



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**ESTUDIO DE NANOHILOS SEMICONDUCTORES POR
ESPECTROSCOPÍA MICRORAMAN Y
MICROFOTOLUMINISCENCIA**

**Autor: Armando Fraile Sanz
Tutores: Irene Mediavilla Martínez y Miguel Ángel
Rodríguez Pérez
Año: 2023**

Tabla de contenido

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
1.-INTRODUCCIÓN.....	5
1.1.-SEMICONDUCTORES.....	5
1.2.-NANOHILOS.....	6
1.3.-SÍNTESIS DE LOS NANOHILOS.....	8
1.4.-APLICACIONES. CÉLULAS SOLARES.....	11
2.-MÉTODO EXPERIMENTAL.....	15
2.1.-ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	15
2.2.-FOTOLUMINISCENCIA.....	18
2.3.-DESCRIPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	20
2.4.-EQUIPO. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS.....	22
3.-RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	25
3.1.-Muestra 1: InP-InGaP (9% Ga).....	25
3.2.-Muestra 2: InP-InGaP (19% Ga).....	28
3.3.-Muestra 3: InP-InGaP (65% Ga).....	32
4.- CONCLUSIONES.....	36
BIBLIOGRAFÍA.....	37

RESUMEN

Los nanohilos semiconductores constituyen una plataforma tecnológica para el desarrollo de nanodispositivos optoelectrónicos, fotónicos, sensores y células solares de última generación. Además, presentan grandes ventajas con respecto a los semiconductores planares, ya que, debido a sus propiedades ópticas y térmicas, su elevada relación superficie-volumen y la relajación eficaz de las tensiones debidas a la diferencia de parámetros de red permiten hacer heterouniones no permitidas en la tecnología planar. De este modo, se pueden combinar materiales con parámetros de red muy diferentes entre sí, sin la aparición de defectos estructurales, dislocaciones, faltas de apilamiento..., los cuales empeoran la calidad y eficiencia de los dispositivos.

Es muy importante conocer las propiedades de los nanohilos semiconductores debido a su potencial en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, ya que ofrecen características únicas que pueden mejorar el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos.

Una de las propiedades más importantes de los nanohilos es el hecho de que se comportan como antenas ópticas, es decir, son capaces de coleccionar y amplificar el campo electromagnético en el rango espectral óptico. Esto nos va a permitir la caracterización óptica de nanohilos individuales a pesar de su escaso volumen.

Los estudios de nanohilos semiconductores mediante espectroscopía Raman revelan distintas resonancias asociadas con la forma del nanohilo (diámetro y longitud), y con su estructura y composición.

En particular, en este TFG se estudiarán nanohilos axialmente heteroestructurados de InP/InGaP para su uso como células solares tándem.

Los nanohilos están formados por una célula de InP unida a otra célula de InGaP mediante un diodo túnel; tanto la célula de InP, como la de InGaP, presentan una estructura tipo n-i-p. Dichas muestras provienen del grupo NanoLund, de la Universidad de Lund (Suecia) y poseen un rendimiento del 15%, récord en nanohilos.

Se estudiarán muestras con diferente concentración de galio (Ga) con el objetivo de caracterizar los nanohilos, ver diferencias en el perfil de dopado y en la emisión, para lo cual se hará uso de las espectroscopias micro-Raman (μ -R) y micro-fotoluminiscencia (μ -PL).

ABSTRACT

Semiconductor nanowires constitute a technological platform for the development of optoelectronic, photonic, sensors and solar cells.

Besides, they have great advantages over planar semiconductor technologies, as they allow to make heterojunctions not allowed in planar technology. Its nanometric dimension allows to combine materials with different lattice parameters, without the formation of structural defects, dislocations, stacking faults, that degrade the quality and efficiency of the devices.

It is very important to investigate the properties of semiconductor nanowires due to their potential in a wide range of technological applications, as they offer unique features that can enhance the performance of optoelectronic devices, sensors, and electronic devices, and contribute to the development of nanodevices and their applications in different fields.

One of the most important properties of nanowires is the fact that they behave like optical antennas, they are able to collect and amplify the electromagnetic field in the optical spectral range. This will allow us to optically characterize individual nanowires despite their small volume.

Studies of nanowires using Raman spectroscopy reveal different resonances associated with the shape of the nanowire (diameter and length), its structure and composition.

This TFG will study axially heterostructured InP/InGaP nanowires for use as tandem solar cells. The nanowires are formed by an InP cell attached to another InGaP cell by a tunnel diode; both the InP cell and the InGaP cell have an n-i-p structure.

These samples come from the NanoLund group at Lund University (Sweden) and have a yield of 15%, a record in nanowires.

Samples with different Ga (Gallium) concentrations shall be studied using micro-Raman (μ -R) and micro-photoluminescence (μ -PL) spectroscopies.

1.-INTRODUCCIÓN

1.1.-SEMICONDUCTORES

Los semiconductores ejercen un papel fundamental en el ámbito de la electrónica y la tecnología moderna, debido a su capacidad para controlar y manipular el flujo de corriente eléctrica de manera específica. Esto los convierte en componentes esenciales para una amplia gama de dispositivos electrónicos, desde ordenadores y teléfonos móviles hasta dispositivos médicos y sistemas de energía renovable como las placas solares.

La importancia de los semiconductores radica en su estructura y propiedades únicas, ya que estos materiales poseen una banda de energía prohibida (GAP) de pocos eV en la cual los electrones pueden moverse entre la banda de valencia y la banda de conducción.

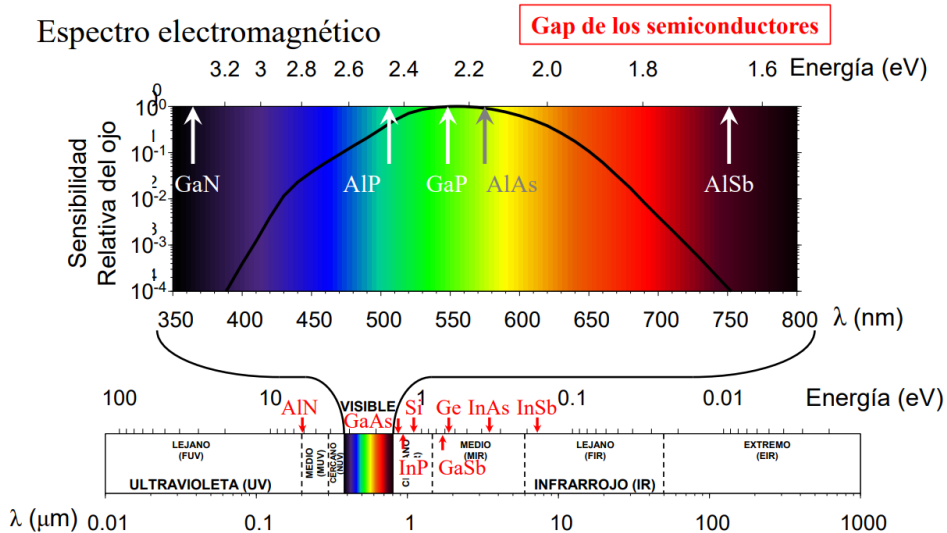


Figura 1.1.1 Espectro electromagnético donde se muestra el GAP de algunos semiconductores, cuyo rango ocupa todo el espectro electromagnético visible.

Los semiconductores presentan una serie de ventajas que son clave para haberse convertido en un elemento fundamental en la industria tecnológica.

Permiten controlar y regular la conductividad eléctrica mediante la aplicación de voltaje, dopando o cambiando la temperatura, lo que proporciona una gran flexibilidad para crear y diseñar circuitos electrónicos con funciones muy específicas como interruptores o transistores.

