño de láseres basados en QW es importante entender los flujos de calor a través de las distintas capas y es conveniente usar estructuras con una alta conductividad térmica<sup>38</sup>.

### 6.3.3 Estrategias de mejora de la fiabilidad

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, las principales causas de daño catastrófico (COD) en un LD son debidas a:

- una alta concentración de NRRCs, lo que se relaciona con la calidad de las facetas (en términos de defectos, estequiometría, impurezas, oxidación, etc.).
- Una alta SRV, que depende de la formación de la región activa del láser semiconductor y los estados de superficie.
- Una alta concentración de portadores libres, que pueden recombinarse liberando energía térmica. En los láseres de alta potencia el principal mecanismo de generación de portadores es la fotogeneración por la luz del láser autoabsorbida debido a la disminución, inducida térmicamente, del ancho de banda en la región de la faceta, donde se produce un mayor aumento de la temperatura, fig. 6.9.

Las estrategias encaminadas a minimizar los efectos que llevan a COD se centran en la mejora de la tecnología y muy especialmente en la reducción de la densidad de potencia en la cara de los espejos<sup>39,40,41</sup>. Por lo tanto, para mejorar la fiabilidad de estos dispositivos láseres se debe controlar la presencia de defectos tanto puntuales como extensos, seleccionando para ello sustratos de alta calidad y produciendo capas epitaxiales homogéneas y libres de defectos. Se deben analizar los efectos que producen, en la calidad del dispositivo final, todas las fases en el desarrollo de los mismos (crecimiento de capas epitaxiales, clivado, recocido, soldadura, grabado, etc.). Por último, como se ha comentado, es muy importante analizar los dispositivos degradados después de su uso para entender los mecanismos de degradación, y a partir de dicho análisis mejorar el diseño de la estructura del láser.

## 6.4 Diodos láser analizados

Los láseres analizados en esta tesis son todos láseres de alta potencia. Aunque no existe una definición exacta del valor de potencia necesario para llamar a un LD de alta potencia, generalmente se acepta que los niveles están sobre 100 mW para guías estrechas (monomodo) y sobre 1 W para láseres de área ancha (multimodo). Los láseres estudiados fueron crecidos mediante la técnica MOCVD, siendo la técnica más ampliamente utilizada para el crecimiento de capas epitaxiales; aunque con la técnica MBE se han obtenido pozos cuánticos de muy alta calidad cristalina, sigue siendo una técnica muy costosa para la producción en serie de LDs, tal y como requiere el mercado actual. Los resultados que se muestran en esta tesis están asociados a:

- Láseres de bombeo tipo *ridge* con QW de InGaAs con emisión en torno a 980 nm, fabricados por la empresa 3S-Photonics (Francia).
- Láseres multiemisor con QW de AlGaAs/GaAs, con una emisión en torno a 808 nm, fabricados por THALES Research & Technology (Francia).

### 6.4.1 Láseres tipo *ridge* de InGaAs/AlGaAs

Los láseres de alta potencia monomodo están comenzando a ser dispositivos estándar en un número importante de aplicaciones, como el bombeo de los amplificadores de fibra dopada con Erblio. En este caso es interesante utilizar láseres con potencias elevadas, con el objetivo de reducir el número de láseres necesarios para bombear un amplificador, simplificando la estructura del mismo. En este sentido es crucial mejorar la fiabilidad de tales láseres<sup>42</sup>.

En esta tesis se ha analizado una nueva generación de láseres monomodo tipo *ridge* de alta potencia, basados en una estructura vertical de guía de onda asimétrica optimizada para niveles de potencia altos, con pérdidas internas bajas y bajo ángulo de salida del cono de luz. Esta última característica es fundamental para la obtención de un acoplamiento óptimo entre el láser y las fibras, lo que permite mayores tolerancias de acoplamiento. El hecho de poseer pérdidas internas bajas permite conseguir eficiencias externas altas en láseres de cavidad larga (3-5 mm), para los cuales las resistencias eléctrica y térmica se reducen significativamente.

Las estructuras analizadas están basadas en un único QW tensionado de InGaAs formando una heteroestructura GRIN-SCH, con una guía de ondas (capas *claddings*) de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  formada por capas tipo p y n asimétricas, con un contenido de Al diferente en la zona p y en la zona n, y por capas barrera simétricas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , con x en el rango del 30-40%.

En el diseño de estos láseres se introduce una capa de InGaP en la *cladding* p para controlar con precisión la profundidad de atacado del *ridge*. Para el dopado tipo p y n se ha utilizado C y Si, respectivamente. Para reducir la resistencia de contacto p se ha crecido una capa de GaAs dopada p<sup>+</sup>. Con esta estructura el confinamiento del campo óptico es de un 17% en las capas dopadas tipo p y hasta un 76% en las regiones dopadas tipo n. Esta asimetría del confinamiento da lugar a una importante reducción de las pérdidas internas, ya que la absorción de portadores libres es más baja en los materiales dopados n<sup>43</sup>.

El *ridge* de estos láseres se ha diseñado mediante un ataque seco por plasma ICP, que tal y como se mostró en el capítulo anterior permite obtener una uniformidad muy alta en la guía de onda <sup>44</sup>. En esta nueva generación de láseres se ha limitado además la inyección de carga en las facetas, eliminando solo de manera parcial (unas pocas decenas de micras de longitud de la cavidad), la capa aislante  $\text{SiN}_x$  del *ridge* en ambas facetas. El *ridge* se ha diseñado de tal manera que filtre los modos laterales de mayor orden, permitiendo operar con el modo fundamental hasta altos niveles de inyección de corriente con una calidad del haz buena.

La potencia de salida de estos láseres está alrededor de 0.5-0.8 W, que corresponde a una densidad de potencia óptica de campo cercano (campo a la salida del láser) de aproximadamente  $50 \text{ MW cm}^{-2}$ . Los láseres analizados aquí se sometieron a procesos de envejecimiento bajo los parámetros típicos usados en estos tipos de test<sup>45</sup>. Para su estudio mediante CL se eliminó el dieléctrico  $\text{SiN}_x$  y la capa metálica, permitiendo que el haz de electrones penetre las diferentes capas del láser. Variando la energía del haz de electrones se puede realizar un análisis en profundidad de la luminiscencia de las múltiples capas que forman la estructura del láser. La fig. 6.11 muestra la simulación con el software Casino del rango de penetración de los electrones en una estructura de este tipo para un voltaje de aceleración de 30 keV, que permite excitar la capa más profunda del láser llegando hasta el sustrato.

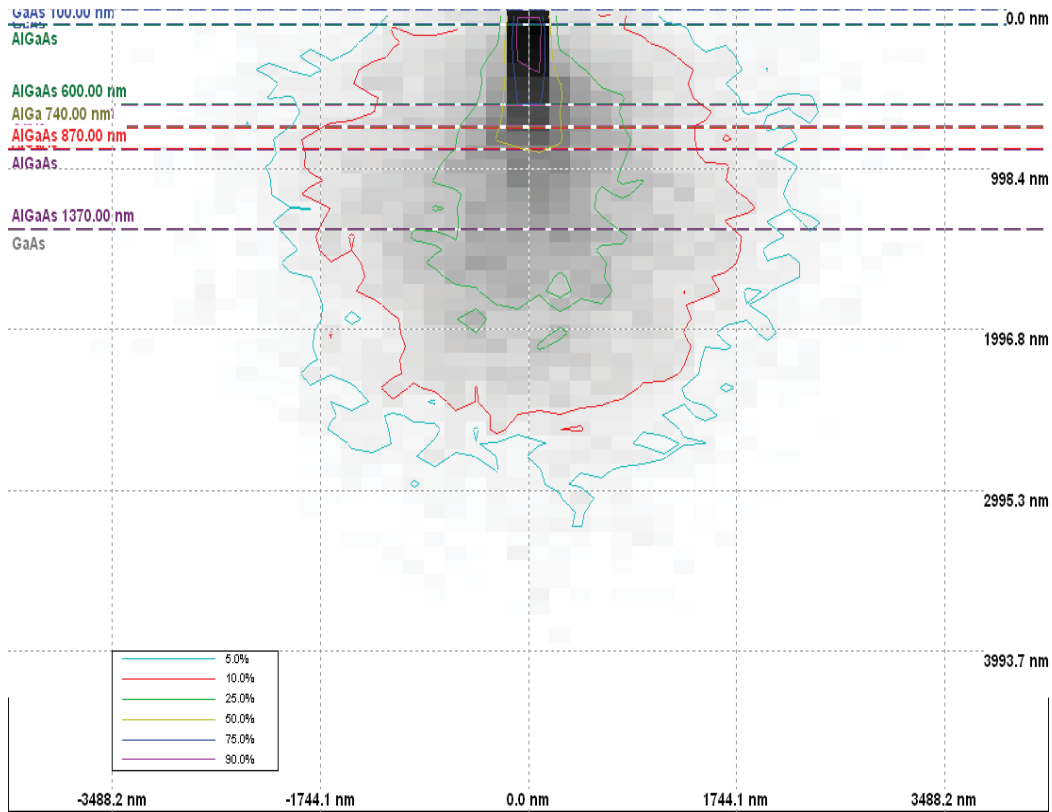
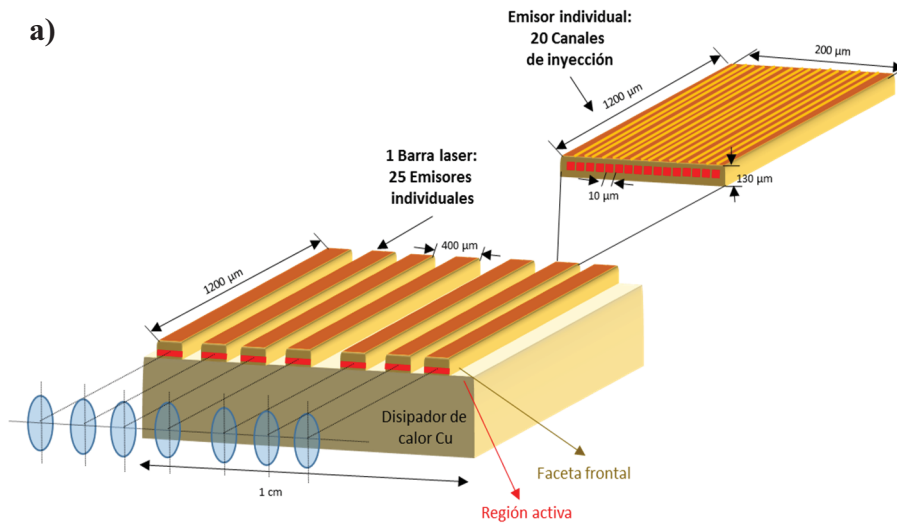


Figura 6.11 Simulación Monte Carlo (Casino) para un voltaje de aceleración de 30 keV es un LD de alta potencia con QW de InGaAs.

#### 6.4.2 Diodos láser multiemisor de AlGaAs/GaAs

En esta tesis se han analizado también láseres multiemisores de AlGaAs/GaAs con emisión en 808 nm. Este tipo de láseres multiemisor son conocidos también como láseres de barra, ya que se recurre a la utilización de barras para aumentar la potencia absoluta de salida. Cada barra está formada por 25 emisores separados por canales de inyección y aislados óptica y eléctricamente, fig. 6.12. En los LDs estudiados aquí el periodo entre los emisores es de 400  $\mu\text{m}$ .



b)

	Espesor (mm)	AlAs x(%)
Disipador de calor	150	
soldadura	1	
	0.12	0
	0.05	0→55
	0.089	55
	0.08	55→65
Cladding	0.5	65
Capa de confinamiento	0.13	65→26
QW	0.012	10
Capa de confinamiento	0.13	26→65
Cladding	0.5	65
	0.08	65→55
	1	55
	1.5	55→0
Sustrato	150	0

Figura 6.12 a) Esquema de los láseres multiemisor de AlGaAs/GaAs analizados en esta tesis y b) esquema de la estructura de las diferentes capas epitaxiales que conforman estos láseres.

Las barras son de 130 μm de espesor y 1 cm de anchura, siendo la longitud de la cavidad de 1200 μm. El dopante tipo p usado ha sido C, mientras que el dopante tipo n ha sido Si. La parte activa de cada emisor individual tiene una anchura de 200 μm y está dividido en 20 canales de inyección separados por líneas dieléctricas, con un periodo de 10 μm. La fig. 6.12b muestra la estructura epitaxial de estos láseres. Cada canal de inyección es una heteroestructura GRIN-SCH con QW de AlGaAs, crecida por MOCVD sobre un sustrato de GaAs (100) tipo n, con una emisión en torno a 808 nm a 25°C. Estas barras láser se soldaron con el lado p hacia abajo en un disipador de calor de CuW, usando



como soldadura AuSn. Posteriormente fueron sometidos a un test *burn-in* durante 180 h a 25°C con potencia óptica constante de 30 W.

La potencia de salida de este tipo de láseres puede llegar hasta 100 W, si bien en los dispositivos estudiados aquí esta potencia estaba en torno a 30-50 W, lo que corresponde a una densidad de potencia de salida del láser de campo cercano de 6-10 MWcm<sup>-2</sup>. De hecho, el área de emisión en estos láseres es mucho mayor que en los dispositivos tipo *ridge*, por lo que la densidad de potencia debería ser más baja. Sin embargo, como la emisión no es uniforme a lo largo del ancho del dispositivo, las densidades de potencia a nivel local pueden alcanzar niveles muy altos.

Para el análisis por CL de estos láseres se corta un emisor individual de la barra láser. La fig. 6.13 muestra la comparación de la imagen pancromática de CL en un emisor sin degradar y otro degradado, donde se observan los 20 canales de inyección. La luminiscencia viene principalmente del QW. Los canales de inyección aparecen más brillantes, los otros contrastes son debidos a inhomogeneidades de la técnica de preparación. En el emisor degradado aparecen numerosos DSDs, localizados principalmente en los canales de inyección de corriente, extendiéndose en algunos casos a los canales divisores, los canales por debajo del dieléctrico<sup>46</sup>. Dependiendo del nivel de degradación de cada emisor, el brillo de los DSDs y la densidad varían y se extienden más o menos dentro de la cavidad. Sin embargo, estos defectos no son tan activos como para modificar los parámetros característicos del láser, tales como la corriente umbral.

Como se verá en los resultados, en algunos de los láseres analizados se han observado zonas defectuosas cerca de la faceta frontal que se extienden hacia el interior de la cavidad (DLDs), extendiéndose hacia los laterales del emisor, fig. 6.14a. Además se detectaron defectos en “V” en la faceta frontal del láser, fig.6.14b, mostrando que la zona más degradada coincide con el defecto en V. En algunos casos aparecen grietas en el recubrimiento del dieléctrico de la faceta después de montar el láser en el sumidero de calor. En estos casos durante los test *burn-in* aparecen defectos en V cerca de las grietas. Tales defectos en V son característicos de la degradación catastrófica<sup>46</sup>.

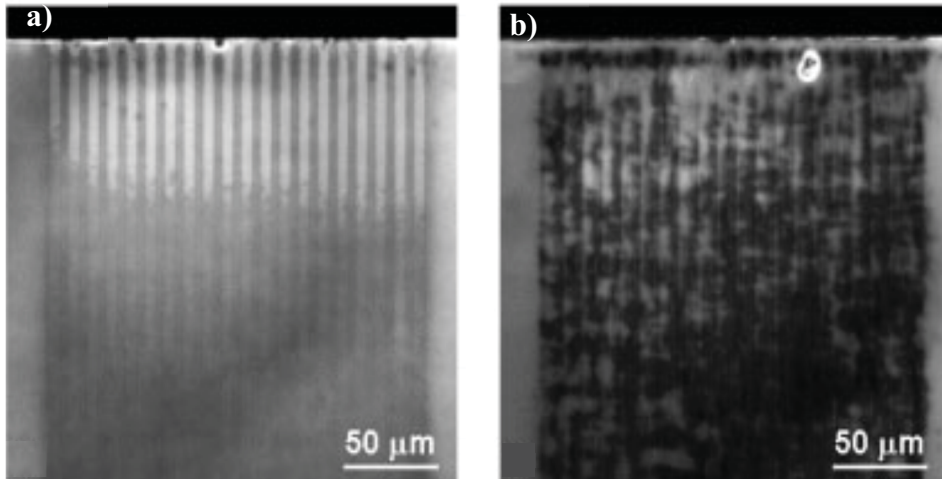


Figura 6.13 Imagen pancromática en vista sobre el plano de crecimiento epitaxial a 80 K de un láser degradado (a) y un láser sin degradar (b). La faceta principal está situada en la parte superior de la imagen. La luminiscencia viene principalmente del QW<sup>46</sup>.

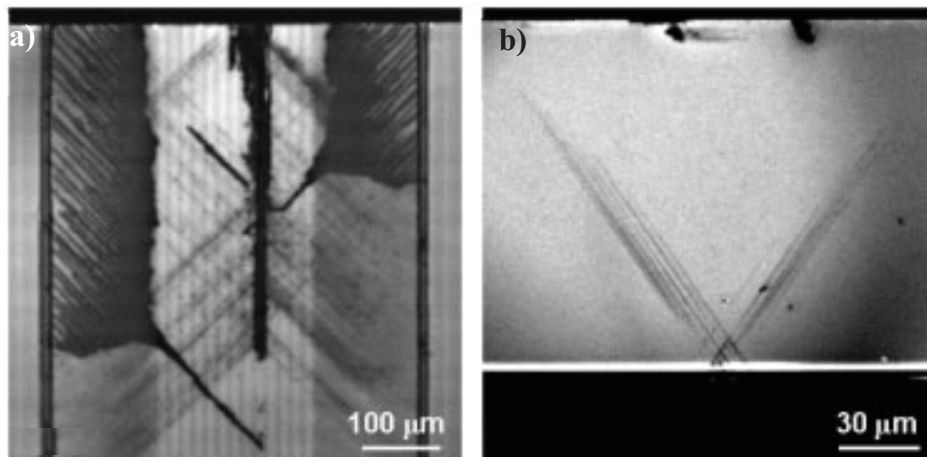


Figura 6.14 a) Imagen pancromática en vista sobre el plano de crecimiento epitaxial a 80 K de un emisor degradado y b) imagen frontal de un defecto en “V” de la faceta frontal del mismo emisor<sup>46</sup>.