Otra ventaja es su tamaño y peso reducido, ya que los semiconductores tienen una estructura cristalina compacta y se pueden fabricar con baja dimensión, lo que facilita la miniaturización de los dispositivos electrónicos y permite la creación de productos más ligeros y portátiles como teléfonos móviles, ordenadores y dispositivos médicos.

Asimismo, presentan una baja resistencia eléctrica, por lo que hay una menor pérdida de energía en forma de calor mientras circula la corriente.

Por último, su durabilidad y fiabilidad, al ser materiales sólidos y estables, en algunos casos pueden soportar altas temperaturas, vibraciones y cambios ambientales.

Todas estas características han impulsado grandes avances tecnológicos y el desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más eficientes, potentes y compactos.

1.2.-NANOHILOS

La primera aparición de los nanohilos en un *artículo* científico ocurrió en el año 1991, cuando K. Hiruma fabricó accidentalmente nanohilos de InAs sobre un sustrato de GaAs, a partir de esa fecha, el interés por estos materiales creció debido a sus propiedades [1].

En la actualidad, se están estudiando distintas geometrías en los semiconductores para mejorar aún más algunas propiedades, es el caso de los nanohilos semiconductores. Los nanohilos semiconductores ofrecen una enorme versatilidad como elementos indispensables para la construcción de dispositivos en la nanoescala.

Los nanohilos son nanoestructuras cuasi unidimensionales, que tienen diámetros típicamente inferiores a 300 nm y una longitud considerablemente mayor.

Tienen propiedades electrónicas únicas si las comparamos con los materiales volúmenes o planares, ya que, debido a su tamaño, los nanohilos muestran diversos efectos de confinamiento, produciendo fenómenos de resonancia en procesos de absorción y dispersión de luz; por otro lado, los nanohilos más delgados presentan confinamiento cuántico.

Su relación superficie/volumen es significativamente mayor en comparación con los materiales volúmenes, lo que proporciona una mayor área de superficie disponible para la interacción con el entorno, y la funcionalización de la superficie. Son capaces de absorber y emitir luz de manera eficiente debido a su estructura unidimensional, convirtiéndose en materiales adecuados para aplicaciones optoelectrónicas como las células solares de alta eficiencia. El control de la geometría, longitud y diámetro de los nanohilos, así como de su composición química, y el dopado, permiten modificar las propiedades de los nanohilos.

Una de las grandes ventajas de los nanohilos es la gran flexibilidad que existe en la elección de los materiales que se utilizan para su fabricación ya que, gracias a su dimensión tan reducida, se pueden sintetizar y crecer nanohilos libres de dislocaciones o de otros efectos estructurales.

Es muy importante esta característica en las heterouniones, ya que en materiales planares la diferencia en los parámetros de red de los distintos semiconductores, producen problemas durante su crecimiento epitaxial y, por lo tanto, una mala calidad estructural que tiene efectos nocivos para sus propiedades.

En cambio, en los nanohilos, gracias a su tolerancia a la tensión, sí se permite la utilización de distintos materiales con parámetros de red muy diferentes sin la aparición de esos defectos.

Hay un gran número de semiconductores los cuales se pueden clasificar en varios grupos: los semiconductores del grupo IV, los semiconductores del grupo III-V y los semiconductores del grupo II-VI. Los que más se utilizan son los dos primeros grupos ya que el tercero tiene un procesamiento y estabilidad difíciles. Los semiconductores del grupo IV son: Si (silicio), Ge (germanio), SiGe, y tienen una red tipo diamante.[2]

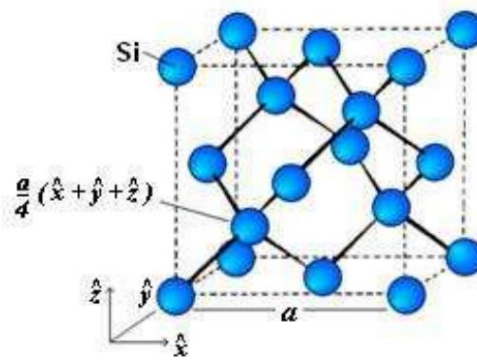


Figura 1.2.1 Estructura tipo diamante correspondiente a semiconductores del grupo IV.

Este grupo también se caracteriza por tener gap relativamente pequeño en comparación con otros materiales semiconductores, y han sido ampliamente producidos y estudiados, por lo que son muy interesantes para aplicaciones fotovoltaicas.

Un aspecto negativo de estos materiales es que tienen una baja movilidad de portadores de carga, electrones y huecos, y afecta negativamente al rendimiento de los dispositivos electrónicos. Además, tienen gap indirecto, es decir, el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción; esto implica que las transiciones entre bandas no sean directas y tengan que ser asistidas por fonones (vibraciones de la red reticular), originando que la eficiencia de recombinación radiativa sea muy baja.

Los semiconductores del grupo III-V son: GaAs, AlAs, GaP, GaN, InP que tienen una estructura tipo zinc-blenda (ZB) en forma volúmica, y/o wurtzita (WZ) en forma de nanohilo. La estructura wurtzita se encuentra principalmente en compuestos binarios como el GaN y el ZnO, y sus átomos se empaquetan en capas hexagonales dispuestas de manera alterna con una capa de átomos en posiciones planas y otra capa en posiciones trigonales. La estructura zinc-blenda se encuentra principalmente en compuestos como GaAs o InP, y sus átomos tienen una red cúbica centrada en las caras (fcc de sus siglas en inglés: face-centered cubic) con base diatómica. La red ZB puede considerarse como dos redes fcc interpenetradas.

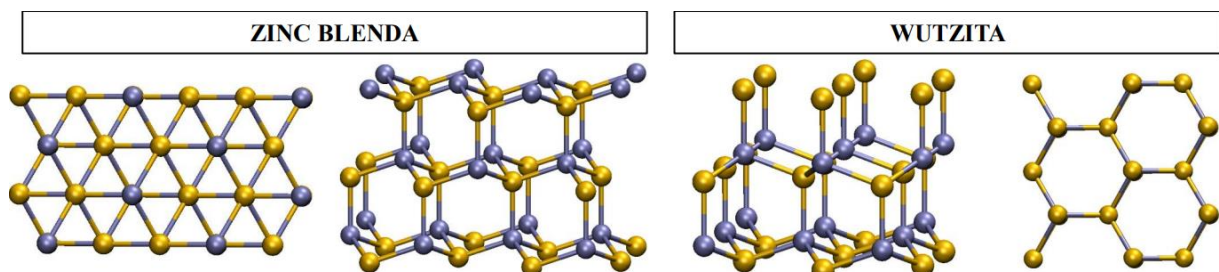


Figura 1.2.2 Estructura típica de los semiconductores del grupo III-V

Este grupo se caracteriza por tener una gran movilidad de portadores y con un gap directo, por lo que son ideales para su uso en dispositivos emisores de luz como LED y LASER.

1.3.-SÍNTESIS DE LOS NANOHILOS

En los últimos años, ha sido evidente el notable avance y evolución en la investigación y desarrollo en cuanto a la síntesis de nanohilos semiconductores. Este campo ha experimentado un crecimiento acelerado debido a la demanda continua de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños y eficientes.

Los métodos tradicionales de síntesis de nanohilos han sido refinados y optimizados para lograr un mejor crecimiento, más controlado y uniforme. A continuación, se detallarán algunas de las técnicas de síntesis de nanohilos más utilizadas.