## 6.5 Bibliografía

- <sup>1</sup> D.F. Welch, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **6**, 1470 (2000).
- <sup>2</sup> Y. Fujimoto and M. Nakatsuka, Appl. Phys. Lett. **82**, 3325 (2003).
- <sup>3</sup> R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, and R.O. Carlson, Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962).
- <sup>4</sup> M.B. Panish, H.C. Casey, S. Sumski, and P.W. Foy, Appl. Phys. Lett. **22**, 590 (1973).
- <sup>5</sup> J.J. Coleman, Semicond. Sci. Technol. **27**, 090207 (2012).
- <sup>6</sup> J.S. Yu, J.D. Song, Y.T. Lee, and H. Lim, Semicond. Sci. Technol. **18**, 170 (2003).
- <sup>7</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- <sup>8</sup> J.M.U. Herrero, Tesis: *Diseño, fabricación y caracterización de diodos láser basados en pozos cuánticos de InGaAs (N)/GaAs*, 2005.
- <sup>9</sup> A.R. Adamas, Electron. Lett. **22**, 249 (1986).
- <sup>10</sup> E. Yablonovitch and E. Kane, J. Light. Technol. **4**, 504 (1986).
- <sup>11</sup> I. Suemune, L. A. Coldren, M. Yamanishi, Y. Kan, Appl. Phys. Lett. **53**, 1378 (1988).
- <sup>12</sup> K.Y. Lau, S. Xin, W.I. Wang, N. Bar-Chaim, and M. Mittelstein, Appl. Phys. Lett. **55**, 1173 (1989).
- <sup>13</sup> A. Moser, A. Oosenbrug, E.E. Latta, T. Forster, and M. Gasser, Appl. Phys. Lett. **59**, 2642 (1991).
- <sup>14</sup> A Jaltubowicz, Materials Science and Engineering B **44**, 359 (1997).
- <sup>15</sup> A. Ghiti, E.P. O'Reilly, and A. R. Adams, Electron. Lett. **25**, 821 (1989).
- <sup>16</sup> S.C. Jain, M. Willander, and H. Maes, Semicond. Sci. Technol. **11**, 975 (1999).

- <sup>17</sup> C. Kittel, *Introducción a La Física de Estado Sólido* (2003).
- <sup>18</sup> H. Zappe, *Laser Diode Microsystems* (2004).
- <sup>19</sup> D. Kato, *J. Appl. Phys.* **44**, 2756 (1973).
- <sup>20</sup> J. LeClech, D.T. Cassidy, F. Laruelle, M. Bettiati, and J.-P. Landesman, 2011 Conf. Lasers Electro-Optics Eur. 12th Eur. Quantum Electron. Conf. (2011).
- <sup>21</sup> J.W. Tomm and J. Jiménez, *Quantum-Well Laser Array Packaging* (2007).
- <sup>22</sup> M. Hempel, J.W. Tomm, T. Elsaesser, and M. Bettiati, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 191105 (2012).
- <sup>23</sup> A.K. Chin, R.K. Bertaska, M.A. Jaspan, A.M. Flusberg, S.D. Swartz, M.T. Knapczyk, R. Petr, I. Smilanski, and J.H. Jacob, *Proc. of SPIE* **7198**, 71981A (2009).
- <sup>24</sup> S. Kerboeuf, M. Bettiati, J.L. Gentner, C. Belouet, J. Perrière, J. Jimenez, and E. Martin, *J. Electron. Mater.* **28**, 83 (1999).
- <sup>25</sup> C.H. Henry, P.M. Petroff, R. A. Logan, F.R. Merritt, *J. Appl. Phys.* **50**, 3721 (1979).
- <sup>26</sup> K.J. Beernink, P.K. York, J.J. Coleman, R.G. Waters, J. Kim, and C.M. Wayman, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2167 (1989).
- <sup>27</sup> M. Okayasu, M. Fukuda, T. Takeshita, and S. Uehara, *J. Appl. Phys.* **69**, 8346 (1991).
- <sup>28</sup> M.S. Zediker, *Springer Ser. Opt. Sci.* **128**, 5 (2007).
- <sup>29</sup> T. J.W. Ronnie, *Semiconductor Laser Diode Technology and Applications* (2012).
- <sup>30</sup> P. Crump, G. Blume, K. Paschke, R. Staske, A. Pietrzak, U. Zeimer, S. Einfeldt, A. Ginolas, F. Bugge, K. Häusler, P. Ressel, H. Wenzel, and G. Erbert, *Proc. SPIE* **7198**, 719814 (2009).
- <sup>31</sup> M. Fukuda, M. Okayasu, J. Temmyo, J. Nakano, *J. Quantum Electronics*, **30**, 4 (1994).
- <sup>32</sup> D.B. Wittry and D.F. Kyser, *J. Appl. Phys.* **38**, 375 (1967).

- <sup>33</sup> H.S. Djie, T.Me, J. Arokiaraj, P. Thilakan, Jpn. J. Appl. Physics, Lett. **41**, 6 (2002).
- <sup>34</sup> S.N.G. Chu, N. Chand, W.B. Joyce, P. Parayanthal, and D.P. Wilt, Appl. Phys. Lett. **78**, 3166 (2001).
- <sup>35</sup> D.H. Jang, J.K. Lee, and K.H. Park, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4756 (1999)
- <sup>36</sup> U. Menzel, R. Puchert, A. Ba, and A. Lau, Microelectronics Reliability **38**, 821 (1998).
- <sup>37</sup> J.W.Tomm, M. Ziegler, M. Hempel, T. Elsaesser, Laser Photon. Rev. **5**, 422 (2011).
- <sup>38</sup> W. Capinski, H. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, and D. Katzer, Phys. Rev. B **59**, 8105 (1999).
- <sup>39</sup> L.B. Navarro, Tesis: *Modelado, simulación y diseño de diodos laser de alto brillo* (2004).
- <sup>40</sup> M. Sagama, K. Hiramoto, T. Toyonaka, K. Shinoda, and K. Uomi, Electron. Lett. **30**, 17 (1994).
- <sup>41</sup> C.L. Walker, A.C. Bryce, S. Member, J.H. Marsh, Photon Tech. Lett. **14**, 1394 (2002).
- <sup>42</sup> T. Pliska, S. Arlt, R. Bättig, T. Kellner, I. Jung, N. Matuschek, P. Mauron, B. Mayer, S. Mohrdiek, J. Müller, S. Pawlik, H.U. Pfeiffer, B. Schmidt, B. Sverdlov, S. Teodoropol, J. Troger, B. Valk, and C. Harder, Opt. Lasers Eng. **43**, 271 (2005).
- <sup>43</sup> M.A. Bettiati, C. Starck, F. Laruelle, V. Cargemel, P. Pagnod, P. Garabedian, D. Keller, G. Ughetto, J.-C. Bertreux, L. Raymond, G. Gelly, and R.-M. Capella, Proc. SPIE 6104, High-Power Diode Laser Technol. Appl. IV **6104**, 61040F (2006).
- <sup>44</sup> J.-C.B. C. Starck, M. Bettiati, P. Pagnod-Rossiaux, P. Garabédian, F. Laruelle, S. Fromy, G. Beuchet, G. Hallais, B. Girard, J. Van de Castele, A. Rigny, G. Gelly, G. Ughetto, J-P. Fie, Proc. Eur. Conf. Opt. Commun. (2004).
- <sup>45</sup> M. Hempel, J.W. Tomm, M. Ziegler, T. Elsaesser, N. Michel, and M. Krakowski, Appl. Phys. Lett. **97**, 2 (2010).
- <sup>46</sup> M. Pommiès, M. Avella, E. Cánovas, J. Jiménez, M. Oudart, P. Resneau, and J. Nagle, Phys. Status Solidi **202**, 625 (2005).

## 6.6 Resultados

Time-resolved reconstruction of defect creation sequences in diode lasers, M. Hempel, J.W. Tomm, V. Hortelano, N. Michel, J. Jiménez, M. Krakowski, and T. Elsaesser, *Laser and Photonics Reviews* 6, L15 (2012).

Defect signatures in degraded high power laser diodes, V. Hortelano, J. Anaya, J. Souto, J. Jimenez, J. Perinet, F. Laruelle, *Microelectronics Reliability* 53, 1501–1505 (2013).

Degradation signatures of high power laser diodes, J. Anaya, V. Hortelano, J. Souto, A. Martín-Martín, J. Jiménez, *IEEE Xplore Digital Library, Spanish Conference on Electron Devices Symp. Proc.* pp. 309 (2013).

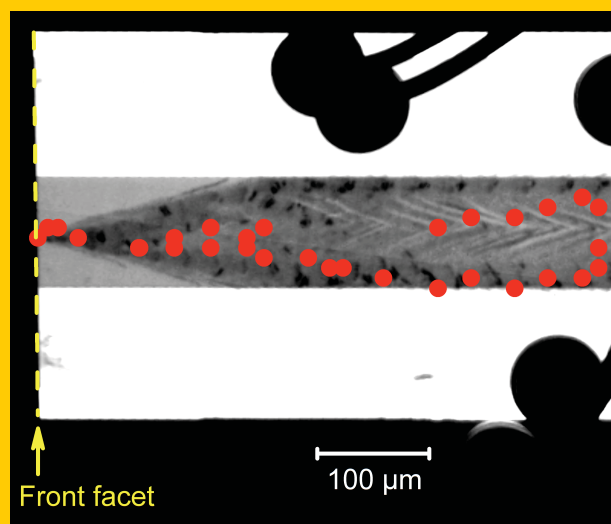
Internal degradation of 980 nm emitting single-spatial-mode lasers during ultrahigh power operation, Jens W. Tomm, Martin Hempel, Thomas Elsaesser, Juan Jimenez, Vanesa Hortelano, Mauro Bettiati, *SPIE Proceedings Vol. 8965* (2014).





**Abstract** The propagation of defect networks in failed 980 nm emitting high-power diode lasers is analyzed. This is accomplished *ex post facto* by electron-beam based techniques applied without device preparation and *in situ* by thermographic microscopy with 1  $\mu$ s time resolution. Moreover, an iterative model is established, which allows for describing both the shape of the observed defect networks as well as the kinetics of their spread. This concerted approach allows the clear assignment of starting points of extended defect systems as well as analysis of their evolution kinetics. Eventually this knowledge may help in making devices more resistive against defect creation and extension.

Top view to the front part of a diode laser. Electron beam induced current (gray scale) and thermocamera data (red circles) reveal defect propagation in a diode laser. While the first was taken *ex post facto*, the thermocamera data are taken *in situ* and illustrate the kinetics of defect growth from the facet. The temporal resolution (the interval between two circles) is one  $\mu$ s.



## Time-resolved reconstruction of defect creation sequences in diode lasers

Martin Hempel<sup>1,\*</sup>, Jens W. Tomm<sup>1</sup>, Vanesa Hortelano<sup>2</sup>, Nicolas Michel<sup>3</sup>, Juan Jiménez<sup>2</sup>, Michel Krakowski<sup>3</sup>, and Thomas Elsaesser<sup>1</sup>

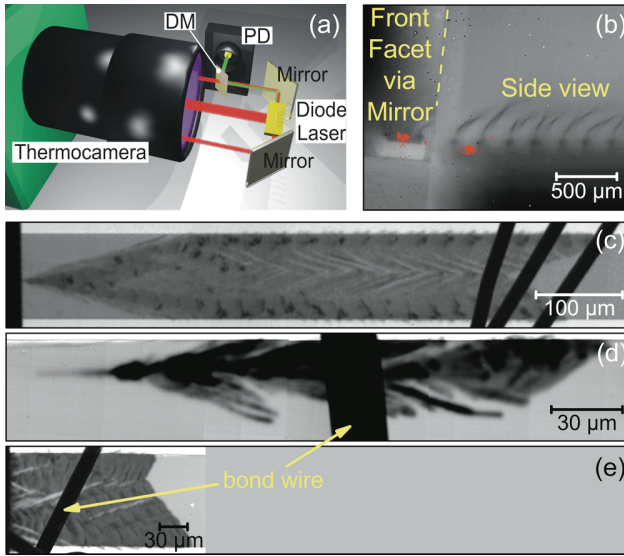
Failure analysis represents an important part of device physics and manufacturing. Electron-beam based techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Beam Induced Current (EBIC) are frequently applied in concert with preparative means in order to reveal the origins of degradation, e. g., in diode lasers [1–9]. Failed devices, however, typically lack key pieces of information, namely the details about the sequence of events of defect formation. In some cases it seems obvious how defect networks have been accumulated. In other cases this is not obvious and also not accessible by any available means. And there are also cases, where the ‘natural’ assignment of a starting point is, as we will show, simply wrong. Thus there is a need for additional information about the kinetics, i. e., the spatio-temporal dynamics of the creation of the defects, to the ‘static’ defect inspection by SEM or EBIC.

In this Letter, we show how thermographic microscopy [10, 11] provides information about the kinetics of the catastrophic optical damage (COD) in diode lasers [12–14]. This allows for revealing the starting point of degradation in the spatial volume. Defect propagation and the resulting creation of defect patterns are modeled, providing direction of further reliability improvements. Moreover, a classification of the COD mechanisms improves physical insight and helps building up overarching models.

Nine devices were incorporated in this study. The GaInAs quantum well (QW) based broad-area diode lasers emit at 975 nm. The devices are from three batches, structural details are given elsewhere [15]. The emitter stripe has a width of 100  $\mu$ m, defined by the contacts and additional etch steps in the top cladding layer, a length of 2 mm and is mounted *p*-up, i. e., the substrate is soldered to the heat-sink. The devices have a standard 3% anti-reflection and a 95% high-reflection coating at the front and rear facets, respectively. In operation the devices are thermoelectrically stabilized to  $(23.0 \pm 0.2)$  °C.

Figure 1a depicts the setup used to provoke and monitor the COD process *in situ*. The diode laser, being directly soldered to a PicoLas LDP-V50-100 V3 current source, is placed between two gold mirrors tilted 45° with respect to the facets. The Thermosensorik CMT384 thermocamera, equipped with a 3.5–6  $\mu$ m band pass filter, which ensures the detection of purely thermal radiation, looks directly on the side of the resonator cavity. The thermal signals of the front and rear facets are directed into the thermocamera microscope objective via the mirrors. The laser radiation emitted from the front facet is separated from the thermal signal by using a 45° tilted dichroic mirror (DM) and is directed to a fast photodiode (PD) ThorLabs DET10A/M (1 ns rise time), which is read out by a fast oscilloscope

<sup>1</sup> Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin, Germany <sup>2</sup> GdS Optronlab, Universidad de Valladolid, Parque Científico, Paseo de Belén, 1, 47011 Valladolid, Spain <sup>3</sup> Alcatel-Thales III-V Lab, Route De Nozay, Marcoussis, 91460, France  
\* Corresponding author: e-mail: [hempel@mbi-berlin.de](mailto:hempel@mbi-berlin.de)



**Figure 1** (online color at: [www.lpr-journal.org](http://www.lpr-journal.org)) (a) Scheme of the thermocamera based setup (DM-dichroic mirror, PD-photodiode). (b) A section of a thermocamera image showing the front facet and the side of the laser cavity. The background (grayscale) is taken with a long integration time of 1 ms, the geometry of the sample appears due to the materials emissivity contrast. Bond-wires can be seen on top of the device. The position of the mirror edge is indicated by a dashed line. The thermal signal measured with 10  $\mu\text{s}$  integration time is overlaid in red. (c–e) EBIC images measured through the top contact: (c) at the front facet (on the left side of sub-figure), (d) inside the cavity ( $\sim 400 \mu\text{m}$  from front facet), and (e) at the rear facet (on the left side of sub-figure). The appearance of bond wires in the foreground is indicated.

(Agilent Infiniium, 2 GHz). The PD is used to detect device degradation by monitoring the optical output power. This setup is used to perform step tests, where we apply single current pulses of 1  $\mu\text{s}$  length, starting with a current of  $I = 2 \text{ A}$ , which is far below the damage threshold for these devices. The time between the applied pulses is in the range of several minutes. Therefore they are completely independent from the thermal point of view. The 1  $\mu\text{s}$  laser pulse is synchronized with and centered in the 10  $\mu\text{s}$  integration window of the thermocamera. In each subsequent pulse the current is increased by 1 A. Details about this experimental strategy, which represents a kind of accelerated aging test, are given in [11]. The tests are stopped when no further laser and/or COD-related thermal emission is detected. Typical data obtained are shown in Fig. 1b.

Notice, that our accelerated aging test incorporates a significant overstress of the devices compared to its regular usage. However, the important question is if we address the same degradation regime in both cases. As demonstrated in [11], the resulting damage pattern of a step test is the same as obtained under cw testing. Moreover, the data presented there indicates both cw tests as step tests are based on thermal heating effects. Nevertheless, in particular devices such an extreme-accelerated life test can favor different defect mechanism. Therefore it is crucial to compare the defect kinetics of different samples from a batch.

Estimates of temperature from thermal images as monitored by us are complicated, because of a number of experimental uncertainties:

- In the applied operation mode, a short integration time is essential. For the used 10  $\mu\text{s}$  integration window our thermocamera has a noise equivalent temperature of  $\sim 40 \text{ K}$ .
- Spatial averaging (hot spot area vs. camera pixel size) increases this value by a factor of about ten.
- Since the observation wavelength exceeds the hot spot area size by a factor of 5 diffraction matters.
- The actual thermal transient during the integration time is not known in detail. Thus assumptions must be made, as described in [12].
- Since the hot spot is located inside the cavity, one has to incorporate a cavity-enhancement of the thermal signal, as described in [16].
- Especially for the data obtained from the side, the focal depth (cf. [15]) has to be taken into account.
- The emissivity of the emitting volume is unknown and a calibration cannot be done, because this would require an exclusive heating of the later observed volume to a controlled temperature.
- Light propagation effects make the determination of a temperature difficult, see [17].

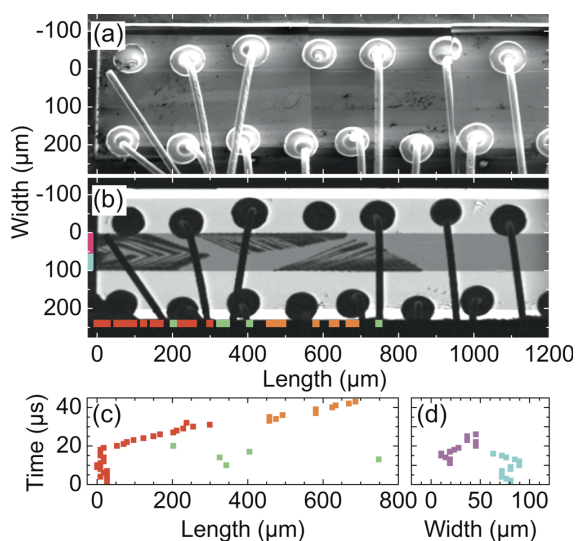
A publication including an estimate of the hot spot temperature from thermocamera data is [18]. There temperatures around the melting point of GaAs ( $\sim 1240 \text{ }^\circ\text{C}$ ) are reported. In the present report however, the thermocamera is used as a tool to detect the COD and its location only, because it is known that high temperatures are involved. A determination of the hot spot temperature itself would call for an additional study and is beyond the scope of this work.

The time in which the thermal diffusion takes place is  $\sim 5 \mu\text{s}$ , because the 1  $\mu\text{s}$  pulse is centered in the 10  $\mu\text{s}$  integration window of the thermocamera. However, there is a strong interplay of thermal diffusion in the material and propagation of the thermal radiation through the material as mentioned above. The on-going development of the damage during the 5  $\mu\text{s}$  effective integration time has indeed an impact on the thermal image. However, as shown in [11], the usage of the center of gravity of the extended thermal signal is a convenient way to analyze the spatio-temporal evolution of defects.

After COD events were monitored following the described strategy, the resulting structural defects were investigated by EBIC. The EBIC measurements were carried out in a field emission scanning electron microscope (FESEM-Carl Zeiss LEO 1530), with a typical e-beam acceleration voltage of 30 kV, and the EBIC signal is collected with a low noise current amplifier (FEMTO Messtechnik GmbH model DLPCA-200). The *p*-up mounting of the samples and a thin top-contact metallization of  $\sim 400 \text{ nm}$  allows the electron-beam to well penetrate across the metallization and the laser structure and allows a sufficient electron hole generation to image the defective region. The spatial resolution in the QW plane, which is expected to become poor under such experimental conditions, is analyzed with the help of the free software CASINO [19] (Version 2.4.8) and estimated to be 1.3  $\mu\text{m}$  (width of Gaussian fit to distribution of deposited

energy in QW plane). Figure 1c–e show typical results of EBIC measurements in the case of c COD starting at a single location at the front facet, d COD with an internal starting point, and e rear facet COD. Defect networks within the QW plane are well resolved.

The following discussion is focused on one device representing a typical result with rather complex defect pattern. After the first COD event occurred at  $\sim 5$  A, 42 additional pulses, each  $1 \mu\text{s}$  long and sequentially stepped up by 1 A, were applied to it, resulting in  $\sim 43 \mu\text{s}$  time available to damage growth. This example has been chosen, because it makes clear how important the knowledge about the sequence of events in the degradation pattern generation is. Figure 2a shows a SEM top-view image of the diode laser chip. The two rows of bond-wires are clearly visible; the emitter stripe is located in between them. The surface of the chip on top of the active region has absolutely no features. Figure 2b gives the result from EBIC scans of this device. The emitter stripe can be seen clearly as dark gray rectangle. The areas next to the emitter stripe are light gray<sup>1</sup>. Inside the active device the defect pattern appears as a black structure (reduced EBIC signal). The defect sites act as recombination centers reducing in this way the steady-state non-equilibrium carrier



**Figure 2** (online color at: [www.lpr-journal.org](http://www.lpr-journal.org)) (a) SEM image of the top contact (p-side) of the diode laser. Notice that the damage at the first and fourth bond wire from the left in the top row occurred after the step test was finished right before SEM and EBIC analysis were done. (b) EBIC image of the same image section. The rear facet is on the left side of the image. The colored rectangles indicate the positions of the center of gravity ('hot spots') summarized for all consecutive pulses as seen from the rear side in case of magenta and cyan and from the side for red, orange, and green. (c,d) Temporal evolution of the hot spot motion. The same color scheme is used as in (b) and also the same notation for width and length.

<sup>1</sup> It might be surprising that the structure beside the emitter stripe appears in a lighter color. But here, the distance from the top surface to the pn-junction is reduced with respect to the emitter stripe due to the etch step leading to an increased EBIC current.

concentration, and reduces therefore creation of an EBIC signal in the *pn*-junction potential gradient. The defect network discussed here is located at the rear facet. The question of whether COD starts at front, rear or both facets depends strongly on the material system and coating technology, as discussed in [15]. During each step of the single-pulse test the device is monitored by the thermocamera from two sides simultaneously. The summary of all hot spots obtained during the 43 pulses are shown as lines of colored squares in Fig. 2b. Those shown in the bottom line come from side view observation, while those at the left side are detected from the rear facet, different colors point to different regions of increased temperature. The same color scheme is used in Figs. 2c and d where the temporal evolution of the hot spots along the particular direction of observation is shown, so the lines of rectangles in Fig. 2b represent the projection of the data in c and d onto their abscissa. Figure 2c contains the temporal evolution of the thermal signal obtained from the side. In case of the signal seen at the rear facet a first COD site occurs at  $\sim 80 \mu\text{m}$  doing a zig-zag motion with a slight tendency to the middle of the active region at the end, while a second COD site appears at around  $10 \mu\text{s}$  at  $\sim 20 \mu\text{m}$ . The latter one shows also a motion towards the emitter center. At  $\sim 28 \mu\text{s}$  the entire width of the stripe is affected by COD; see also Fig. 2b.

The comparison of the thermal *in situ* signal, Figs. 2c,d, and the defect pattern obtained by EBIC in Fig. 2b shows remarkable agreement and provides the sequence of pattern creation. The depth, with respect to the resonator axis, and also the structure of the internal damage pattern, seen in the EBIC image are well reproduced by the measured hot spots, while taking the observation volume of the thermocamera into account. This means that the *in situ* thermography gives us a sufficient data base to determine the structure of the internal damage and additionally its kinetics. The latter is of importance, in particular if the defect propagation direction is not intuitive: In Fig. 2b, e. g., without information on the kinetics, one could have assumed that the left defect has started at the single point in the cavity (at  $\sim 300 \mu\text{m}$ ) and finalizes at the facet (right to left), however, Figs. 2c,d, prove the opposite to be right.

In order to understand the formation of the complex defect pattern seen in EBIC, Fig. 2b, we use a numerical model which is an extension of the steady-state analysis presented in [11]. The model is based on the iterative filling of an initially empty 2-dimensional macroscopic grid with fixed dimensions, representing a region of the QW near one of the facets, with damage. The third dimension (growth direction) is essential for the heat transport and incorporated into a parameter of the model.

The basic ideas of this phenomenological approach are:

- The energy source for the damage process is the laser light field. It collects energy by stimulated emission in the cavity and transports it towards the facets. In this way, in a region close to the facets, the energy input can be seen as *unidirectional*.
- The ratio of absorbed to transmitted energy for one grid cell depends on the present damage level. Up to a certain level *DL* the material is fully transparent, as desirable for

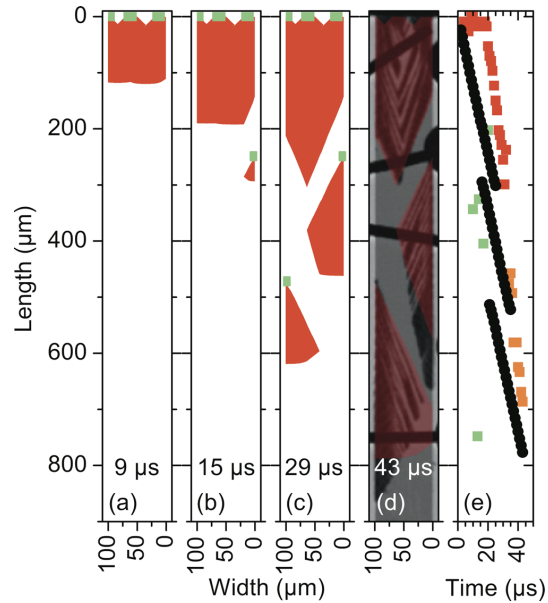


a waveguide, above this the absorption increases linearly up to full absorption at a damage level denoted as  $CD$ .

- Absorbed energy is converted into damage of the grid cell. This directly equates absorbed and deposited energy with the damage caused by them. The part of energy not absorbed passes the cell and can be absorbed in the following cells along the column according to their degree of damage. The energy not absorbed on the way passing all cells in a column reaches the facet, this energy represents the laser light output.
- After the damage level  $CD$  has been reached at a location, a percentage  $\xi$  of the damage in the grid cell is distributed *isotropically*, in contrast to the unidirectional energy input by the laser field, to the surrounding material/grid cells. This represents the thermal ‘runaway effect’ [14] and an energy re-distribution via thermal energy.
- A completely, i. e., above  $CD$  level, damaged location prevents light from passing along the laser axis, this leads to shadowing effects and can result in undamaged areas surrounded by damaged ones.
- The number of iterations is identified with the time of propagation.
- A minimal energy  $E_{\min}$  is available in each column, as result of spontaneous emission.

The energy available in total is scaled according to the undamaged resonator width, as described in [11]. In presence of a defect with wide lateral spread it is additionally necessary, and from a physical point of view reasonable, to add a small constant energy term  $E_{\min}$ , representing the amplified spontaneous emission from the undamaged active material. If this term would be neglected the damage growth stops when the defect pattern covers the entire width of the active stripe which is not what we see in real devices.

The assumption of the position of initial damage sites gives the possibility to model specific damage patterns. Here the term ‘initial damage site’ means a cell that has an absorption, averaged over all atoms in this cell, above the  $DL$  level. While we have already demonstrated this for the static case, i. e. the comparison of the fully expressed defect state with the model, it is now possible to reconstruct the defect dynamics for the first time. In order to model the damage visible in Fig. 2b we identify  $1 \mu\text{s}$  with 20594 iterations. The optical energy available in the model equals 10 *energy units* per  $\mu\text{m}$ , which corresponds to  $\sim 150 \text{ mW}/\mu\text{m}$  optical power for the device under investigation. The value for  $E_{\min}$  is set to 1 energy unit per  $\mu\text{m}$ . Other input parameters for the model are chosen, also in accordance with [11], to be:  $\xi = 85\%$ , 10 pixels in the grid represent  $1 \mu\text{m}$  in the QW, a cell is fully transparent up to a damage level of 10% of  $CD$  value which is set to  $CD = 10$  energy units. The simulation result is shown in Fig. 3. The locations of initial damage sites which are the starting locations of damage growth are indicated in Fig. 3a–c as green squares. Furthermore, the time delays between the appearance of these starting points in the simulation grid are given in the figure caption. While Figs. 3a–c give the modeled damage for different times, Fig. 3d shows a comparison between the final damage detected by EBIC and the final model result. The shape of the damage is reproduced very well. The remaining small differences can be



**Figure 3** (online color at: [www.lpr-journal.org](http://www.lpr-journal.org)) (a–d) Simulation results of the defect pattern for different times after COD initiation (a:  $9 \mu\text{s}$ ; b:  $15 \mu\text{s}$ ; c:  $29 \mu\text{s}$ ; d:  $43 \mu\text{s}$ , as indicated). Points of initial defects are marked by green rectangles in (a–c). The damage at zero length, i. e. the rear facet, have zero time delay, while  $14 \mu\text{s}$  at  $\sim 250 \mu\text{m}$  and  $22 \mu\text{s}$  at  $\sim 470 \mu\text{m}$  are applied. Sub-figure (d) shows an overlay of the simulation results for the complete degradation time (red, semi-transparent) with the EBIC map (gray scale) of the real damage after the same time. (e) Comparison of the measured thermocamera signal (same color scheme as in Fig. 2b) with simulated one (black dots).

assigned to the simple nature of the model and, in particular, to not taking into account small material inhomogeneities which are always present in real diode lasers and can change the defect spread a little. However, it is proven by many realizations that the chosen set of parameters has a rather small influence on the results, as long as the parameters are in a realistic range for the particular device. This shows the robustness of the main ideas - unidirectional energy feeding, isotropic thermal defect distribution and shadowing - of the model. The major differences between the results obtained in several simulation runs with varied parameters arise from the positions of the pre-damaged cells and the time they occur. This strong dependence of the result on the starting points is what enables the model to reconstruct the initial damage sites with just the completely expressed damage pattern as input.

In situ defect maps have been taken from the model each  $\mu\text{s}$  as shown in Figs. 3a–d. In this way it is possible to get a simulated thermal signal of the growing damage pattern. Under the assumption that the defect spread is governed by thermal energy transfer, it is the damage that is added to the defect pattern during  $1 \mu\text{s}$  in the range of the focus depth of the camera. The result of this analysis can now be compared with the real thermocamera *in situ* measurement, as shown in Fig. 3e. The modeled data reproduce the existence of three moving hot spots (indicated by the three

different colors of the measured data) very well. The main deviation between the two data sets can be found close to the facet (length = 0). Here the real defect formation is slower than the simulated one. This indicates a rather lateral defect spread along the facet during the first  $\sim 20 \mu\text{s}$  which can be also seen as the zig-zag motion in Fig. 2d. The existing differences between the simulation and measured data could be reduced by adjusting the level of damage in the initial cells and by using a slightly non-linear conversion curve between absorbed energy and damage. This would make the model more complex while giving the same main results, as we have seen by testing modifications of the model. However, the good agreement of the two data sets assures the usage of the model in dynamic reconstructions.

The modeling confirms that the complex damage structure seen in Fig. 2b is simply a result of shadowing the unidirectional energy flow by a damage site that is located further away from the facet. With this knowledge we can identify the starting points of COD representing the bottlenecks of this particular device structure. As one can see in Fig. 3a damage sites at the rear facet that cover a significant part of the active region model the defect evolution reasonably well. This means that the degradation took place at the rear facet at an early stage. Furthermore, two more damage starting points which are delayed with respect to the one near the facet [actual times are  $14 \mu\text{s}$  at  $\sim 250 \mu\text{m}$  corresponding to  $\sim 18 \text{ A}$  current and  $22 \mu\text{s}$  at  $\sim 470 \mu\text{m}$  at  $\sim 26 \text{ A}$ , see Fig. 3c] have to be incorporated. These are located at the edge of the emitter stripe and are most likely related to the etch step. However, this is just an example showing the possibility of reconstruction of the real damage and its kinetics with the presented model. This analysis is also applied successfully to other samples where the same set of data is available and always gives results comparable to those shown above.

In conclusion, we verified that *in situ* thermography is able to monitor the spatio-temporal defect dynamics leading to the results obtained *ex post facto* with EBIC, without any additional preparation of the diode laser under investigation. Moreover, we present a novel model that successfully explains complex damage structures. A comparison between *in situ* thermocamera data and time-calibrated data from the iterative model confirmed also the ability to re-produce the defect kinetics. Eventually, the starting points of the defect can be uncovered and therefore the weak points of the laser architectures under investigation.

**Acknowledgements.** The authors thank Monika Tischer for expert technical assistance, Michel Calligaro, Yannick Robert, Eric Vinet, Michel Lecomte, Laurent Teisseire, and Olivier Parillaud for laser structure growth and processing. Funding by the European Commission within the project WWW.BRIGHTER.EU under Contract No. IST-2005-035266, the funding of Juan Jiménez by Spanish Government (MAT-2010-20441-C02), and the granting of Vanesa Hortelano by the European Social Fund (ESF) are thankfully acknowledged.

**Received:** 14 June 2012,

**Revised:** 10 August 2012; 28 August 2012,

**Accepted:** 14 September 2012

**Published online:** 2 October 2012

**Key words:** High power broad area diode lasers, defect networks, catastrophic optical damage, thermography, EBIC, time-resolved defect creation.

## References

- [1] R. G. Waters, Prog. Quant. Electron. **15**, 153–174 (1991).
- [2] Y. Sin, N. Presser, B. Foran, N. Ives, and S. C. Moss, SPIE Proc. **7198**, 719818 (2009).
- [3] S. L. Yellen, R. G. Waters, A. H. Shepard, J. A. Baumann, and R. J. Dalby, IEEE Photonics Technol. Lett. **4**, 829–831 (1992).
- [4] S. L. Yellen, A. H. Shepard, R. J. Dalby, J. A. Baumann, H. B. Serreze, T. S. Guido, R. Soltz, K. J. Bystrom, C. M. Harding, and R. G. Waters, IEEE J. Quant. Electron. **29**, 2058–2067 (1993).
- [5] Y. Sin, N. Ives, S. LaLumondiere, N. Presser, and S. C. Moss, SPIE Proc. **7918**, 791803-1–12 (2011).
- [6] M. Vanzi, G. Salmini, and R. De Palo, Microelectron. Reliab. **40**, 1753–1757 (2000).
- [7] A. Bonfiglio, M. B. Casu, M. Vanzi, R. De Palo, F. Magistrali, and G. Salmini, Microelectron. Reliab. **38**, 1215–1220 (1998).
- [8] M. Vanzi, A. Bonfiglio, F. Magistrali, and G. Salmini, Micron **31**, 259–267 (2000).
- [9] A. Bonfiglio, M. B. Casu, M. Vanzi, F. Magistrali, M. Maini, and G. Salmini, Proceedings of the 36th Annual Reliability Physics Symposium, Reno, Nevada, 1998 (IEEE International, Piscataway, 1998), pp. 113–118.
- [10] M. Hempel, M. Ziegler, J. W. Tomm, T. Elsaesser, N. Michel, and M. Krakowski, Appl. Phys. Lett. **96**, 251105 (2010).
- [11] M. Hempel, F. LaMattina, J. W. Tomm, U. Zeimer, R. Broennimann, and T. Elsaesser, Semicond. Sci. Technol. **26**, 075020 (2011).
- [12] J. W. Tomm, M. Ziegler, M. Hempel, and T. Elsaesser, Laser Photonics Rev. **5**, 422–441 (2011).
- [13] P. G. Eliseev, J. Luminesc. **7**, 338–356 (1973).
- [14] C. H. Henry, P. M. Petroff, R. A. Logan, and F. R. Merritt, J. Appl. Phys. **50**, 3721–3732 (1979).
- [15] M. Hempel, J. W. Tomm, M. Ziegler, T. Elsaesser, N. Michel, and M. Krakowski, Appl. Phys. Lett. **97**, 231101 (2010).
- [16] M. Ziegler, J. W. Tomm, T. Elsaesser, C. Monte, J. Hollandt, H. Kissel, and J. Biesenbach, J. Appl. Phys. **103**, 104508-1–11 (2008).
- [17] J. LeClech, M. Ziegler, J. Mukherjee, J. W. Tomm, T. Elsaesser, J. P. Landesman, B. Corbett, J. G. McInerney, J. P. Reithmaier, S. Deubert, A. Forchel, W. Nakwaski, and R. P. Sarzala, J. Appl. Phys. **105**, 014502-1–6 (2009).
- [18] M. Ziegler, M. Hempel, H. E. Larsen, J. W. Tomm, P. E. Andersen, S. Clausen, S. N. Elliott, and T. Elsaesser, Appl. Phys. Lett. **97**, 021110 (2010).
- [19] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, Scanning **29**, 92–101 (2007).