La técnica de deposición química en fase vapor (CVD: Chemical Vapour Deposition) fue inicialmente desarrollada como una técnica para el recubrimiento de superficies con una película delgada, pero también se puede utilizar para la producción de materiales volúmenes de alta pureza. Implica el flujo de gases precursores en una cámara que contiene los objetos que queremos recubrir. Esas muestras se calientan hasta que se produce una reacción química cerca de la superficie del objeto con el fin de que se deposite en la superficie la película delgada que queremos[3].

Debido a la gran variedad de materiales que se pueden depositar, se han desarrollado distintas variantes del CVD dependiendo de las variaciones técnicas que se hagan.

En el CVD metal-orgánico (MO-CVD) los precursores se suministran a la cámara como compuestos orgánicos metálicos. Esta técnica es muy utilizada en el caso de los metales nobles, ya que son materiales escasos y de alto costo, por lo tanto, se ha sustituido el material volúmico por un revestimiento que es más económico. Algún ejemplo sería la elaboración de termorresistentes o el recubrimiento para la protección de instrumentación en los procesos de fundición de vidrio. Todavía hay dificultades en la aplicación comercial debido a las bajas tasas de crecimiento del recubrimiento y la falta de precursores adecuados[4].

El CVD mejorado mediante plasma (PE CVD), utiliza plasma para mejorar la reacción química de los reactivos. Esta técnica ha surgido como una técnica de síntesis clave para producir nanohilos alineados verticalmente[5].

El CVD a baja presión o LP-CVD utiliza presiones sub-atmosféricas lo que permite un control más preciso de la cinética de las reacciones químicas y de la difusión de los precursores en la fase gaseosa, esto propicia una deposición más uniforme y controlada de la película. Además, la baja presión reduce la probabilidad de reacciones no deseadas en la cámara.

Los nanohilos que se han estudiado en este trabajo se han formado mediante la técnica vapor-líquido-sólido (VLS).

Es necesario favorecer una dirección de crecimiento para la obtención de los nanohilos cuasi unidimensionales o suprimir las otras dos direcciones. Se puede conseguir mediante una plantilla en la que el material solo pueda crecer con la forma del nanohilo o mediante el crecimiento del nanohilo desde un punto de nucleación [6].

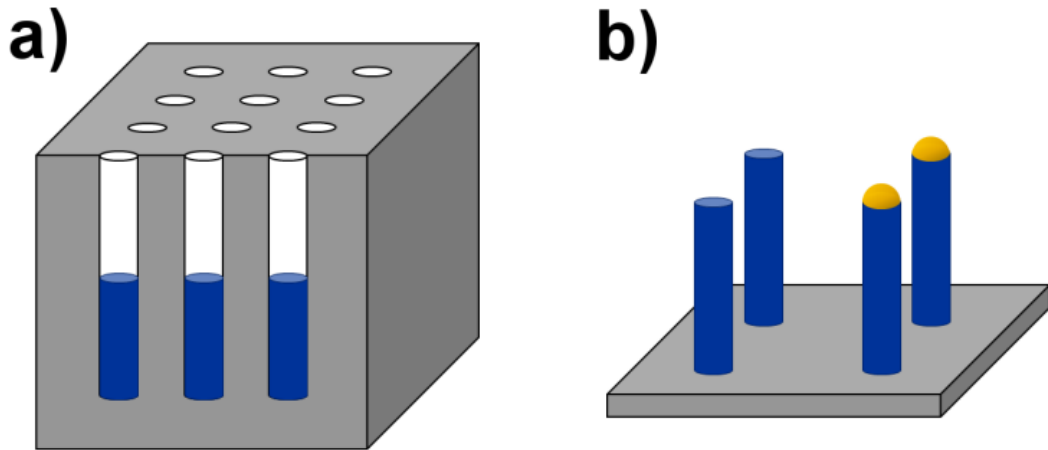


Figura 1.3.1 a) Crecimiento de nanohilos mediante plantilla. b) Crecimiento de nanohilos mediante un punto de nucleación.[6]

El VLS es una técnica efectiva para controlar el tamaño, la composición y la orientación de los nanohilos durante su crecimiento. El proceso comienza con un sustrato sólido, generalmente de silicio, el cual se recubre con una película delgada de un metal catalítico como el oro o la plata. El sustrato se calienta a temperaturas mayores que el punto eutéctico del sistema Au-Si, para crear gotas de aleación de Au-Si en la superficie del sustrato, las cuales actuarán como nucleantes para el crecimiento de los nanohilos.

El sustrato se dispone en una cámara de reacción que se llena con la mezcla de gases deseada, incluyendo el precursor gaseoso del material semiconductor que deseamos.

La cámara se calienta de manera que el precursor gaseoso se descompone y los átomos resultantes difunden hacia la superficie del metal catalítico en forma de vapor. En ese momento hay una reacción química en la interfaz entre el metal catalítico y el vapor, y los átomos se disuelven en el metal. Esta disolución causa la saturación del metal con el precursor.

A medida que continúa el suministro de precursor y se supera la concentración límite en el metal catalítico, los átomos del semiconductor empiezan a precipitar en forma sólida, comenzando el crecimiento del nanohilo a partir de la gota que actúa como catalizador.

El crecimiento se produce en la interfaz entre el metal catalítico y el vapor, y los nanohilos crecen hacia arriba desde el sustrato. La cantidad de precursor determinará la concentración, y el diámetro de la gota determinará el diámetro del nanohilo.

Las principales dificultades que plantea el uso de esta técnica residen en el control del tamaño de las gotas de Au, la incorporación de dopantes, así como impedir el crecimiento radial no deseado alrededor de los nanohilos.

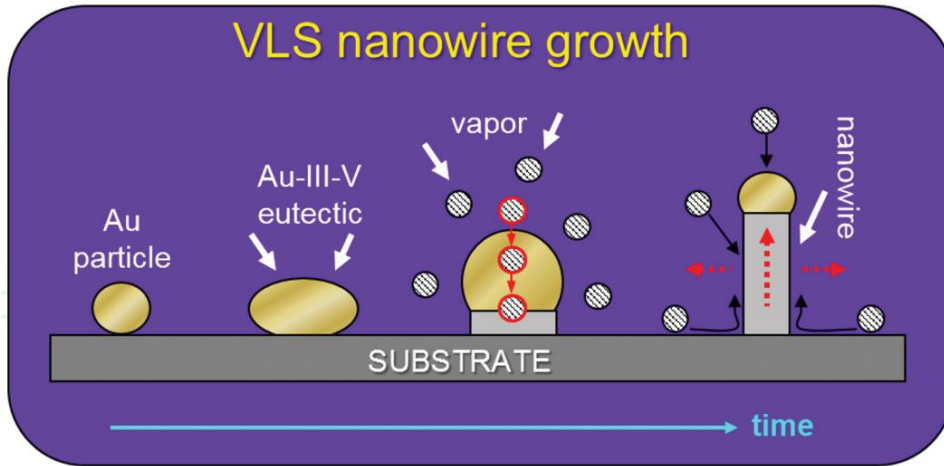


Figura 1.3.2 Esquema sobre el crecimiento y síntesis de los nanohilos mediante la técnica VLS con el oro como metal catalítico[1].

Más específicamente los nanohilos estudiados han sido crecidos sobre un sustrato de InP dopado tipo n, y presentan una heteroestructura axial, formados por una celda inferior de InP, con estructura n-i-p, y una celda superior de InGaP con la misma estructura, n-i-p, ambas unidas por medio de un diodo túnel formado por una heterounión p^+n^+ InGaP - n^+ InP. En la siguiente figura se muestra un esquema de la estructura de los nanohilos en estudio. Como dopante tipo p se ha empleado Zn y como dopante tipo n, el S.

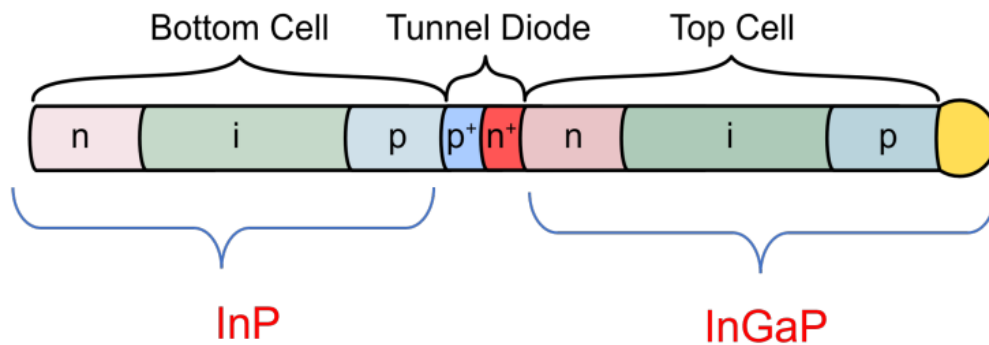


Figura 1.3.3 Esquema correspondiente a los nanohilos estudiados en este trabajo, formados por InP/InGaP. La parte superior corresponde con el oro utilizado como metal catalítico para el crecimiento del nanohilo mediante la técnica VLS.

El diodo túnel es una heterounión P-N de InGaP/InP la cual ha sido muy dopada de manera que la concentración de carga en esa zona es mayor que en el resto del nanohilo. Debido al dopaje degenerado en la heterounión, la región de vaciamiento se estrecha lo suficiente como para favorecer la corriente de los portadores por efecto túnel, de este modo los portadores no

tienen que superar la barrera pn para difundir. Este tipo de uniones se caracterizan por una conmutación rápida y baja tensión umbral.

1.4.-APLICACIONES. CÉLULAS SOLARES.

Todas las propiedades mencionadas anteriormente sobre los nanohilos, hacen de ellos unos materiales prometedores para crear nuevos nanodispositivos. Las aplicaciones más demandadas son como sensores, LEDs, láseres, células termoeléctricas, transistores y células solares. En todas estas aplicaciones el uso de nanohilos es imprescindible para poder desarrollar nanodispositivos con heterouniones entre distintos materiales, lo cual tiene sus beneficios.

En la fabricación de sensores altamente sensibles, gracias a la relación superficie/volumen del nanohilo y su capacidad para interactuar con su entorno a nivel nanométrico, se pueden detectar y medir pequeñas cantidades de sustancias químicas, biomoléculas o gases estudiando la diferencia en la conductividad del hilo[7,8]. Los sensores de luz utilizan el mismo fenómeno físico[9,10].

Los nanohilos se utilizan como una fuente de luz mediante los LEDs y láseres. Se emplean en LEDs de alta eficiencia y rendimiento, ofrecen una mayor área de emisión de luz y mayor eficiencia de conversión de la energía eléctrica en luz. Además, podemos ajustar la composición y tamaño del nanohilo de manera que la frecuencia de emisión sea la deseada[11].

Respecto a los láseres, se pueden construir gracias a los nanohilos, estructuras de cavidad óptica de tamaño nanométrico, favoreciendo la emisión de luz láser focalizada y coherente. Resulta que los nanohilos se comportan como guías de ondas, confinando y transportando la luz generada en su interior, debido a su morfología.

Otro ejemplo del uso de los nanohilos está en las células termoeléctricas. Estas células generan energía eléctrica aprovechando el efecto Seebeck, en el cual un material genera energía eléctrica al aplicar un gradiente de temperaturas a través de este. La eficiencia depende de la figura de mérito termoeléctrica (ZT):

$$ZT = S^2T/\rho\kappa$$

Donde S es el coeficiente Seebeck (el cual describe la relación entre la diferencia de temperatura y el voltaje generado), T es la temperatura, ρ es la resistividad eléctrica y κ la conductividad térmica. El objetivo es tener la mayor eficiencia posible, por lo tanto, hay que maximizar ZT. Para conseguir aumentar el valor de ZT, se necesita disminuir la resistividad y la conductividad térmica, pero en los materiales habituales, volúmenes, estas dos constantes están relacionadas de manera que al aumentar una disminuye la otra. Esta dificultad se puede resolver en los nanohilos, porque permiten reducir la conductividad térmica sin modificar las propiedades eléctricas[12].

En los transistores de efecto de campo, los nanohilos ofrecen un rendimiento mejorado y una mayor eficiencia respecto a los dispositivos convencionales. Esto es debido a que el canal de los CMOS se reemplaza por un nanohilo con la posibilidad de controlar las dimensiones y la alta calidad cristalina del nanohilo y de la superficie[13].

Las células solares o células fotovoltaicas son dispositivos que transforman la energía de la luz solar en electricidad gracias al efecto fotovoltaico. El material más empleado en su elaboración es el silicio, su abundancia en la corteza terrestre lo convierte en un material económico, aunque actualmente se están desarrollando dispositivos con otros materiales con mejores propiedades y mayores eficiencias.

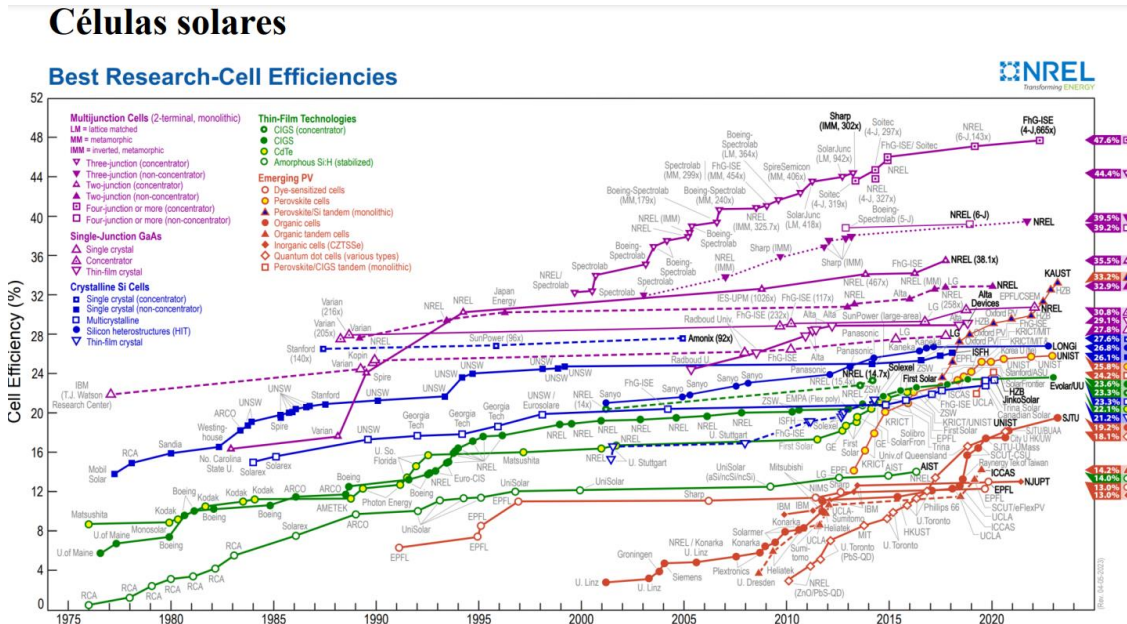


Figura 1.4.1 Eficiencias de las células solares a lo largo de los años. Las células de mayor eficiencia solo se han conseguido en laboratorios. Para grandes instalaciones la eficiencia sigue siendo bastante menor [14].