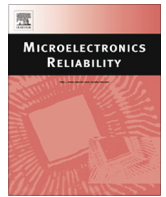






Contents lists available at ScienceDirect

## Microelectronics Reliability

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/microrel](http://www.elsevier.com/locate/microrel)

## Defect signatures in degraded high power laser diodes

V. Hortelano<sup>a</sup>, J. Anaya<sup>a</sup>, J. Souto<sup>a</sup>, J. Jiménez<sup>a,\*</sup>, J. Perinet<sup>b</sup>, F. Laruelle<sup>b</sup><sup>a</sup>GdS Optronlab, Ed. i+d, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 1, 47011 Valladolid, Spain<sup>b</sup>3S photonics, Route de Villejust, F-91625 Nozay, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 24 May 2013

Received in revised form 5 July 2013

Accepted 16 July 2013

## ABSTRACT

Degradation of high power laser diodes is related to defect formation in the active parts of the laser. Extended defects can develop both at the facets, and inside the cavity. Their characterization is necessary for understanding the mechanisms driving the degradation. Cathodoluminescence is very useful for studying defects in degraded lasers. The main degradation mechanisms are discussed, supported by a thermomechanical model.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Improving the reliability of high power laser diodes is a crucial issue for enlarging the optical power and the field of applications of those devices. The understanding of the mechanisms driving the degradation of high power laser diodes is necessary to increase their power and lifetime [1–3]. It requires of the investigation of the main defects generated during the laser operation, and the set-up of models describing the degradation process. Therefore, the identification of the defect signatures in the degraded devices is crucial to establish reliable degradation scenarios. Electron beam excited techniques, e.g. cathodoluminescence (CL), and electron beam induced current (EBIC), are unique tools suitable to identify the main defects generated by the device degradation process. First, the defect signatures of the degradation have to be observed in order to establish a comprehensive degradation scenario; therefore, a defect characterization of the degraded devices is necessary prior to establish degradation hypothesis in order to build up a physical model providing the main clues of the laser degradation [4].

We present herein a spectrally resolved CL study of the defects generated during either rapid or catastrophic degradation in different types of high power laser diodes, e.g. AlGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs quantum well (QW) based laser diodes. In view of the nature of the revealed defects, a thermomechanical model accounting for the laser degradation is proposed.

## 2. Failure modes

The failure of lasers can be classified in three different modes, gradual, rapid and catastrophic [5]. The defect signature of each

degradation mode differs from each other. The gradual degradation deals with the formation of point defects, which slightly, but progressively, degrade the laser parameters over long periods of operation. Rapid and catastrophic degradations are characterized by the formation of extended defects, with similar signature, but taking place in different time scales. Rapid degradation corresponds to the infant mortality, which can be easily screened by burn-in tests; while, catastrophic degradation corresponds to a sudden loss of operation after normal life service. The defect signatures of both processes are similar, in the sense that the defects observed once the laser is degraded present similar features. However, the optical power vs aging time plots of the two degradation modes are very different, suggesting very different degradation dynamics, and different raw sources for such defects. In particular, the CL images of the degraded devices reveal the presence of regions with low, or fully quenched, radiative recombination activity, which are associated with the presence of extended defects in the active layers of the laser structure, in both the facets and the inner cavity [6]. How these extended defects are generated and propagate during the laser operation is the key question to understand the mechanisms behind the laser degradation. One can argue that extended defects were already present in the devices exhibiting the infant mortality, and they grow during laser operation, while the generation and propagation of defects occurs in the course of operation in the lasers that degrade catastrophically.

## 3. Laser structures and experimental set up

Different high power edge emitter lasers were studied: on one side, broad area emitter QW AlGaAs/GaAs graded-index separate-confinement-heterostructures emitting at 808 nm laser bars with output powers up to a few tens of watts, and on the other side single ridge waveguide InGaAs/AlGaAs QW pump lasers (980 nm). The broad area lasers are the so-called cm bars, where the emitters

\* Corresponding author. Tel.: +34 983423191; fax: +34 983184956.

E-mail address: jimenez@fmc.uva.es (J. Jiménez).

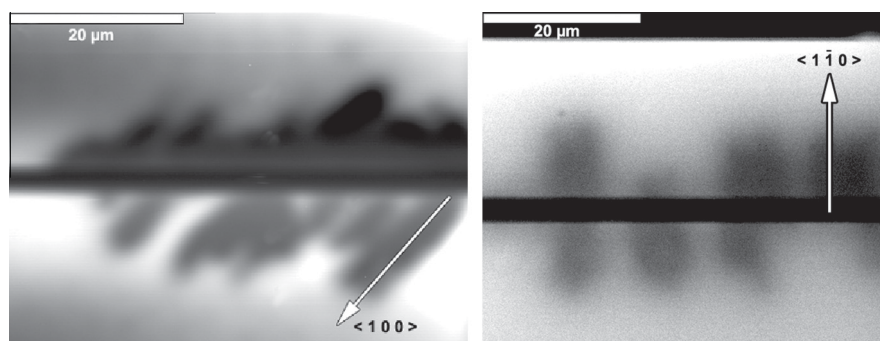


Fig. 1. Panchromatic CL images showing  $\langle 100 \rangle$  (left) and  $\langle 1-10 \rangle$  (right) DLDs in an InGaAs/AlGaAs single mode laser.

are separated by optically and electrically isolated injection channels, with a period between emitters of  $400 \mu\text{m}$ . The bars are  $130 \mu\text{m}$  thick,  $1 \text{ cm}$  wide, and the cavity length is  $1200 \mu\text{m}$ . The active part of each single emitter has a width of  $200 \mu\text{m}$  and is divided into 20 injection channels separated by dielectric stripes with a period of  $10 \mu\text{m}$ . The laser bars are soldered p-side down on a CuW heat sink using AuSn as a solder. The InGaAs QW in the single mode lasers was strained. The optical power in the broad area lasers can scale up to  $100 \text{ W}$ , in the devices studied herein, this power was  $\approx 30\text{--}50 \text{ W}$  which corresponds to a near field laser output power density of  $\approx 6\text{--}10 \text{ MW cm}^{-2}$  while the optical power in the single mode lasers was about  $0.5\text{--}0.8 \text{ W}$ , which corresponds to a near field optical power density of  $\approx 50 \text{ MW cm}^{-2}$ . Therefore, the power density is almost one order of magnitude higher in the single mode lasers, which have waveguide widths of a few micrometers, as compared to the mms emitter front of the broad area multimitter lasers. The lasers underwent aging processes carried out under the typical parameters used for these tests with this kind of lasers.

The CL measurements were done with a Gatan monoCL2 system attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM) (LEO 1530). The CL detection was done in single channel mode for the acquisition of the panchromatic CL images, with either a photomultiplier (PM) up to  $900 \text{ nm}$ , or an InGaAs photodiode for wavelengths longer than  $800 \text{ nm}$  reaching an upper wavelength limit of  $1800 \text{ nm}$ . For the spectrum analysis, a Peltier cooled Si CCD camera ( $200\text{--}1100 \text{ nm}$  spectral range) was used. The laser structures were planarised removing the metal overlayers, in order to have access to the laser cavity with the e-beam. The penetration depth of the e-beam depends on the acceleration voltage of the electrons; therefore, by using  $20\text{--}25 \text{ kV}$  electrons the full laser structure can be studied, which permits to localize the damage inside the multi-layer laser structure. Typical acceleration voltages of our measurements range from  $5$  to  $25 \text{ kV}$ . The measurements were done at  $80 \text{ K}$  in order to improve the signal to noise ratio.

Thermomechanical simulations were carried out by finite element methods (fem) using commercial software COMSOL.

#### 4. Defect signatures of laser degradation

The rapid and catastrophic degradation modes of the laser diodes are associated with the presence of extended defects in the active parts of the lasers with null or very low radiative recombination efficiency. The extended defects arise from the generation and propagation of dislocations during the laser operation. The dislocations can be already present in the active region of the laser, which is generally associated with the rapid degradation, or they can be generated during the laser operation; which is the cause of the catastrophic degradation. Once the device has been degraded the panchromatic CL images reveal regions with dark

contrast, associated with the defects generated during the laser degradation process.

Normally the areas with dark CL contrast adopt the form of dark lines, dark line defects (DLDs), or dark spots, dark spot defects (DSDs) [7,8]. The DLDs appear oriented along crystallographic directions, either parallel or perpendicular to the cavity ( $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 1-10 \rangle$ ), or forming  $45^\circ$  with the cavity ( $\langle 100 \rangle$ ) (see Fig. 1). These DLDs are constituted by networks of dislocations, which propagate during the laser operation. When one observes the front facet, one can appreciate dark contrasted zones in the QW emission, which are associated with defects in the facet. For broad area emitters the facet defects are distributed over the front facet, with regions of different dark/bright CL contrast, which correspond to different stages of degradation (see Fig. 2). Contrarily to a single mode laser where a facet defect avoids further laser emission, a broad area emitter laser can still lase when local facet defects are formed.

When the QW is fully dark one can infer that it was destroyed; generally, fully dark QW areas can be associated with melting and subsequent recrystallization, which points to very high local temperatures attained during the laser operation; the DLDs associated with melting are usually aligned along the cavity, because the propagation of the melting front is driven by the optical load. Note that the temperature necessary for starting the degradation, is significantly low, about  $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  [9–11]. The progression of the DLDs along the cavity is driven by light self absorption, which ends by the thermal run away, in which melting of the QW is achieved. The DLDs extending out of the laser waveguide, oriented either along  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 1-10 \rangle$  crystal directions, see Fig. 1, are driven by stress, since they propagate out of the optically loaded region. The propagation follows different mechanisms for the two types

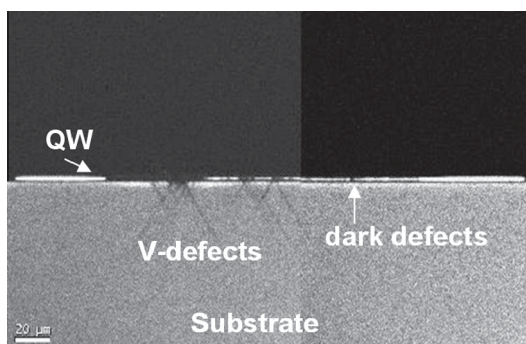


Fig. 2. Panchromatic CL image of the front facet of an AlGaAs/GaAs broad emitter laser. One observes several defects in the QW emission. Some of the defects present the associate dark lines constituting the V-defects, which enter deeply into the substrate; while other QW dark contrasted defects do not have associated V-defects.

of DLDs;  $\langle 1-10 \rangle$  DLDs propagation is driven by a gliding mechanism, which does not involve point defects, while the  $\langle 100 \rangle$  DLDs propagation is driven by a climb mechanism, which involves point defects [12].

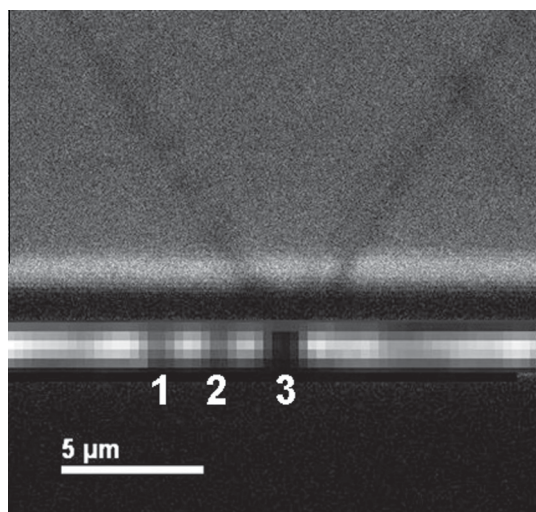
A peculiar case among the defects propagating without the influence of the optical load is the so-called V defect observed in the front facet of laser bars, (see Fig. 2), [11]; some defects appear as dark spots in the QW, but some of them show two arms propagating from the QW defect into the substrate, forming an angle of  $54^\circ$  with the  $\langle 100 \rangle$  epitaxial plane, which means that they follow the intersection of  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  crystal planes. These defects (so-called V-defects) are often observed once the catastrophic degradation of these devices occurs [13]. They can cross the full laser structure from the p-side to the back n contact. Interestingly, the V defects are only associated with front facet defects which generate  $\langle 110 \rangle$  DLDs propagating along the cavity, while the other dark defects observed in the front facet, with dark contrast in the CL images, but still emitting, do not have associated  $\langle 110 \rangle$  DLDs. The DLDs propagating along the cavity from a facet defect are zones heavily damaged, as a consequence of melting and recrystallization of the active zone of the laser. This morphology suggests the existence of local areas of the facet reaching very high temperatures. The local overheating results in thermal stresses [10,12], which combined with the bonding induced stress can expand the stress field, which can drive the macroscopic dislocation motion along the  $\langle 111 \rangle$  gliding plane; once the defect grows in size, the optical absorption is enhanced with the concomitant increase of the local temperature, which enlarges the stress field around it. Note that one can even observe surface steps at the branches of the largest V-defects. This scenario is supported by the results shown in Fig. 3; in this CL image of the facet one observes three defect zones in the QW, one of them has an associated V defect, while the two other have not developed associated V defects.

The QW in the V defect was fully dark, in the sense that it did not emit any CL. This corresponds to a region without radiative recombination activity, because of the very high disorder. Meanwhile, the other dark CL contrasted defects present still CL emission, weak but not negligible. Certainly, these defects are in an early stage of degradation with respect to the facet defects with V arms; therefore, one can expect that further laser operation

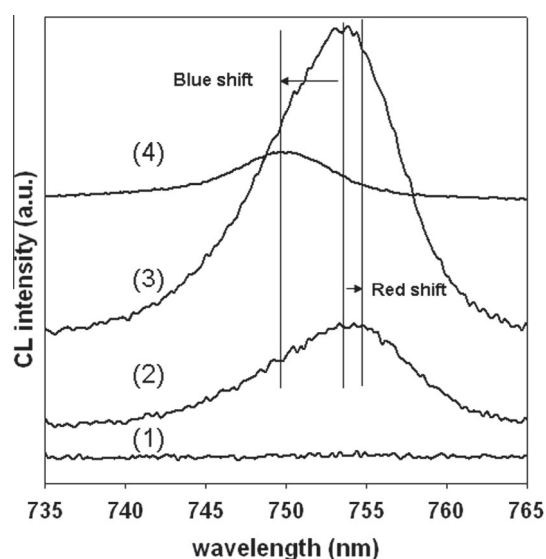
would end by facet melting at those defects and the subsequent formation of V defects. In other words, the facet defects still emitting have not yet reached the size and the amount of laser light self absorption necessary for locally increasing the temperature up to the threshold necessary to induce the extended thermal stress field responsible for the dislocation gliding along the  $\langle 111 \rangle$  planes. Note that in the very early stage of dislocation generation, which triggers the degradation, the effect is very local, as compared to the stage of dislocation propagation, for which one needs much higher temperature in the active region in order to broaden the stress field far away from the waveguide. When the local temperature approaches melting and the size of the high temperature region increases one can expect to reach the thermal stress necessary for driving the dislocation gliding along the  $\langle 111 \rangle$  crystal planes. When melting is close to be reached, one can expect that the thermal stress field extend far away from the waveguide allowing for the dislocation motion in spite of the absence of optical load in the region along which the dislocation propagates. It is interesting to note that the V defects are only observed in laser bars, which points to a non-negligible additive contribution of the bonding stress [10].

Spectrally resolved CL permits to get information about the physical mechanisms of degradation in stages previous to the catastrophic degradation of the laser diode. The CL spectra can be acquired in regions degraded but still emitting. The QW CL emission band can be monitored in the degraded zones. In particular several spectra acquired in the front facet of AlGaAs/GaAs laser facets are shown in Fig. 4.

One observes fully quenched QW emission in the facet defects associated with V defects (sp#1), which accounts for local melting and recrystallization; however, in the defects without associated V defect the CL spectrum is only partially quenched and slightly shifted to the red (sp#2). The undamaged spectrum taken as a control reference is also added (sp#3). The slight red shift of the QW emission is probably due to the formation of dislocations resulting in local stress relaxation, or cation segregation [15]. It is worth-noting to comment about other mechanisms, as the QW intermixing, in which case one should expect a blue shift of the QW emission [16]. This is very infrequent, only in severely degraded areas one can observe such an effect, see spectrum #4 in Fig. 4, which was taken very close to a V defect. One can argue that



**Fig. 3.** Panchromatic CL image of the front facet of a broad emitter AlGaAs/GaAs laser, showing the V defect branches extending across the laser structure, including the substrate, it can fully cross the substrate. Superposed is a high resolution spectrum image of the QW; defects #1 and #2 in the QW have not associated V defect, while the V defect starts from defect #3.