Las células solares basadas en nanohilos reducen el coste y el consumo de los materiales respecto a los dispositivos planares, pero han experimentado una menor eficiencia de absorción de luz y recolección de portadores, y debido a esto en la actualidad se sigue investigando para mejorar su eficiencia.

Se han fabricado células solares basadas en nanohilos de InP con una zona dopada tipo p, seguida de una zona intrínseca y que finaliza con una zona dopada tipo n. Se ha encontrado que el diámetro y la longitud del segmento dopado tipo n que se encuentra en la parte superior del nanohilo es crítico para el rendimiento de la celda. Las eficiencias han sido de un 13.8% [15].

Se puede mejorar la eficiencia si se desarrollan células solares tándem, ya que aprovechan una mayor ventana del espectro solar. Se caracterizan por combinar varias células solares con diferentes bandas prohibidas en una sola, alcanzando eficiencias de conversión más altas. Un ejemplo es la célula solar de triple unión GaInP/GaInAs/Ge [16]. La estructura consiste en de uniones p-n apiladas y formadas por distintos semiconductores que tienen un gap distinto. Al tener valores diferentes de gap, cada material aprovecha una parte del espectro, aumentando la absorción global y la eficiencia. Como la luz incide desde arriba, el material de mayor gap se encuentra en la parte superior absorbiendo los fotones más energéticos, y el material de menor gap se encontrará en la parte inferior y absorberá los fotones de menor energía.

Con la tecnología planar las uniones se tienen que hacer con semiconductores que tengan un parámetro de red parecido para que no aparezcan defectos en la estructura, esto provoca una limitación en la variedad de materiales que se pueden usar. Ese problema se soluciona justamente con la tecnología basada en nanohilos semiconductores.

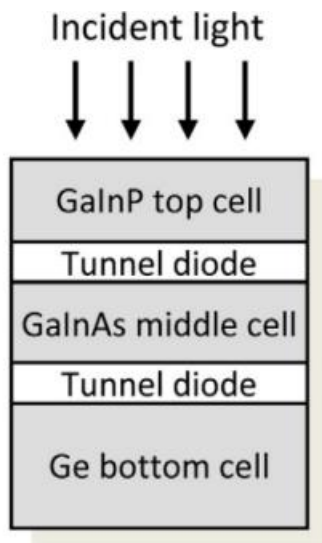


Figura 1.4.2 Estructura de una célula solar tándem de triple unión. Cada semiconductor está unido al siguiente mediante un diodo túnel [16].

Los nanohilos estudiados en este trabajo tienen como fin la elaboración de este tipo de células solares tándem.

La estructura del nanohilo de InP/InGaP se indica en la figura 1.3.3, donde se observa como la zona de InP y la de InGaP es n-i-p, de esta manera, las diferencias de concentración de portadores entre las regiones p y n generan un gradiente de carga a través de la región i, dando lugar a la creación de un campo eléctrico interno en dicha región.

Los pares electrón-hueco fotogenerados en la región intrínseca serán separados y transportados por la acción de dicho campo eléctrico. Los huecos se deslazarán hacia la región p, mientras que los electrones lo harán hacia la región n, generando de esta forma la corriente eléctrica utilizable.

Para unir ambas celdas del hilo de la forma más eficiente posible es necesaria la utilización de un diodo túnel en la unión para que los portadores puedan transportarse fácilmente por efecto túnel, en vez de tener que superar la barrera de potencial de una unión pn. Para que esto suceda la unión túnel debe ser lo suficientemente estrecha, y las concentraciones de dopado en ambas zonas de la unión lo suficientemente elevadas, como para que el nivel de Fermi se alinee en la banda de conducción (en el caso de la región n) con la banda de valencia (en el caso de la región p), dando lugar a una barrera muy estrecha que permita el efecto túnel de los portadores de carga.

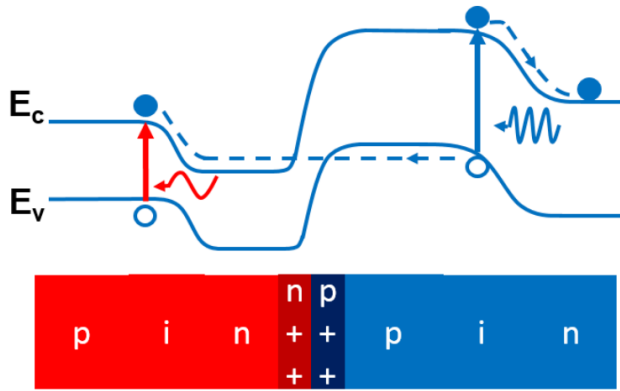


Figura 1.4.3 Estructura de bandas de una célula solar con estructura tándem. En la zona azul (InP) se absorben los fotones más energéticos y en la zona roja (InGaP) se absorben los fotones menos energéticos. Entre medias se encuentra el diodo túnel que se caracteriza por tener las bandas de energía muy curvadas, facilitando la corriente de los portadores por efecto túnel [17].

Cálculos teóricos apuntan a que la eficiencia máxima que se puede obtener con estas células solares es de un 35%, aunque de momento se han obtenido eficiencias en torno al 15%[17].

2.-MÉTODO EXPERIMENTAL

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se van a estudiar muestras de nanohilos de InP/InGaP, para lo cual se hará uso de diferentes técnicas de caracterización: espectroscopias Raman y fotoluminiscencia. El objetivo es tener una visión lo más completa posible de su estructura, su composición y sus propiedades ópticas. Para ello, primero se va a explicar en qué consisten las técnicas utilizadas para la caracterización y seguidamente se va a detallar el proceso de preparación de las muestras y los resultados obtenidos.

2.1.-ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para este trabajo se ha empleado la espectroscopía Raman, ya que es una herramienta de caracterización óptica ideal para estudiar los nanohilos, a parte de otros sistemas.

Cuando la luz interacciona con la muestra pueden tener lugar diferentes procesos: reflexión, absorción, transmisión o dispersión (scattering) de la luz.

La espectroscopia Raman se basa en la dispersión de la luz. La dispersión puede ser elástica o inelástica. Que una dispersión sea elástica significa que la frecuencia del fotón incidente y dispersado es la misma, por lo tanto, su energía no ha cambiado, este proceso se conoce como dispersión Rayleigh.

La dispersión inelástica es el fenómeno que nos interesa, ya que en este caso la energía del fotón incidente y dispersado no es la misma, ha interactuado con el material produciéndose un intercambio de energía.

El efecto Raman es un fenómeno de la dispersión inelástica que involucra a los fonones, que son cuasi partículas asociadas a las excitaciones elementales de los sólidos, más específicamente a las vibraciones de la red cristalina. De este modo, esta técnica es muy sensible a la estructura atómica de la muestra, por lo que nos permite obtener información sobre: la orientación del sólido, el dopado o su composición. Por lo tanto, el efecto Raman consiste en observar la pérdida o ganancia de energía del fotón incidente respecto del fotón dispersado tras interactuar con el material.

Cada material tiene una relación de dispersión característica asociada a los fonones, cada sustancia tiene su propia estructura molecular y configuración de átomos por lo que es una buena técnica para analizar el tipo de material y su composición.

Hay dos descripciones del efecto Raman, la semiclásica y la cuántica.

2.1.1.- DESCRIPCIÓN SEMICLÁSICA

La descripción semiclásica del efecto Raman se basa en las interacciones electromagnéticas. El efecto Raman consiste en el acoplamiento del campo electromagnético de la luz incidente con los fonones ópticos a través del momento dipolar eléctrico inducido. Por lo tanto, para el estudio, primero vamos a representar la onda electromagnética incidente como una onda monocromática linealmente polarizada.

$$\vec{E}(\omega_i) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{x} - \omega_i t)} \quad (1)$$

Donde \vec{k}_i es el vector de onda incidente y ω_i la frecuencia angular incidente. Esta onda electromagnética induce sobre el material una polarización:

$$\vec{P}(\omega_s) = \chi \vec{E}(\omega_i) \quad (2)$$

La polarización dependerá de la susceptibilidad del material χ y de la amplitud del campo eléctrico $\vec{E}(\omega_i)$.

Por otro lado, las coordenadas normales de las vibraciones reticulares (fonones) Q_j pueden representarse como:

$$Q_j = Q_{j0} e^{\pm(\vec{q}_j \vec{x} - \omega_j t)} \quad (3)$$

Donde \vec{q}_j es el vector de onda del modo normal y ω_j la frecuencia angular del modo normal.

La susceptibilidad en un caso general será un tensor, el cual se podrá desarrollar en serie de potencias de las coordenadas normales Q_j en torno a la posición de equilibrio. Si suponemos la participación de un único fonón, nos quedamos con el primer término de la serie:

$$\chi = \chi_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots \quad (4)$$

El subíndice 0 significa que la derivada está evaluada en el punto sin movimiento atómico. Si sustituimos el tensor susceptibilidad en la ecuación de la polarización **(2)** obtenemos lo siguiente:

$$\vec{P}(\omega_s) = \chi_0 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{x} - \omega_i t)} + \vec{E}_0 \sum_j \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{j0} e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}_j) \vec{x} - (\omega_i \pm \omega_j) t]} + \dots \quad (5)$$

El primer término de la polarización corresponde a la dispersión Rayleigh, porque se produce radiación con la misma frecuencia que la incidente. El segundo término corresponde con la dispersión Raman.

El vector de onda y la frecuencia angular de dispersión pueden identificarse con las expresiones en el exponente del término de la dispersión Raman. Con la conservación del momento y la energía se obtiene:

$$\begin{aligned} \hbar \vec{k}_s &= \hbar \vec{k}_i \pm \hbar \vec{q}_j \\ \hbar \omega_s &= \hbar \omega_i \pm \hbar \omega_j \end{aligned} \quad (6)$$

Donde \vec{k}_s y ω_s corresponden al vector de onda y frecuencia angular de la luz dispersada.

La expresión con el signo - corresponde con las radiaciones Stokes (S) y con el signo + con las radiaciones Anti-Stokes (AS).

S y AS nos dan la misma información y se encuentran simétricamente respecto a la radiación Rayleigh. La radiación S corresponde con la excitación de un fonón de la red, y la radiación AS corresponde con la absorción de la energía por parte de un fonón ya existente,

Si representamos el espectro, obtenemos los dos picos simétricos, pero tienen distinta intensidad. Esto es debido a que la probabilidad de dispersión no es igual en ambos casos.

La dispersión S es más probable que la AS, porque S implica generar un fonón y AS implica que el fonón ya está generado, lo cual es menos probable. Si se aumenta la temperatura, aumenta el número de fonones, aumentando la intensidad de la radiación AS.

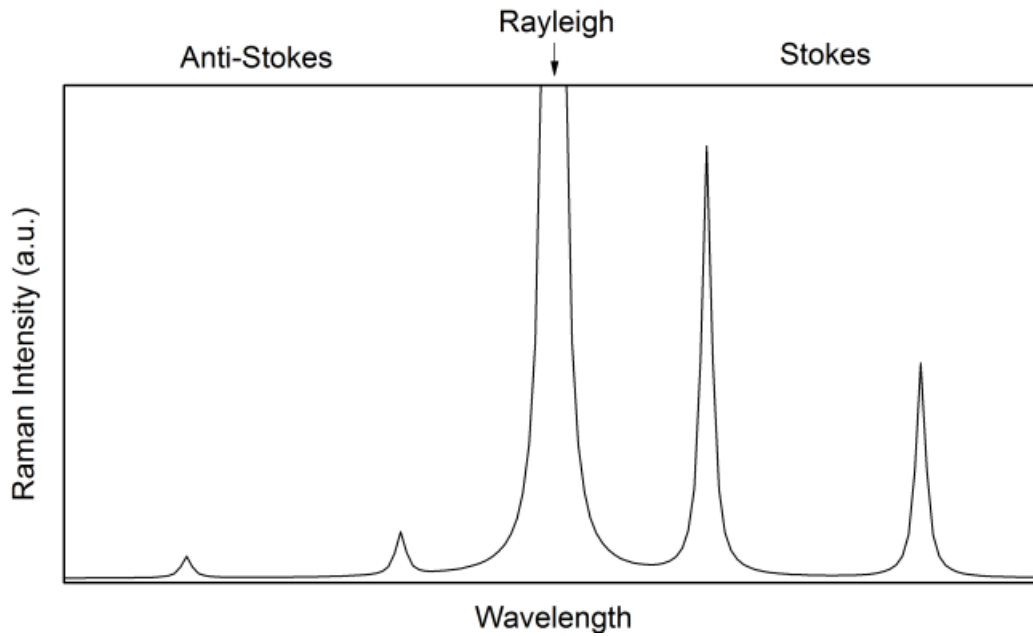


Figura 2.1.1 Espectro Raman esperado, donde se muestran la posición de la radiación Rayleigh y las posiciones simétricas de las radiaciones AS y S.

Para entender más los espectros es importante saber de qué valores depende la intensidad Raman.

La intensidad es proporcional a la sección eficaz total, que puede calcularse como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S = V\omega_S^4 |\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2 (n + 1) \quad (7)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{AS} = V\omega_{AS}^4 |\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2 n$$

Donde V es el volumen de interacción, \vec{e}_i y \vec{e}_s son los vectores de polarización incidente y de la luz dispersada respectivamente, n viene de la estadística de Bose-Einstein y R corresponde al tensor Raman y contiene la información sobre la simetría del cristal.

$$R \propto \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j}\right)_0$$

Finalmente obtenemos que:

$$I \propto \sigma I_0 \propto V \omega^4 E_0^2$$

Donde σ es la sección eficaz total.

2.1.2.- DESCRIPCIÓN CUÁNTICA

La descripción cuántica tiene bastantes ventajas, ya que permite estudiar el fenómeno Raman mediante fotones y fonones y sus niveles de energía.

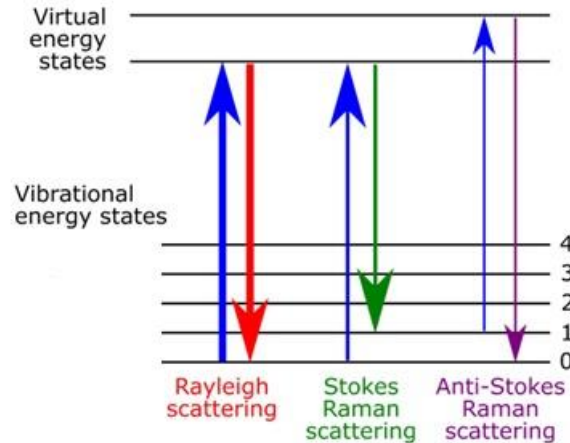


Figura 2.1.2 Se muestran las tres dispersiones que se producen en el efecto Raman.