**Fig. 4.** Several CL spectra obtained in the front facet of degraded AlGaAs/GaAs laser, showing different spectral signatures depending on the stage of degradation (see the text).



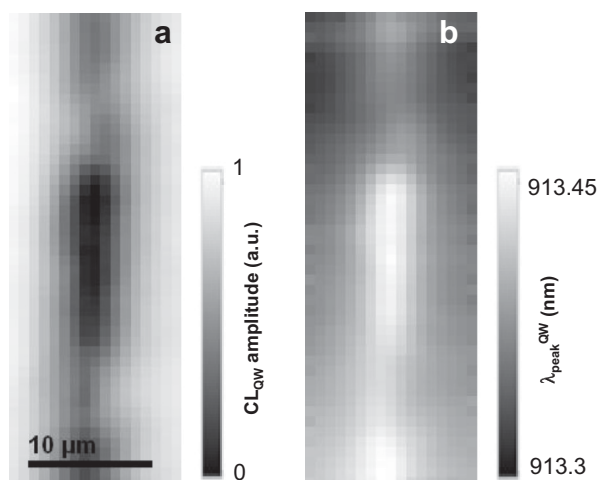


Fig. 5. Spectrum images of the amplitude of the QW CL emission (a) and QW peak wavelength (b) in an InGaAs/AlGaAs single mode laser.

intermixing is a final product of advanced degradation, but it is not a cause of the degradation itself, which seems to be more a thermomechanical problem than a point defect problem [10,14], even if point defects might play a relevant role as the root source of the degradation, since local regions with non-radiative recombination appear necessary to start the process. It is interesting to note that the same spectral behaviour is observed in InGaAs/AlGaAs lasers. A spectrum image of a damaged cavity acquired in top view is shown in Fig. 5. Both, the QW emission amplitude image (see Fig. 5a), and the QW emission peak wavelength (see Fig. 5b), are shown. These images are correlated, in the sense that the dark pattern in Fig. 5a, corresponding to the degraded part of the ridge, is replicated in Fig. 5b as a shift towards the long wavelengths, similar to the red shift observed in AlGaAs/GaAs lasers, Fig. 4.

### 5. Thermomechanical approach

The defect signatures described above reveal that catastrophic degradation involves the formation of extended defects, and that high local temperatures are reached. Taking account of the laser structure, which consists of a multilayer structure formed by dissimilar materials, the existence of large temperature gradients are susceptible of introducing stresses reaching the threshold shear stress for the formation of dislocations; therefore, the beginning of the degradation can be driven by thermal stresses; in other words, we are dealing with a thermomechanical phenomenon.

One can assume that during laser operation local hot spots can occur in the active zone of the laser. Because of the dissimilar thermal expansion coefficients of the different layers forming the structure, and the limitations of the thermal conductivity across the interfaces, very abrupt thermal gradients will occur [14]. These gradients generate thermal stresses; one should look at the conditions under which such stresses can overcome the yield strength of the materials forming the laser structure, specially the active parts, with the corresponding formation of the dislocations, which will start the thermal runaway process leading to the catastrophic degradation. The thermomechanical problem can be solved by finite element method (fem) modeling. A local heat source is introduced in the active part of the laser, in this case in the front facet, with dimensions  $0.1 \mu\text{m} \times 10 \text{nm}$ . These dimensions can be modified according to the specific characteristics of the active zone; however, because the origin of the heat source is tightly related to the thickness of the QW ( $\approx 10 \text{nm}$ ), and the heated extension around a defective zone ( $\approx 0.1 \mu\text{m}$ ) in the other axis, the figures

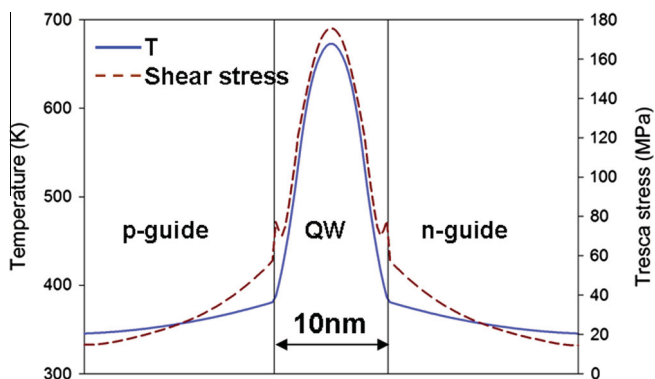


Fig. 6. Temperature distribution across the active zone of the laser, QW and guides. Thermal shear stress (Tresca) across the laser structure (the simulation is done for a heat power density of  $8 \text{MW cm}^{-2}$ ).

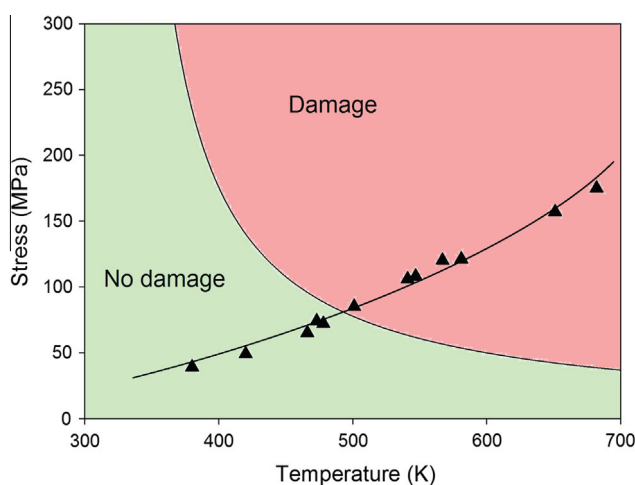


Fig. 7. Yield strength of GaAs (line separating the two sectors with different gray contrast (color on line), drawn from the data of Refs. [17,18]), and shear stress (symbols) calculated for an AlGaAs/GaAs laser for different power densities (ranging from  $6$  to  $10 \text{MW cm}^{-2}$ ) and defect area size (ranging from  $480$  to  $2880 \text{nm}^2$ ). The damage threshold is reached when the symbols line crosses the yield strength line, which occurs at  $\approx 200^\circ\text{C}$ . The shear stress increases with heat power and defect size. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

proposed seem to be realistic. The heat equation is solved using boundary conditions of two different types: specified temperature and specified heat flux. The former is of Dirichlet type and prescribes the temperature at a boundary, in this case the heat sink, while the latter is of Neumann type and specifies the inward heat flux at the front facet.

Once the temperature distribution is solved, one proceeds to solve the mechanical equation. The boundary conditions for the mechanical model are free displacements in all the external faces except for the bottom face of the heatsink, which is fixed.

The solution of the mechanical problem permits to establish the conditions for the generation of dislocations during the laser operation. Fig. 6 shows the temperature gradient across the QW, and the thermal stress generated. The calculated shear stress is represented in Fig. 7 as a function of temperature, and compared to the yield strength of GaAs [17,18]. For a temperature of around  $200^\circ\text{C}$  the yield strength can be reached, which is in good agreement with the temperature usually reported for the starting of the thermal runaway ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ) [10–12]. In fact, this mechanism is the very beginning of the catastrophic degradation. After the dislocation is generated, the laser self absorption is enhanced, with the corresponding temperature increase, and the enlargement of

the stress field; which generates new dislocations, and drives the propagation of the generated dislocations, forming the DLDs illustrated by the CL images of the degraded devices. The process leads to local melting and to the end of lasing. Note that in lasers showing infant mortality, the laser structure was sensitized, probably because of the presence of dislocations in the active parts, induced at any of the stages of the fabrication process; meanwhile, in catastrophic degradation the dislocation is generated during the laser operation according to the thermomechanical mechanism described herewith.

A similar mechanism can be considered inside the cavity; however, the heat source must be higher than in the front facet because of the better heat dissipation conditions inside the cavity with respect to the front facet.

This model permits to establish the degradation scenario in agreement with the defect signatures described in previous paragraphs. It endorses the relevance of the different technological parameters, as the bonding stress, the quality of the interfaces in terms of the thermal transport, the presence of defects produced during the technological processes, and the role of point defects generated during the laser wear out [10,14]. In fact, the local heat source is the result of one or all of the following phenomena: non-radiative recombination at point defect rich region of the active zone, suppressed thermal conductivity across a degraded interface, an injection current peak in a region with reduced resistance due to the presence of a high concentration of point defects. Even though these mechanisms demand further analysis; the combination of thermomechanical modeling with the experimental observation of the degradation signatures constitutes a step forward to the understanding of the high power laser degradation.

## 6. Conclusion

CL is a powerful tool for revealing defect signatures in degraded high power lasers. Different defects responsible for heavy laser

damage have been revealed and described. Indications about the mechanisms driven the formation of these defects have been presented in view of the recent degradation models presented by the authors.

## Acknowledgment

This work was partially funded by Spanish Government under projects (MAT-2007-66181-C03, MAT-2010-20441-C02).

## References

- [1] Neukum J. *Opt Laser Eur* 2008;165:37.
- [2] Tomm JW, Jiménez J, editors. *Quantum well laser array packaging*. New York: MacGraw-Hill; 2006.
- [3] Welch DF. *IEEE J Sel Top Quant Electron* 2000;6:1470.
- [4] Fukuda M. *Reliability and degradation of semiconductors lasers and LEDs*. Boston: Artech House; 1991.
- [5] Jiménez J. *C R Phys* 2003;4:663.
- [6] Hempel M, Tomm JW, Hortelano V, Michel N, Jiménez J, Krakowski M, et al. *Laser Photonics Rev* 2012;6:L15.
- [7] Petroff PM. In: *Semiconductors and semimetals Part A*, vol. 22; 1985. p. 379. [chapter 6].
- [8] Waters RG. *Prog Quant Electron* 1992;15:153.
- [9] C H Henry, P M Petroff, R A Logan, Merrick FR. *J Appl Phys* 1979;50:3721.
- [10] Martín-Martín A, Avella M, Iñiguez MP, Jiménez J, Oudart M, Nagle J. *J Appl Phys* 2009;106:173105.
- [11] Tomm JW, Ziegler M, Hempel M. Et al.. *Laser Photonics Rev* 2011;5:422.
- [12] Monemar B. *Phys Scripta* 1981;24:367.
- [13] Andrianov V, Dods SRA, Morgan J, Orton JW, Benson TM, Harrison I, et al. *J Appl Phys* 2000;87:3227.
- [14] Martín-Martín A, Avella M, Iñiguez MP, Jiménez J, Oudart M, Nagle J. *J Appl Phys* 2011;110:033110.
- [15] Yu H, Roberts C. And R Murray. *Appl. Phys. Lett.* 1995;66:2253.
- [16] Pommiès M, Avella M, Cánovas E, Jiménez J, Fillardet T, Oudart M, et al. *Appl Phys Lett* 2005;86:131103-1-3-3.
- [17] Swaminathan V, Copley SM. *J Am Ceram Soc* 1975;58:482.
- [18] Suzuki T, Yasutomi T, Tokuoka T, Yonenaga I. *Philos Mag A* 1999;79:2637.





# Degradation signatures of high power laser diodes

J. Jiménez, J. Anaya, V. Hortelano, J. Souto, A. Martín-Martín  
Dpto. de Física de la Materia Condensada, GdS Optronlab, Ed.i+d  
Universidad de Valladolid, Paseo de Belén1, 47011  
Valladolid, Spain

**Abstract**— Rapid and catastrophic degradation of high power laser diodes occur because of the generation of extended defects inside the active parts of the laser structure during the laser operation. Local hot spots play a major role as actuators of the driven force leading to the formation of extended crystal defects. The laser power threshold for degradation is very sensitive to the packaging induced stress, and the thermal conductivity of the multilayer structure. The thermal conductivity of the QW and the barriers is suppressed by the low dimensionality but also by the quality of the interfaces being a major actor of the laser diode degradation. Modelling the thermal stresses induced by the hot spots in the active region of the diode permits to describe the degradation mechanisms of high power laser diodes.

**Keywords**— Laser diodes, degradation, thermal conductivity, thermal stresses

## I. INTRODUCTION

To get insight about the degradation mechanisms of high power laser diodes is a step forward to the improvement of the laser power and the field of applications of laser diodes. The degradation of laser diodes is due to the generation of defects in the active parts of the laser structure during the laser operation (1,2). The main failure modes are known as rapid, catastrophic and gradual, depending on the scale of time they occur. The rapid and catastrophic degradations represent serious troubles for both the customers and the laser makers. The rapid degradation is an infant mortality event which occurs during the laser screening tests. The catastrophic degradation is a very harmful failure, which occurs suddenly after many hours of normal operation (3). These two degradation mechanisms are associated with the generation of extended defects in the active zone of the laser (4).

The generation of dislocations in the active zone of the laser leads to irreversible damage, usually described by a thermal run away process (1-3). Extended defects generated during the laser fabrication are responsible for infant mortality. However, the extended defects leading to catastrophic degradation are generated during the normal operation of the laser, being very hazardous, because of the difficult to screen them. The study of the defect signatures and the understanding of the mechanisms driving the formation of extended defects during the normal operation of the laser is a step forward to the improvement of the laser diode reliability. We present herein a description of the main defect signatures revealed by cathodoluminescence (CL) imaging. On the other hand we

develop a thermomechanical model accounting for the formation of extended defects during the laser operation, and supplying a realistic scenario for the catastrophic degradation of high power laser diodes. Using this model one can determine the conditions under which dislocation generation and motion takes place in the active part of the laser, leading to the thermal runaway process of the laser (5,6). Some acceleration factors are considered, in particular, the packaging stress, and the thermal resistance of the laser structure, which are demonstrated to lower the laser power threshold for catastrophic degradation. In our model, we search for the conditions of operation under which the critical shear stress of the laser structure can be reached, allowing thus the formation of dislocations.

## II. EXPERIMENTAL

The lasers studied herein are broad area AlGaAs/GaAs graded-index separate confinement heterostructures (GRIN SCH) emitting at 808 nm laser bars with output powers up to a few tens of watts. Each bar consists of 25 emitters separated by optically and electrically isolated channels, with a period between emitters of 400  $\mu\text{m}$ . The bars are 130  $\mu\text{m}$  thick, 1 cm wide, and the cavity length is 1200  $\mu\text{m}$ . The p-type dopant is carbon, while the n-type dopant is Si. The active part of each single emitter has a width of 200  $\mu\text{m}$ , and is divided into 20 injection channels separated by dielectric stripes with a period of 10  $\mu\text{m}$ . The laser bars are soldered p-side down on a CuW heat sink using AuSn as a solder. The multilayer structure is described in Fig.1.

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Doping	x% Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	
150		CuW heat sink	
3.000		AuSn soldering	
0.120	P	0	
0.050	P	55→0	
0.890	P	55	
0.080	P	65→55	
0.500	P	65	
0.130	P	26→65	
0.012		10	
0.130	N	65→26	
0.500	N	65	
0.080	N	55→65	
1.000	N	55	
1.500	N	0→55	
130	N	0	

Fig.1. Laser diode structure

The lasers were aged during 180 hours (burn-in tests) at a constant optical output power of 30 W and a temperature of 30 °C. After aging, the metal contact layer on the p-side was removed, in order to open the laser cavity to the electron beam for CL characterization.

The CL measurements were carried out with a Gatan XiClone system attached to a scanning electron microscope (SEM) (Carl Zeiss LEO 1530). Both panchromatic and spectrally resolved measurements were carried out. The spectrally resolved measurements were carried out at 80 K to improve the signal-noise ratio. Both, top view, and front facet CL images were recorded.

### III. DEFECTS IN THE ACTIVE LAYERS

The defects generated in the active layers, quantum well (QW) and barriers are shown in Fig.1. Dark spot defects (DSDs) are observed inside the cavity, Fig.2a, and also in the front facet, not shown here, additionally, dark line defects (DLDs) along the cavity,  $\langle 110 \rangle$  crystal axis, are also observed, Fig.2b. These defects are zones with strong non radiative recombination activity, corresponding to arrays of dislocations generated and propagated during the laser operation (4,7).

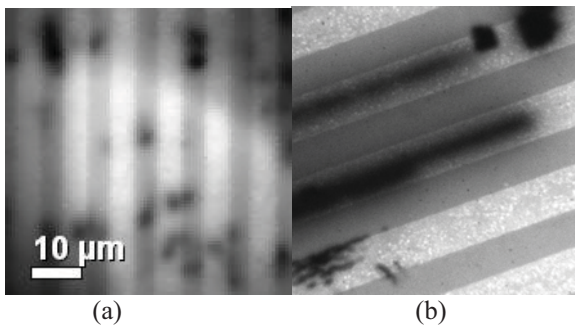


Fig.2. Typical top view CL panchromatic images revealing DSDs (left) and DLDs (right) inside the laser cavity. The quenched luminescence emission is localized in the QW.

The beginning of the degradation consists of the generation of dislocations in the active parts of the laser. Note that some of the DSDs exhibit QW intermixing, which is a consequence of the degradation, but not the mechanism driving the degradation (8). One can imagine a degradation scenario as follows: it would be initiated by non radiative recombination at facet defects, or at clusters of point defects inside the cavity; these defects are generated during the normal wear out of the laser; also, they might be associated with the materials quality, inherent to the growth process, or they can also be induced during the successive technological processes followed for the laser fabrication.

Non radiative recombination at these defects during the laser operation can transfer heat to the lattice, increasing the local temperature, which induces band gap

shrinkage creating a self absorbing volume in the optical guide.

On the other hand, the energy released in the recombination processes can be also transferred to the surrounding atoms of the host lattice lowering the barriers for defect formation and motion, according to the mechanism of recombination enhanced defect reactions (REDR) (9), forming clusters of defects, which can progressively increase their size, reaching a critical volume, for which laser self absorption becomes enough important to generate a hot local hot spot in the active layers of the laser structure. The self-absorption, and the REDR mechanisms feedback the temperature increase during the laser operation; when one reaches sharp temperature increases on very local areas large thermal gradients and mismatches between the different materials constituting the multilayer structure of the laser can be generated. Now the question concerns the possibility that this local thermal stress could be able to reach the yield strength of the materials constituting the active part of the laser structure, which would result in the formation and ulterior motion of dislocations, accounting for the catastrophic degradation.

### IV. RESULTS AND DISCUSSION

In order to solve the problem of the local thermal stresses first the thermal transport equation by finite element methods (FEM) (5,6), taking a local submicrometric heat source which represents the volume of the active zone in which the temperature is enhanced by non radiative recombination and subsequent laser self absorption. The temperature distribution across the laser structure calculated for different absorption laser power densities at the defect are represented in Fig.3.

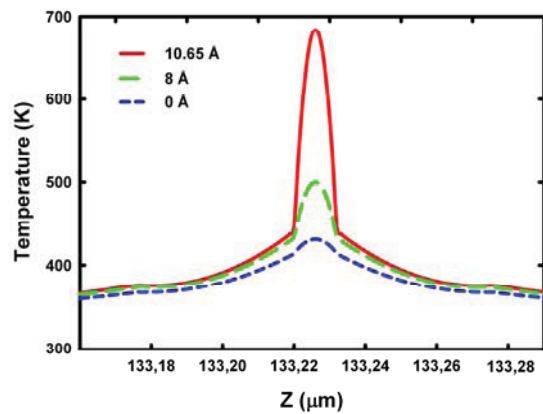


Fig.3. Temperature across the laser structure for different interface roughness (0 Å, 8 Å, and 10.6 Å) respectively and a laser power density absorption of 6 MW/cm<sup>2</sup>

Using this temperature distribution in the multilayer structure, one solves the corresponding thermoelastic equation, from which the distribution of thermal stresses is obtained. The calculation requires a number of materials parameters (thermal expansion coefficient, Poisson ratio, heat capacity, thermal

conductivity and Young's modulus), which were taken from the literature (10,11).

The boundary conditions can be of two different types: specified temperature and specified heat flux. The former is of Dirichlet type and prescribes the temperature at a boundary, while the second is of Neumann type and specifies the inward heat flux, for more details see ref. 6. In this case example the heat source representing the zone under the influence of the non radiative recombination, i.e. the area that is overheated and therefore is self-absorbing the laser emission, was two-dimensional, 12 nm high (QW thickness) and 1  $\mu\text{m}$  width in the front facet. The boundary conditions for the mechanical model are free displacements in all the external faces except in the one that takes account of the symmetry.

The formation of extended defects, e.g. dislocations, needs that the maximum shear stress be higher than the yield strength of one of the layers constituting the laser structure, this is the Tresca criterion ; otherwise one can consider that the shear strain energy per unit volume (von Misses criterion) be higher than the yield strength (6).

The stress distribution across the laser structure was calculated and represented in Fig.4, for the thermal conditions plotted in Fig.3. Note that the yield strength decreases with temperature, therefore, the higher the temperature the lower the shear stress necessary for plastic deformation. When one adds the packaging induced stress, the threshold for plastic deformation due to the thermal induced stress is lowered (see ref. for details), evidencing that the packaging stress is an acceleration factor of the degradation (6).

These results confer a very relevant role to the heat extraction from the active zone. It is well known that in semiconductor structures with nanometer dimensions, e.g. the thickness of the QW in the laser structure, the thermal conductivity is severely suppressed with respect to the bulk value; furthermore, the thermal conductivity decrease is more important for rough interfaces (12,13). The interfaces enhance the contribution of the phonon boundary scattering to the resistive processes, and the heat evacuation is slowed down because of the decrease of the thermal conductivity across the interfaces (12, 13), with the corresponding increase in the local temperature, resulting in sharper temperature gradients; which build up larger stress fields (14).

The shear stress fields across the active zone calculated for a laser power density absorption of 6  $\text{MW}/\text{cm}^2$ , for three different interface roughness, 0, 8 and 10.6  $\text{\AA}$ , are shown in Fig.4. This optical power density is a typical operation power in a device of these characteristics. One observes a large shear stress gradient along the QW/barrier interface, and a strong increase of this stress with the interface roughness.

The shear stress needs to be compared with the yield strength in order to establish the operation conditions at which the generation of dislocations takes place.

In Fig.5 one represents the maximum shear stresses for the three interface roughness as calculated in Fig.4, the yield

strength data for GaAs as a function of T are also represented in order to define the conditions under which the plastic deformation occur in the three cases represented (the yield strength data are taken from (14, 15)). One observes that for flat interfaces, the thermal shear stress cannot overcome the yield strength, when the roughness increases to 8  $\text{\AA}$ , the shear stress is close to the yield strength. Finally, for a roughness 10.6  $\text{\AA}$  the threshold for dislocation generation is largely surpassed. This evidences the capital role that the quality of the interfaces plays in the reliability of high power laser diodes.

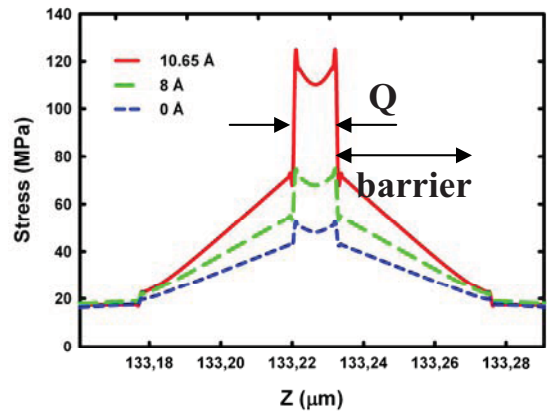


Fig.3. Shear stress across the laser structure for three different interface roughness, 0, 8 and 10.6  $\text{\AA}$ , respectively.

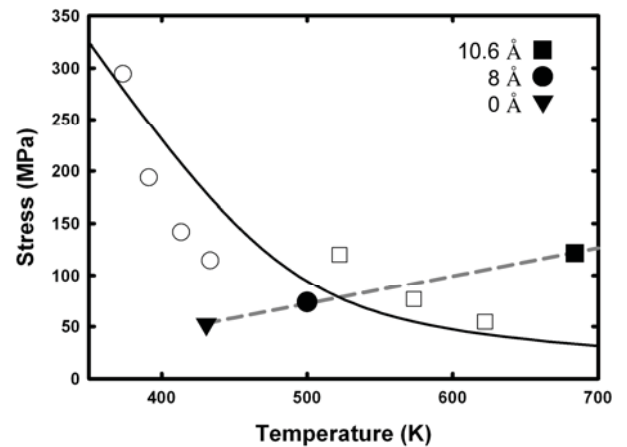


Fig.4. Shear stress as a function of temperature for the three interface roughness, and laser power density of 6  $\text{MW}/\text{cm}^2$ ; compared to the yield strength of GaAs, open circles from ref.15, and open squares from ref.16. Increasing the interface roughness significantly lowers the threshold for degradation

## V. CONCLUSIONS

The defects created during the degradation of high power laser diodes reveal the formation of extended zones with low light emitting activity, consequence of the generation of clusters of dislocations, giving the aspect of either DSDs or DLDs. A thermomechanical model, in which local heating at the submicrometric scale is demonstrated to induce thermal stresses overcoming the yield strength and generating dislocations responsible for the catastrophic degradation. The roles of the packaging induced stress and the thermal conductivity of the interfaces are considered as acceleration factors of the degradation, evidencing a significant lowering of the damage thresholds. The quality of the interfaces between the QW and the barriers is a critical issue for the reliability of high power laser diodes.

## ACKNOWLEDGMENT

This work was funded by Spanish Government (MAT-2010-20441-C02)

## REFERENCES

- [1]. R.G.Waters; Prog. Quantum Electron. 15, 422 (2011)
- [2]. J. W. Tomm, J. Jiménez, *Quantum Well Laser Array Packaging* (MacGraw-Hill, New York, 2006).
- [3]. C. H. Henry, P. M Petroff, R.A.Logan, F. R. Merritt; J. Appl. Phys. 50, 3721 (1979).
- [4]. B. Monemar; Phys. Scripta 24, 367 (1981)
- [5]. A. Martín-Martín, M. Avella, M. P. Iñiguez, J. Jiménez, M. Oudart and J. Nagle, Appl. Phys. Lett. **93**, 171106 (2008).
- [6]. A. Martín-Martín, M. Avella, M. P. Iñiguez, J. Jiménez, M. Oudart, J. Nagle; J. Appl. Phys.106, 173105 (2009)
- [7]. B. Monemar, R. M. Potemski, M. B.Small, J. A. Van Vechten, G. R. Woolhouse, Phys. Rev. Lett. **41**, 260 (1978).
- [8]. M. Pommiès, M. Avella, E. Cánovas and J. Jiménez, T. Fillardet, M.Oudart, J. Nagle; Appl. Phys. Lett. 86, 131103 (2005)
- [9]. L. C. Kimerling; Solid-State Electron. 21, 1391 (1978).
- [10]. S. Adachi, J. Appl. Phys. 58(3), R1, 1985
- [11]. M. Landolt and J. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science* <sup>10</sup>W. Martienssen, H. Warlimont (eds.), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer Berlin Heidelberg 2005)
- [12]. L.H.Liang, B.Li; Phys. Rev. B 73, 153303 (2006)
- [13]. E.Gesikowska, W.Nakwaski; Opt. Quant. Electron. 40, 205 (2008)
- [14]. A. Martín-Martín, M. P. Iñiguez, J. Jiménez, M. Oudart, J. Nagle; J.Appl. Phys. 110, 033110 (2011)
- [15]. V. Swaminathan, S. M. Copley; J. Am. Ceram. Soc. 58, 482 (1975)
- [16]. T. Suzuki, T. Yasutomi, T. Tokuoka, I. Yonenaga; Philos. Mag. A 79, 2637 (1999).

# Internal degradation of 980 nm emitting single-spatial-mode lasers during ultrahigh power operation

Jens W. Tomm<sup>\*a</sup>, Martin Hempel<sup>a</sup>, Thomas Elsaesser<sup>a</sup>, Juan Jimenez<sup>b</sup>,  
Vanessa Hortelano<sup>b</sup>, Mauro Bettati<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin, Germany; <sup>b</sup>GdS Optronlab, Universidad de Valladolid, Parque Científico, Paseo de Belén, 1, 47011 Valladolid, Spain; <sup>c</sup>3S PHOTONICS, Route de Villejust, F-91625 Nozay Cedex, France

## ABSTRACT

Internal degradation of 980 nm emitting single-spatial-mode diode lasers during ultrahigh power operation is investigated for pulsed operation (2  $\mu$ J, 20 W). Analysis of the evolution of the emission nearfields with pico-second time resolution enables the observation of the transition from single- to multi-spatial-mode operation at elevated emission powers. Moreover, internal degradation events and subsequent defect propagation processes are *in situ* monitored by thermal imaging. Subsequently these devices are opened and defect pattern are inspected by cathodo- and photoluminescence spectroscopy. These results complete earlier findings obtained at broad-area lasers and help to establish models covering defect generation and propagation in edge-emitting devices in general.

**Keywords:** Single-spatial-mode lasers, pulsed operation, degradation mechanisms, internal catastrophic optical damage

## 1. INTRODUCTION

High-power single-spatial mode lasers are becoming standard devices for a number of important applications such as pumping of erbium doped fiber amplifiers [1], for blue-green light sources, for display and projection purposes [2], for medical applications such as surgery and genetic research, spectroscopy, remote sensing, laser radar, etc.

Nowadays such devices are produced in large quantities. This leads to improved performance and reliability figures as well as cost savings. In turn, these improvements open up potential new applications fields. One of them involves pulsed applications at operation powers substantially higher than those, for which reliable continuous wave (cw) operation is guaranteed. In this context three issues are of particular importance: First, knowledge is needed, up to what pulsed current amplitudes the devices can be operated without leaving single-spatial-mode-operation. Second, the principal limits of pulsed operation must be investigated. This involves the determination of degradation thresholds for relevant pulse lengths. And third, the causes of the observed degradation should be understood. While the first topic, the loss of single-spatial-mode-operation, can be considered a reversible type of degradation, device damage is of course irreversible. These three topics represent also the outline of this paper. After introducing the experimental details including methodology, the thresholds of reversible and irreversible degradation are determined and discussed in detail. Since we do not observe any device failure in pulsed single-spatial mode operation, the transition from single-spatial-mode to multimode operation can be seen as a built-in self-protection mechanism. If devices fail at further elevated emission powers in multimode operation, the responsible mechanism was identified as internal catastrophic optical damage (COD). Facet-related COD has never been observed for the investigated devices pinpointing their excellent facet protection. Two types of defects are observed as a result of internal COD: First, there are the dark-line-networks of molten material, which are well known to accompany COD [3]. Second, the local temperature increase to 1600°C [4] creates point defects spread laterally across a range of 100-300  $\mu$ m. This scenario is similar to the one earlier observed in broad-area devices [5]. The same holds for amplified spontaneous emission as principal energy source feeding defect propagation, in particular, if the single-mode waveguide is somewhere internally interrupted by extended defects.

\*tomm@mbi-berlin.de; phone +49-(0)30-63921453; fax 1+49-(0)30-63921459; mbi-berlin.de



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Devices

Device structure and cw operation properties have been described in detail in earlier reports [6, 7]. The devices investigated are based on a 980 nm emitting InGaAs/AlGaAs single quantum well (QW) structure with an asymmetric waveguide. The laser structure has low internal losses ( $0.85 \text{ cm}^{-1}$ ) and low far-fields angles of 6 and  $18^\circ$  (full width at half maximum) in slow and fast-axis, respectively. The single spatial mode ridge waveguide is obtained by inductively coupled plasma etching on a full 3" wafer. The laser cavity is 3.9 mm in length. The  $350 \mu\text{m}$  wide chips are packaged *p*-side up to ceramic sub-mounts, which are clamped onto a temperature-stabilized copper heat-sink. Threshold currents are  $\sim 75 \text{ mA}$ , while typical emission powers are above 0.85 and 1.5 W at operation currents of 1 and 2 A, respectively. The cw light-emission-vs.-current characteristics are 'kink-free' up to  $\sim 1.8 \text{ A}$ . The typical reliable fiber output power of these devices is 750 mW. More than 30 individual devices have been involved into the present study.

### 2.2 Operation conditions and strategy of measurements

The devices were operated in so-called single-pulse step tests. For this purpose the devices were operated by 150 ns to 9  $\mu\text{s}$  long single pulses. The amplitude of these pulses was increased, starting at  $\sim 1.5 \text{ A}$  by 0.5 A steps until the devices failed. The current pulses are generated by a diode laser driver PicoLas LDP-V50-100 V3. They can be considered fully independent, since there were minutes in between. The diode laser is directly attached to the driver in order to guarantee a fast current rise time of  $< 10 \text{ ns}$ .

The shapes of the current and spatially integrated emission power transients (detected by a fast photodiode Thorlabs DET10A/M, rise time 1 ns) are monitored by an Agilent Infinium 2 GHz oscilloscope. Mid-infrared snapshots temporally-integrating across the entire pulse width are taken with a thermo-camera Thermosensorik CMT 384; see [5].

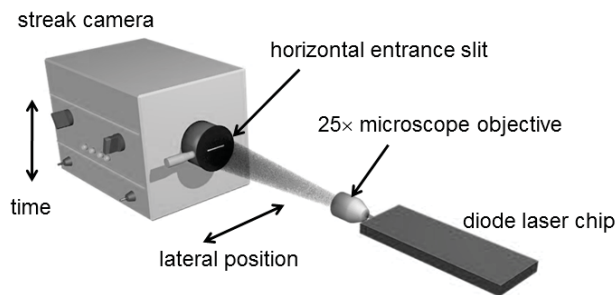


Figure 1. Schematic diagram of the setup used for monitoring time-resolved nearfield pattern.

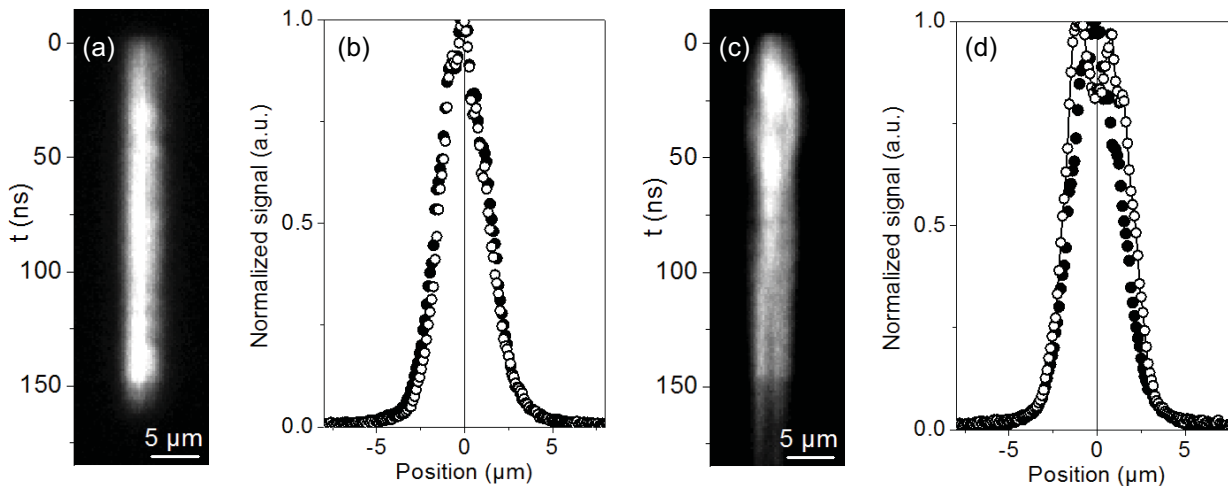


Figure 2. (a) and (c) Streak camera images of the laser emission within 150 ns long single current pulses with amplitudes of 2.4 and 15.5 A, respectively. (b) and (d) show normalized cuts through (a) and (c) taken at 50 and 150 ns; see full and open circles, respectively.

Time-resolved measurements of the emission nearfield have been obtained by using a Hamamatsu C1587 streak camera (equipped with single sweep unit M1953) as depicted in Fig. 1. As a result spatio-temporal emission nearfield maps are obtained as shown in Figs. 2 (a) and (c). From such raw data, cuts are extracted; see Figs. 2 (b) and (d). In case of the current pulse of 2.4 A the nearfield shape is constant along the 150 ns pulse and almost perfectly described by a single Gaussian. For the current pulse of 15.5 A the shape of the nearfield changes, and at about 100 ns after the leading pulse edge the single peak merges into a double peak-structure; see open circles in Fig. 2 (d). Thus for 15.5 A the single-spatial-mode emission lasts for about 100 ns.