La dispersión Rayleigh se produce cuando un fotón incidente excita el sistema hasta un estado de energía virtual y al desexcitarse decae nuevamente al estado fundamental emitiendo un fotón con la misma energía que el incidente.

En la dispersión Raman Stokes, tras la interacción con el fotón incidente, el sistema decae a un estado vibracional excitado, emitiendo radiación de menor energía que la incidente y creando un fonón simultáneamente.

Por último, la dispersión Raman Anti-Stokes se produce cuando inicialmente el sistema está en un estado vibracional excitado y tras la interacción con el fotón incidente el sistema decae a un estado de energía fundamental emitiendo un fotón de mayor energía que el incidente y el fonón preexistente desaparece.

2.2.-FOTOLUMINISCENCIA

Otra de las técnicas utilizadas para este trabajo ha sido la fotoluminiscencia (PL). La fotoluminiscencia consiste en la emisión de luz por parte de una muestra cuando es excitada mediante fotones.

Cuando el haz laser incide sobre la muestra, los electrones del semiconductor que se encuentran en la banda de valencia absorben la energía de los fotones y promocionan a la banda de conducción, generando lo que se conoce como un par electrón-hueco. Una vez allí pueden difundir y recombinarse. La energía procedente de la recombinación puede ser liberada de forma radiativa (fotones) o no radiativa (fonones). Estos fotones emitidos por la muestra son los que se analizarán para caracterizar el hilo.

Para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, es necesario que el fotón incidente tenga al menos la energía del gap del semiconductor. El gap puede ser directo o indirecto. En el caso del gap directo, el máximo de la banda de valencia tiene el mismo momento que el mínimo de la banda de conducción, de manera que la recombinación se produce de forma radiativa, es decir, emitiendo un fotón. Por el contrario, en el caso de

tener un gap indirecto, el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción, y la recombinación ya no es directa, necesita de la asistencia de un fonón para que se produzca la conservación del momento. La necesidad de que participe un fonón hace que sea un proceso mucho más improbable que en el caso de materiales de gap directo.

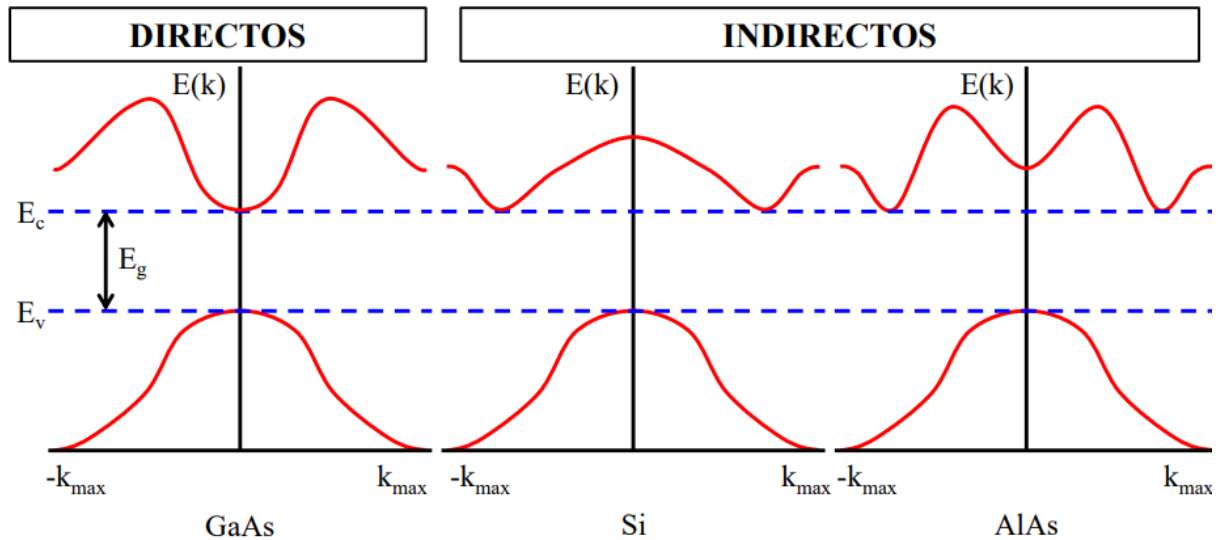


Figura 2.2.1 Diagrama de bandas de varios semiconductores, directos e indirectos.

Respecto a las muestras de nanohilos de este trabajo, es importante analizar cómo son las bandas tanto de InP como de InGaP, para tener claro el diagrama de espectros que deberíamos obtener en la fotoluminiscencia.

El InP tiene un gap directo de 1.34 eV a 300 K, que es equivalente a 924 nm, y el InGaP dependerá de la concentración de Ga e In que presente la aleación, por lo tanto, puede variar entre 1.34 eV (924 nm), que es la emisión correspondiente al InP, y 2.25 eV (550.6 nm), que es la correspondiente al GaP.

Será importante analizar la emisión de la zona InGaP, debido a que, a partir de una concentración de Ga (0.65), el semiconductor pasa a tener gap indirecto.

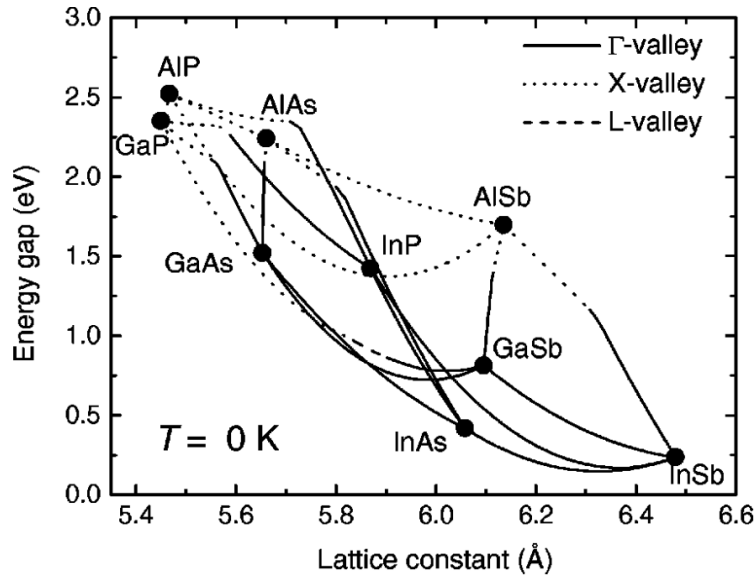


Figura 2.2.2 Gráfica donde se representa la energía del gap y el parámetro de red de varios semiconductores. Las líneas discontinuas indican que el gap es indirecto y no hay recombinaciones radiativas.

2.3.-DESCRIPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras son nanohilos heteroestructurados de InP/InGaP fabricados con distinta concentración de galio e indio.

Según lo explicado en el apartado 1.3, los nanohilos han sido crecidos con la técnica VLS, en un sustrato de InP dopado tipo n con S. El oro como metal catalizador se ha calentado hasta los 363°C y después se han introducido los precursores. Al ser un material formado por dos semiconductores, tendremos que introducir los precursores que deseemos en el momento adecuado.

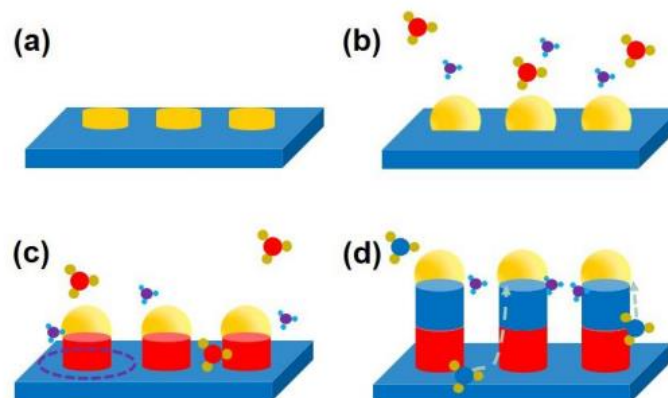


Figura 2.3.1 Esquema del crecimiento de los nanohilos estudiados.