### 2.3 Analytical techniques

Destructive device preparation is made by removing the bond wires, the *p*-metallization as well as *p*-cap and claddings. Thus the ‘opened’ device is available for spectroscopic measurements with the *p*-waveguide on top.

Cathodoluminescence (CL) spectroscopy is made using a Gatan MonoCL2 system attached to a field emission scanning electron microscope Carl Zeiss Leo 1530.

Micro-photoluminescence ( $\mu$ PL) measurements are made using a SI TriVista Raman spectrometer equipped with a stage for scanning and mapping. The excitation wavelengths were either 442 or 633 nm. Excitation powers are typically  $\sim 100$   $\mu$ W within a micron-sized focus.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Degradation diagram and internal COD

Measurements such as the ones that are presented in Fig. 2 allow determining the time during which the device is still able to maintain single-spatial-mode operation (for given current amplitude). A set of such data is presented in Fig. 3; see open circles. This data set is connected and extrapolated by a dashed line. The operation conditions (current amplitude and pulse duration) left of the dashed line describe the parameter range, where single-spatial-mode operation is feasible. At the parameter combination described by the dashed line the device changes over to multi-mode operation. In this operation regime, the device protects itself from degradation by reducing the power densities. This reduction is caused by the increased total mode size in multi-mode operation and can be considered a ‘reversible degradation’. Further increasing pulse amplitudes and durations lead eventually also to catastrophic device failure, i.e. ‘irreversible degradation’. In contrast to the facet-related COD, which represents the cardinal degradation mode during cw operation [7], we find internal COD to be relevant in high-power single pulse operation; see full circles in Fig. 3. Except for one reference device with unprotected facets, single pulse operation with very high currents and pulse durations never resulted in facet-related COD. The threshold for facet-related COD in cw operation was added for completeness.

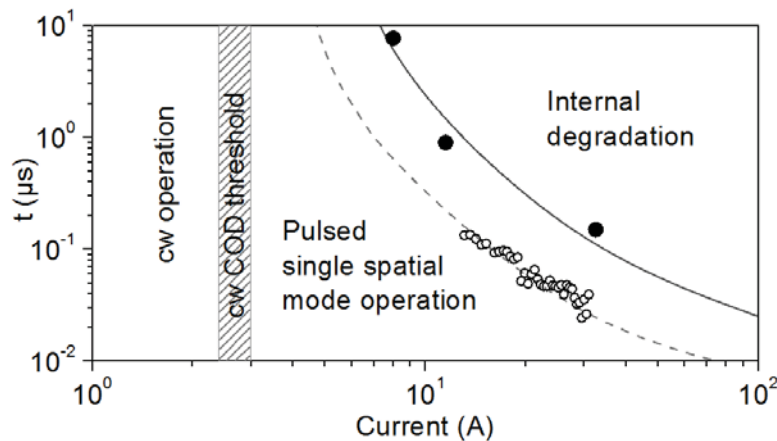


Figure 3. Degradation diagram giving the operation parameters (current pulse amplitudes and durations) for facet-related COD during cw operation [7] and internal COD during single pulse operation.

At this point we can conclude that the main degradation mechanism changes if devices are operated with high-power pulses instead of cw. This is a clear distinction to the situation with broad-area devices, where high-power pulsed operation was found to be something like a special type of accelerated aging [4, 8]. Obviously, this is not the case here.

Figure 4 (a) depicts the setup that has been employed for analysis of the internal degradation. While the emission that emerges from the front facet is spatially integrated but temporally resolved (e), the thermal images (b-d) provide spatially resolved (side view to the device) but time-integrated information. Although four devices have been tested in single-pulse step tests, we restrict for coherence purposes all results presented in the following to those from one single device. From the data obtained from this device, those ones are shown, which are measured during four single 9  $\mu\text{s}$  long pulses. The thermal images, see Fig. 4 (b-d), consist of two pieces of information, namely geometry (grayscale caused by the emissivity contrast, integration time 1 ms) and thermal emission (color, integration time 10  $\mu\text{s}$ ). The center of gravity of the latter is additionally highlighted by white arrows. For all currents  $\leq 8.2$  A, no thermal emission is detected. This is due to the short integration time (10  $\mu\text{s}$ ) in combination with the spatial averaging (pixel size 8.8  $\mu\text{m}$ ) resulting in a noise-equivalent temperature on the order of 400 K. Therefore a flash of thermal radiation, as observed for the first time at the 8.7 A pulse about 1200  $\mu\text{m}$  underneath the front facet is unambiguous evidence for the local presence of a very high temperature  $\gg 400^\circ\text{C}$ . This is also the first certain argument to call this degradation event ‘internal COD’. The power transient taken for the 8.7 A pulse confirms this finding. There is an abrupt decrease at about 7.8  $\mu\text{s}$  after the leading edge of the pulse; see arrow. According to the lines of arguments relevant for broad-area lasers [8] this is a second clear argument for the presence of COD. The power decay after COD is shown on expanded scales as inset and a decay time of  $\sim 300$  ns is derived. This number is in excellent agreement with earlier findings for 980 nm emitting broad-area lasers made of the same material system [9]. Therefore it is likely that the defect propagation during COD in single-spatial mode lasers is also governed by the thermal properties of the waveguide material, which carries the heat removal from the ‘hot spot’.

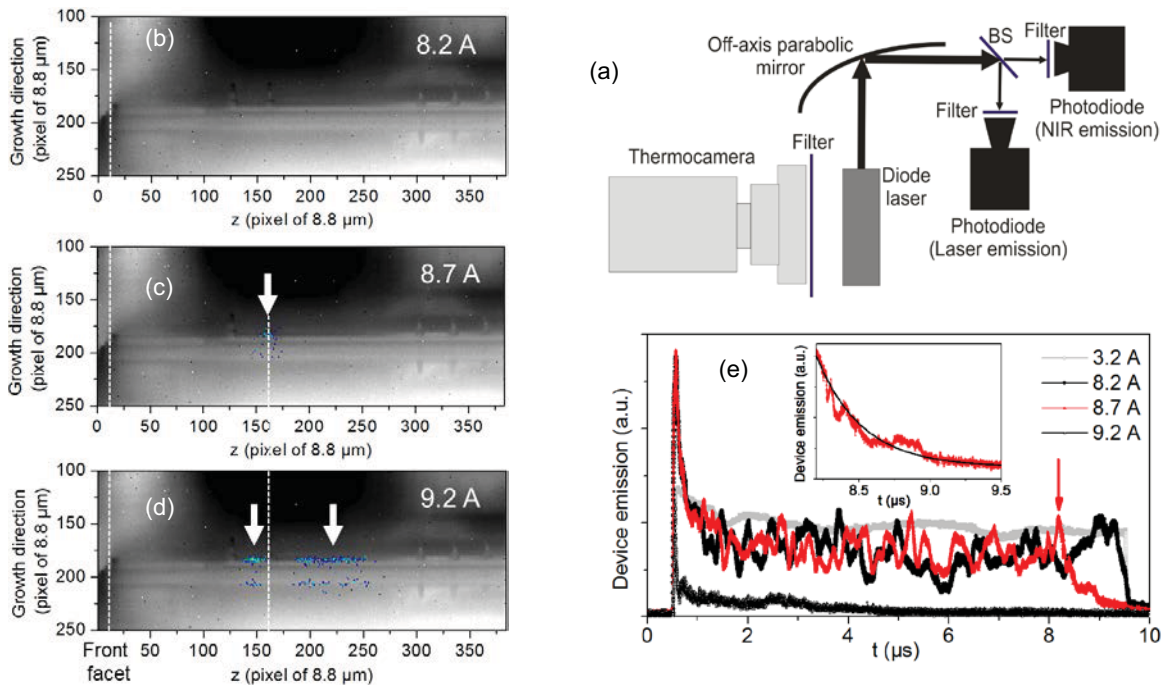


Figure 4. (a) Schematic diagram of the setup. (b-d) Thermal images for 3 different operation currents. The integration time is 10  $\mu\text{s}$ . Dashed lines pinpoint the front facet and the location of the initial degradation event. (e) Laser emission transients for 4 different operation currents. The arrow points to the degradation event within the 8.7 A pulse.

After the initial degradation event, a second pulse with a current amplitude of 9.2 A has been applied. Two ‘hot areas’ (see the two white arrows) are observed. Their different extensions along the laser axis (z) point to different defect propagation velocities within the 10  $\mu\text{s}$  integration time (9  $\mu\text{s}$  pulse duration). Defect propagation velocities of 20  $\mu\text{m}/\mu\text{s}$  (left, towards the front facet) and 65  $\mu\text{m}/\mu\text{s}$  (right, towards the rear facet) are determined. Again this well compares to the velocities determined for broad-area-devices [3]. This bi-directional defect propagation has been observed in all 4 devices, which degraded under this type of single-pulse operation at extremely high powers. Therefore we carried out an additional special experiment, where the second pulse (after the one that initiated the internal COD) was of substantially lower amplitude ( $\sim 1.5$  A). In this case unidirectional defect propagation towards the rear facet was observed. This seems to be similar as the situation in cw operation. This change in defect-propagation behavior is caused by the presence of a

‘threshold’ energy for re-ignition of the COD [10], which might be reached at one side of the initial ignition site only. This explains why COD during cw operation often causes unidirectional defect propagation only. Moreover, the observed defect propagation in an interrupted waveguide pinpoints amplified spontaneous emission as important energy source for defect growth. This again is in agreement with completely independent results obtained by modeling of defect pattern in broad area lasers [11].

### 3.2 Analysis of the defect pattern after internal COD

Preparative opening of the devices allows the comparison of the observed thermal signatures with actual damage pattern. Perfect agreement is found; see Figs. 5 (a) and (b). Thus it is clearly shown that the black line of degraded QW CL, see (b) is a result of a process that involves very high temperatures. This is the third clear argument to use the term COD for this internal degradation. In the following we present the results of spectroscopic analysis of the damage pattern.

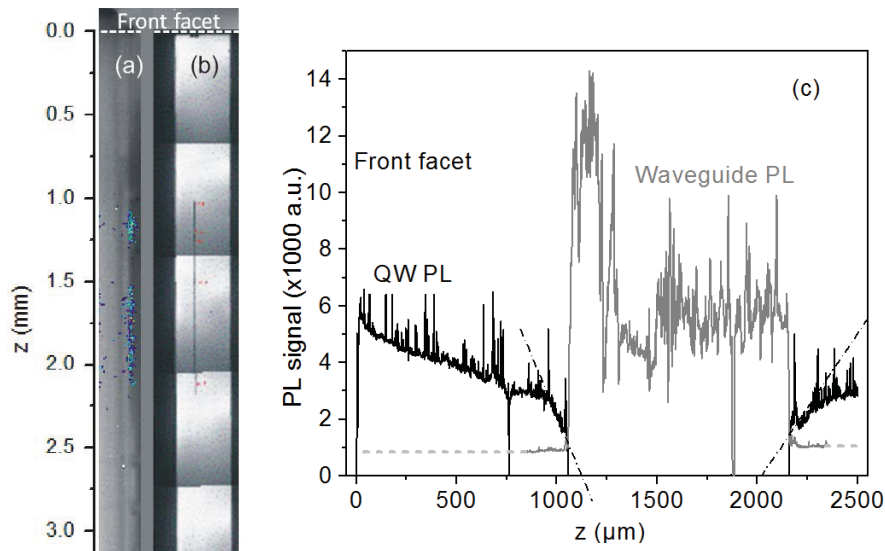


Figure 5. (a) Thermal signature as observed in the 9.2 A-pulse; compare Fig. 4 (d). (b) QW CL map (top view) taken after opening the device. Note that the CL map is a composite of 5 images. For both images (a, b) the same scale along the laser axis (vertical direction) has been chosen. (c) PL scan along the laser axis at the position of the ridge forming the single-spatial mode waveguide. The excitation wavelength was 442 nm resulting in an absorption length of  $\sim 100$  nm.

Figure 5 (c) shows the intensity of QW (black) and waveguide PL (gray) as obtained by integrating the respective spectral ranges from single spectra taken with  $1 \mu\text{m}$  step width. In the  $z=1050\text{-}2150\text{-}\mu\text{m}$ -range, there is absolutely no QW PL. In contrast, the PL from the  $p$ -waveguide representing the upper layer is substantially enhanced. This rather surprising effect is understood taking into account the small absorption length of  $\sim 100$  nm for the excitation light. This makes sure that all photons are absorbed in the  $p$ -waveguide. In regions, where the QW is present, a substantial fraction of them is drifting to the QW and recombines there as QW PL. In regions, where the QW is annihilated by internal COD, this drain disappeared. This leads to the conclusion that an intact QW represents a much deeper potential well than the same material at the ‘COD path’ in the QW plane that is affected by amorphization [4].

Except for the total degradation of the QW PL in the region where the ‘black line’ is also observed in CL, there is a gradual QW PL degradation near the start and end of the ‘black line’; see dash-dotted lines in Fig. 5 (c). This gradual PL degradation, which is extended here by more than  $100 \mu\text{m}$ , could be indicative for point defect creation caused by the high temperatures at the COD-site. If this hypothesis would be true, one should see the same effect in PL scans perpendicular the laser axis; i.e. along the  $x$ -axis.

Figure 6 (a) allows the direct comparison between scans taken in  $x$ - and  $z$ -direction. Similar to the effect along  $z$ , gradual QW PL degradation along  $x$  is well pronounced for the scans taken at  $z=1400$  and  $2000 \mu\text{m}$ , i.e. at the positions, where COD definitely took place. Thus the tentative assignment made above is confirmed.

Moreover, the comparison between the scans taken with the two different excitation wavelengths, allows further localization of the defect generation along growth direction, i.e. perpendicular to the  $x$ - $z$ -plane that is considered up to

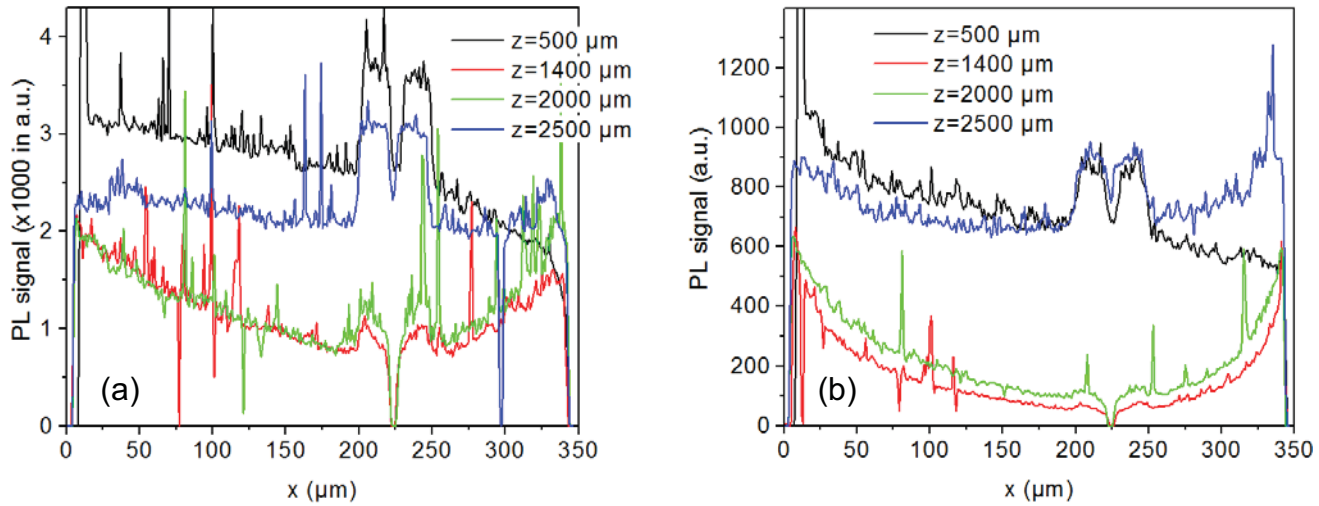


Figure 6. (a) QW PL scans perpendicular to the laser axis taken at different  $z$ -positions. The excitation wavelengths are 442 nm resulting in an absorption length of  $\sim 100$  nm (a) and 633 nm resulting in an absorption length of  $\sim 1 \mu\text{m}$  (b). Notice that the  $z$ -positions of 1400 and 2000  $\mu\text{m}$  cover regions, where the ridge waveguide is affected by the internal COD, while  $z=500$  and 2500  $\mu\text{m}$  serve as reference, for ‘unaffected’ material.

now. Obviously, the gradual degradation effect is more pronounced for 633 nm excitation compared to the 442 nm one. As a measure, we could use the edge- ( $x=0$  and  $350 \mu\text{m}$ )-to-ridge ( $x=225 \mu\text{m}$ ) PL intensity ratio. The only difference between the two wavelengths is the absorption depth of  $\sim 100$  nm and  $\sim 1 \mu\text{m}$  for 422 and 633 nm, respectively. For 422 nm, only the  $p$ -waveguide is excited, while for 633-nm-excitation both waveguides and the QW are excited. Therefore we conclude that QW and  $n$ -waveguide are substantially more affected than the  $p$ -waveguide by the gradual degradation caused by the heating in the 100-300  $\mu\text{m}$  surrounding of the ‘hot spots’ at the COD-sites within the ridge.

#### 4. CONCLUSIONS

Single-spatial-mode devices can be operated pulsed at substantially higher power levels than in cw while maintaining their mode properties. The quantities, which apply for the specific type of device, are presented in a degradation diagram. The general shape of this diagram, however, should be the same for any other type of single-spatial mode device. For the device batch considered in this report, the power enhancement factor (maximum pulsed vs. cw) is about 15-20.

The general behavior of the COD effect is the same in AlGaAs-based broad-area and single-spatial mode devices. In state-of-the-art single-spatial mode devices, however, there are a number of peculiarities:

There is a tendency towards multi-mode operation at very high power levels. This can be seen as a type of reversible degradation. The transition towards-multi-mode operation can also be considered as a self-protection mechanism that leads to lowered power densities despite increasing absolute powers.

In our single pulse experiments, we observed no front-facet-COD. Only one uncoated reference device has shown the formerly typical front-facet-related COD. Kinetics of the internal COD is governed by thermal properties of the waveguide as earlier observed for broad-area devices.

Bi-directional COD propagation is observed after the laser cavity is blocked by an initial COD event. Thus the second COD-ignition is feed by amplified spontaneous emission. This finding is consistent with modeling work on COD propagation in broad-area devices.

Two types of irreversible degradation are observed: First, there is the catastrophic damage within the ridge, during which the QW and a small part of the surrounding waveguide are fully molten and became amorphous. Second, there is a gradual degradation in a 100-300- $\mu\text{m}$ -range around the severely locally damaged sites at the ridge. This degradation manifests itself by reduced QW PL. QW and  $n$ -waveguide are substantially more affected than the  $p$ -waveguide. The microscopic cause for this type of secondary degradation is point defect generation during the thermal COD cycle.



## ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Sandy Schwirzke-Schaaf for performing the micro-PL measurements.

## REFERENCES

- [1] T. Pliska, S. Arlt, R. Battig, T. Kellner, I. Jung, N. Matuschek, P. Mauron, B. Mayer, S. Mohrdiek, E. Muller, S. Pawlik, H. U. Pfeiffer, B. Schmidt, B. Sverdllov, S. Teodoropol, J. Troger, B. Valk, and C. Harder, "Wavelength stabilized 980 nm uncooled pump laser modules for erbium-doped fiber amplifiers," *Optics and Lasers in Engineering*, 43(3-5), 271-289 (2005).
- [2] A. Jechow, R. Menzel, K. Paschke, and G. Erbert, "Blue-green light generation using high brilliance edge emitting diode lasers," *Laser & Photonics Reviews*, 4(5), 633-655 (2010).
- [3] J. W. Tomm, M. Ziegler, M. Hempel, and T. Elsaesser, "Mechanisms and fast kinetics of the catastrophic optical damage (COD) in GaAs-based diode lasers," *Laser & Photonics Reviews*, 5(3), 422-441 (2011).
- [4] M. Hempel, J. W. Tomm, F. La Mattina, I. Ratschinski, M. Schade, I. Shorubalko, M. Stiefel, H. S. Leipner, F. M. Kiessling, and T. Elsaesser, "Microscopic Origins of Catastrophic Optical Damage in Diode Lasers," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 19(4), 1500508-1500508 (2013).
- [5] M. Hempel, F. La Mattina, J. W. Tomm, U. Zeimer, R. Broennimann, and T. Elsaesser, "Defect evolution during catastrophic optical damage of diode lasers," *Semiconductor Science and Technology*, 26(7), 075020 (2011).
- [6] M. A. Bettiati, C. Starck, F. Laruelle, V. Cargemel, P. Pagnod, P. Garabedian, D. Keller, G. Ughetto, J.-C. Bertreux, L. Raymond, G. Gelly, and R.-M. Capella, "Very high power operation of 980 nm single-mode InGaAs/AlGaAs pump lasers," *Proc. SPIE*, 6104, 61040F (2006).
- [7] M. Hempel, J. W. Tomm, T. Elsaesser, and M. Bettiati, "High single-spatial-mode pulsed power from 980 nm emitting diode lasers," *Applied Physics Letters*, 101(19), 191105 (2012).
- [8] J. W. Tomm, M. Hempel, F. La Mattina, F. M. Kieβling, and T. Elsaesser, "Analysis of bulk and facet failures in AlGaAs-based high-power diode lasers," *Proc. SPIE*, 8640, 86401F-86401F (2013).
- [9] J. W. Tomm, M. Hempel, and T. Elsaesser, "Kinetics of Defect Propagation during the Catastrophic Optical Damage (COD) in Broad-area Diode Lasers," *Materials Science Forum*, 725, 105-108 (2012).
- [10] M. Hempel, J. W. Tomm, M. Baeumler, H. Konstanzer, J. Mukherjee, and T. Elsaesser, "Near-field dynamics of broad area diode laser at very high pump levels," *AIP Advances*, 1(4), 042148 1-6 (2011).
- [11] M. Hempel, J. W. Tomm, U. Zeimer, and T. Elsaesser, "Defect Propagation in Broad-Area Diode Lasers," *Materials Science Forum*, 725, 101-104 (2012).







# *Conclusiones*



En esta tesis se han explicado los principios básicos de funcionamiento de la técnica de caracterización óptica SEM-CL. Esta técnica se ha empleado para el análisis de diferentes semiconductores de gap directo, utilizados en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. Se ha descrito, en concreto, el equipo utilizado, mostrando las posibilidades que ofrece para el estudio de estos semiconductores en las diferentes etapas de los procesos de fabricación de los dispositivos finales. Para cada uno de los semiconductores compuestos estudiados (ZnO, GaN, GaAs e InP) se ha hecho un breve resumen de sus propiedades ópticas, de tal manera que permita al lector entender los diferentes mecanismos que contribuyen en la emisión de CL de estos materiales.

Aprovechando la versatilidad que ofrece la CL, se han analizado en detalle los materiales semiconductores en diferentes fases del proceso de desarrollo de los dispositivos optoelectrónicos, analizando en concreto materiales volúmicos (cristales), nanoestructuras, guías de onda obtenidas mediante ataques secos, cristales con patrón de orientación fabricados por técnicas de fotolitografía y recrecimiento epitaxial y diodos láser tras su vida útil. En estos análisis se ha hecho uso de las principales características que definen la técnica CL-SEM, en concreto: i) el amplio rango de energías de los electrones, ii) la alta resolución espacial, iii) la caracterización espectral y iv) la posibilidad de hacer análisis en profundidad.

***i. Amplio rango de energía de los electrones***

La alta energía de los electrones en un SEM permite excitar semiconductores de gap ancho, lo que se ha utilizado para analizar cristales de ZnO crecidos por el método hidrotérmico y cristales de GaN crecidos por el método amonotérmico. El objetivo principal es obtener información sobre la calidad de estos cristales, de cara a su uso como sustratos de alta calidad cristalina para emplearlos en crecimientos homoepitaxiales. En concreto, se ha hecho uso de la CL para analizar la calidad de la superficie de los cristales y para hacer un análisis cualitativo y comparativo de la calidad cristalina en volumen de diferentes cristales.

En el caso de los cristales de ZnO, se han hecho análisis de muestras sometidas a irradiación con electrones así como muestras sometidas a deformación plástica (indentaciones), observando que en ambos casos se generan defectos puntuales con características electro-ópticas muy parecidas. La mayoría de los cambios inducidos

podrían ser asociados a defectos de la red de Zn ( $V_{Zn}$ ). Además, la deformación plástica induce defectos estructurales, lo que sugiere que los defectos relacionados con  $V_{Zn}$  se generan en las zonas colindantes a los defectos extendidos.

Se ha hecho también un análisis comparativo de CL de diferentes sustratos de ZnO procedentes de diferentes fabricantes. Un estudio de los espectros de CL a diferentes energías de excitación ha permitido realizar una comparativa de los diferentes sustratos, analizando la calidad de la superficie y la presencia de defectos (NRRCs, tensiones, etc.), corroborando los resultados obtenidos previamente con técnicas de difracción de rayos X.

En el caso de los cristales de GaN analizados, las imágenes pancromáticas de CL revelan zonas con una baja densidad de dislocaciones, comparadas con las típicas capas epitaxiales, lo que permite augurar su utilización como sustratos en homoepitaxia. Se han observado, en todo caso, defectos extendidos generados en la interfaz de las semillas utilizadas en el proceso de crecimiento, comprobando que la calidad cristalina se incrementa a lo largo del crecimiento. A pesar de una buena calidad cristalina general, se ha observado que hay una gran cantidad de impurezas, principalmente O y C.

## *ii. Alta resolución espacial*

La alta resolución espacial obtenida con un FESEM ha permitido estudiar con detalle la luminiscencia de diferentes nanoestructuras (NWs y NRs) de ZnO y GaN, pudiendo observar en general que la comprensión de sus propiedades ópticas requiere de una caracterización individual de las nanoestructuras.

Se han investigado, por un lado, NRs de ZnO crecidos por MOCVD sin el uso de catalizador, analizando la influencia de diferentes parámetros de crecimiento en las propiedades ópticas de los mismos, tales como la variación de las tasas de flujo de los precursores individuales, el tiempo de crecimiento o la utilización de una capa buffer. El estudio comparativo SEM-CL / Raman de los NRs individuales ha permitido observar que las bandas de defectos Raman están correlacionadas con la presencia de NRRCs. En particular, se ha observado que la saturación del precursor de Zn reduce la eficiencia de luminiscencia de los NRs. La caracterización de NRs individuales crecidos directamente sobre sustratos de zafiro muestra que los NRRCs se localizan en la punta de los NRs. Una

mejora sustancial de la calidad óptica de los NRs se ha conseguido con el uso de una capa buffer de ZnO, provocando cambios en la luminiscencia y en la morfología de los NRs, reduciendo los NRRCs. Se ha concluido que los complejos de  $Zn_i$  son los principales candidatos actuando como NRRCs en estos NRs de ZnO crecidos por MOCVD.

Se han analizado también NWs de diferentes dimensiones de ZnO crecidos sobre sustratos de Si por VLS usando Au como catalizador, observando en general una elevada calidad cristalina (elevada emisión NBE y bajas emisiones asociadas a defectos). Se han observado, en todo caso, cambios en el espectro de luminiscencia (intensidad, posición del pico, etc.) a lo largo de los NWs individuales. La emisión a 3.31 eV, con un origen controvertido en ZnO, aumenta para NWs de mayor espesor, lo que parece correlacionarse con la emisión debida a defectos estructurales (defectos de apilamiento).

Se han analizado, así mismo, NWs de ZnO crecidos de manera mucho más sencilla, mediante la oxidación de una capa metálica de Zn depositada sobre diferentes sustratos (CdTe, KBr y  $LiNbO_3$ ). Se han observado importantes diferencias morfológicas dependiendo del sustrato utilizado y de los parámetros de crecimiento. En el caso de los NWs crecidos sobre CdTe, parece que el Cd juega un rol importante en el crecimiento de los NWs. Se observó también que tiempos muy elevados de oxidación no mejoran la formación de NWs, mientras que un aumento del espesor de la capa de Zn sí que favorece la formación de las nanoestructuras. Los estudios de CL revelaron una buena calidad cristalina de los nanohilos, además de un ligero desplazamiento de la emisión NBE hacia bajas energías, posiblemente relacionado con la incorporación del Cd en los NWs. También se analizaron las muestras tras un proceso de irradiación con iones de  $Ar^+$  de baja energía, tratando de entender el efecto de la irradiación sobre las nanoestructuras. Se observaron tanto cambios morfológicos como en las propiedades ópticas de los NWs. En concreto, se observó que solo los NWs más gruesos sobreviven a la irradiación. Los análisis de CL mostraron una disminución de las emisiones DLE respecto a la emisión NBE, lo que puede ser debido a que la irradiación favorece la difusión del Zn, permitiendo una reestructuración y una disminución de defectos nativos, o a la reducción de la relación superficie/volumen.

Finalmente, se han caracterizado también NRs con una unión p-n de GaN crecidos por MOVPE. Se analizó la distribución del dopado tipo P con Mg en las



diferentes facetas no polares y semipolares de estas estructuras. En concreto, se han analizado diferentes muestras en las que se varió la tasa del flujo Mg/Ga, realizando análisis tanto antes como después de un proceso de recocido para la activación del Mg. Los análisis de CL han permitido observar diferentes transiciones DAP asociadas con aceptores de Mg, observando que un incremento del flujo de Mg da lugar a espectros de CL complejos, con líneas de emisión DAP múltiples, que no se asocian con una transición DAP única. Los espectros de CL de las caras no polares y semipolares presentan transiciones DAP diferentes. Además, el incremento del flujo de Mg/Ga da lugar también a un incremento de la banda amarilla asociada con defectos, normalmente con complejos de  $V_{Ga}$ . En todas las muestras analizadas y en todas las facetas, la activación del Mg se ve favorecida tras el proceso de recocido posterior. Del análisis efectuado se puede concluir que las caras no polares son adecuadas para un dopado eficaz tipo p con Mg, seleccionando adecuadamente la tasa de flujo Mg/Ga y siendo necesario un proceso de recocido para la activación del Mg.

### **iii. Caracterización espectral**

La ventaja de la caracterización espectral, que permite el uso de imágenes espectrales de CL, se ha empleado para la caracterización de estructuras fotónicas, analizando cristales OP-GaAs y guías de onda de InP.

En el caso de cristales OP-GaAs se ha observado que el contraste de las imágenes pancromáticas de ambos dominios ( $[001]$  y  $[00-1]$ ) y de las paredes de dominios se rige por la distribución de NRRCs. Los análisis efectuados permiten revelar la distribución de los principales defectos presentes en estas estructuras. Se observa, en concreto, que los dominios  $[001]$  incorporan más defectos puntuales que los dominios  $[00-1]$ , observando también que se produce una agrupación de defectos en las paredes de los dominios, siendo ésta una zona crítica de tales estructuras. Estos defectos se han asociado principalmente con complejos de  $V_{Ga}$  y posiblemente  $Ga_{As}$ . Por otra parte, las paredes presentan también defectos extendidos. También se han caracterizado cristales OP-GaAs dopados intencionalmente con Si, tratando de entender el comportamiento de la incorporación de las impurezas de Si, que son la principal fuente de contaminación en estos cristales. Las imágenes espectrales han revelado que el Si se puede incorporar como donador ( $Si_{Ga}$ ) y como aceptor ( $Si_{As}$ ), formando diferentes complejos, identificados por las correspondientes bandas de emisión. Se ha observado que la incorporación de Si es

diferente en cada dominio, estando parcialmente determinada por la incorporación de As y Ga en cada uno de ellos. Así, los dominios [001] revelan una concentración más alta de electrones libres, respecto al dominio [00-1], dominio que se caracteriza por un alto grado de autocompensación debido a la formación de defectos  $\text{Si}_{\text{As}}$ .

Se ha presentado también el estudio espectral de guías de onda de InP formadas por QWs de GaInAsP e InAsP, tratando de identificar los efectos que el grabado seco por ICP tiene sobre este tipo de estructuras. En este caso, se ha analizado la emisión de los diferentes QWs que forman la guía de onda, realizando análisis de manera local a lo largo y ancho de guías de onda de diferentes tamaños, analizando además cómo repercuten diferentes parámetros del proceso de grabado, como el tiempo de ataque o la mezcla de gases utilizada en el proceso. Se ha podido observar que la emisión de los QWs se desplaza hacia altas energías como consecuencia del proceso ICP, siendo mayor este desplazamiento a medida que la guía es más estrecha, habiéndose asociado a fenómenos de *intermixing* catiónico durante el grabado. Las imágenes espectrales revelan que este fenómeno no es homogéneo a lo largo de la guía.

Se han analizado en detalle las paredes de las guías de onda, ya que son zonas críticas donde hay una mayor probabilidad de que aparezcan defectos durante el grabado por ICP, al ser una zona directamente expuesta al ataque. Se ha podido observar una difusión de los defectos, sobre todo en las guías más estrechas, donde cabe esperar un incremento del efecto de *intermixing* y la difusión de defectos debido a una peor disipación de la temperatura. Mediante un estudio en temperatura se ha comprobado que las guías de InP formadas por QWs de InAsP fabricadas usando una mezcla de gases  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  presentan un mayor número de defectos en las paredes frente a las fabricadas con una mezcla de gases  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ , lo que parece que está correlacionado con las diferencias en las velocidades de grabado. En ambos tipos de muestras se observó un desplazamiento de la emisión de los QWs hacia mayores energías cuando los tiempos de grabado son altos, asociado a fenómenos de *intermixing* y a cambios en el espesor de los QWs. La comparación con análisis SIMS ha revelado que en estas muestras el Cl difundió hacia el interior de las guías durante el ataque, modificando la composición de los QWs.

iv. **Profundidad de Sonda**

La posibilidad de variar la energía del haz de electrones en un SEM hace posible análisis de CL en profundidad, lo que se ha utilizado para el estudio de las heteroestructuras que conforman los diodos láseres de alta potencia, habiéndose estudiado láseres tipo *ridge* de InGaAs/AlGaAs y diodos láser multiemisor de GaAs/AlGaAs.

Este análisis de CL en profundidad ha revelado la presencia de defectos creados durante la degradación de los diodos láser, así como fenómenos de *intermixing*. Se han observado, en concreto, zonas extensas con baja actividad de emisión de luz, consecuencia de la generación de *clusters* de dislocaciones, dando lugar a DLDs y DSDs en la zona activa del láser. En algunos puntos del láser, con una alta concentración de dislocaciones, la zona activa llegó a fundir, a lo que ha seguido un proceso de recristalización. Este tipo de fenómenos se ha asociado a procesos de autoabsorción de la radiación láser, que incrementan la temperatura de forma local, extendiendo las DLDs a lo largo de la cavidad. Por otra parte, se han observado DLDs orientadas hacia el exterior de la guía de ondas, provocadas por la presencia de tensiones locales de origen térmico.

Los análisis efectuados permiten identificar las facetas como zonas clave en la degradación de los láseres, donde las temperaturas alcanzadas son muy elevadas, apareciendo tensiones térmicas que permiten la difusión de defectos hacia el interior de la zona activa. Concretamente, en los láseres multiemisores se observaron defectos en V asociados a un daño catastrófico, debido a un incremento elevado de la temperatura en una zona local de la faceta, lo que lleva asociado la aparición de DLDs.

Los análisis de CL en láseres multimodo de InGaAs/AlGaAs se han complementado con análisis EBIC. La distribución de defectos observada en la zona activa ha ayudado a entender la cinética de la generación de defectos durante el funcionamiento de estos láseres. Estos resultados se compararon con los obtenidos con una termocámara en un test de envejecimiento, que permitió identificar los focos de calor locales en los láseres analizados.