Los parámetros clave para el crecimiento son la temperatura, la presión, los flujos de gas y la relación entre los semiconductores del grupo V y III. En el crecimiento de InGaP los precursores para el grupo III son TMI_n y TMGa, y el precursor del grupo V es el PH₃.

Otro aspecto importante de la estructura de los nanohilos es su dopado, ya que tienen una estructura p-i-n. Los dopantes más comunes de tipo n para materiales InP-GaInP son el azufre (S), el silicio (Si), el estaño (Sn) y el telurio (Te), y es muy importante elegir un dopante adecuado, ya que afectan al crecimiento de los nanohilos en el proceso VLS. Los dopantes de tipo p que se suelen utilizar son magnesio (Mg) y zinc (Zn).

Para el diodo túnel, se han realizado varias pruebas y se ha comprobado que funcionan bien como dopantes el Zn para InGaP y el Sn y S para la zona InP.

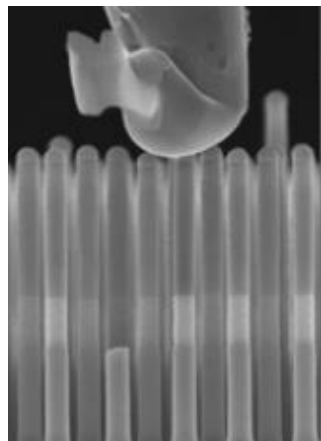


Figura 2.3.2 Imagen SEM del nanohilo de InP/InGaP [17]

En la figura 2.3.2 se pueden observar las tres partes del nanohilo: en la zona inferior, InP, en la zona media y más clara el diodo túnel, y en la parte superior, el InGaP, terminando con una zona de oro que corresponde con el metal catalítico.

La longitud óptima de los hilos es de aproximadamente de 3 μm , con un diámetro de 100 nm. La unión túnel apenas mide unos 30-50 nm para el InP, y 100-200nm para el InGaP.

Antes de proceder a la medición de las muestras, es necesario conseguir nanohilos individuales, es decir, tienen que estar aislados para poder medir realmente las características de uno sólo sin que haya influencia de los nanohilos de alrededor, ya que, si tenemos varios, al realizar la espectroscopia Raman obtendríamos valores mezclados y no representativos.

Los nanohilos inicialmente se encuentran sobre el sustrato de InP dispuestos verticalmente en hileras, como se muestra en la figura 2.3.3, para retirarlos y depositarlos en un sustrato de Silicio recubierto por una capa de oro hay varias técnicas.

Una de ellas consiste en sumergir la muestra donde se han crecido los nanohilos en un baño de ultrasonidos con metanol. De manera que se separen los nanohilos del sustrato y queden suspendidos en el metanol. Finalmente retiramos con un cuentagotas parte del metanol con los nanohilos y lo depositamos en el nuevo sustrato.

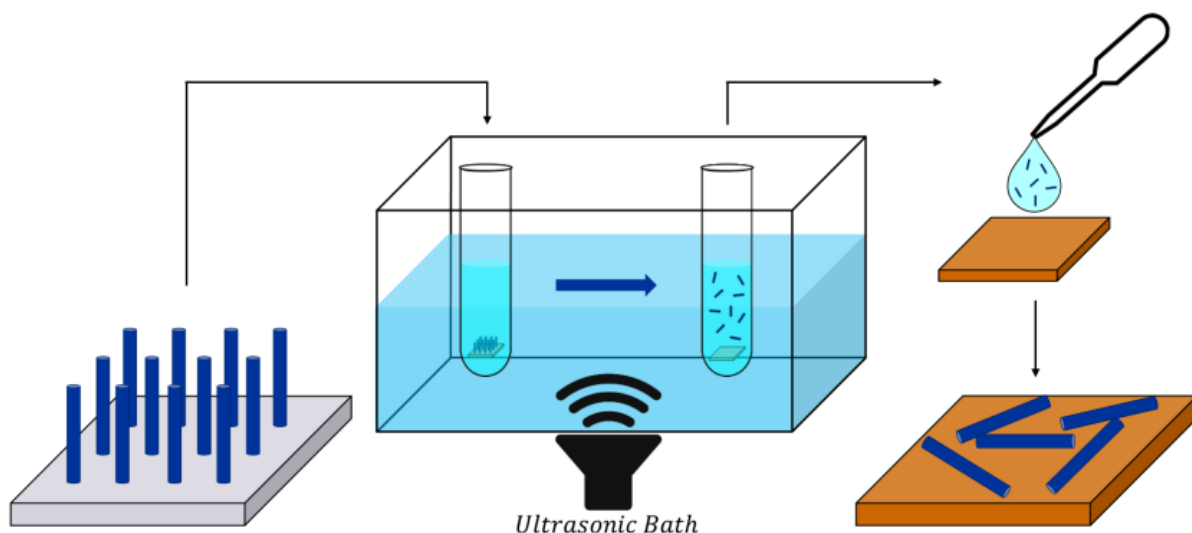


Figura 2.3.3 Esquema de la preparación de la muestra. Se muestra el baño de ultrasonido para separar los nanohilos del sustrato, y la deposición en el nuevo sustrato con un cuentagotas.

La otra técnica se basa en la transferencia de los nanohilos mediante el uso de papel óptico: para ello se pasa suavemente el papel óptico sobre la muestra, para así arrancar los nanohilos del sustrato original y, posteriormente, se depositan en el nuevo sustrato.

Para este trabajo se ha utilizado la segunda técnica.

La utilización de un sustrato de Si recubierto con una capa de oro nos aporta una amplificación de la señal Raman y favorece la disipación de calor por parte del nanohilo, evitando de este modo que el láser lo sobrecaliente, ya que la conductividad térmica de los nanohilos es muy pobre.

2.4.-EQUIPO. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

Una vez que se han depositado las muestras en el sustrato de silicio recubierto de oro, es el momento de empezar las medidas. Comenzaremos con la espectroscopía Raman, para caracterizar el nanohilo y poder calcular, finalmente, la concentración de galio que contienen y los posibles efectos del dopado.

El equipo utilizado para la adquisición de los espectros fue el HORIBA Labram Raman Soleil. Se empleó un láser verde, de longitud de onda 532 nm, para excitar las muestras. Las potencias con las que se trabajaron fueron desde 5.7 μ W para la PL hasta los 5.7 mW para el Raman.

Las medidas fueron realizadas con un objetivo de x100, con una apertura numérica de 0.9, lo que permite tener una resolución espacial inferior a 1 μ m, de acuerdo con la fórmula de Abbe.

El segundo paso es la calibración, es necesario calibrar la longitud de onda de la luz dispersada. Para ello se utiliza una muestra de silicio de la cual se sabe que el pico Raman característico se obtiene en 520.6 cm^{-1} . Si analizamos el espectro que aparece para la muestra, se observa un pico de gran intensidad exactamente en 520.6 cm^{-1} . Si no coincidiera, el dispositivo puede autocalibrarse.

Finalmente, es muy importante que el láser esté bien enfocado para que la zona iluminada sea la menor posible. De esta manera el espectro que obtengamos será representativo de una zona concreta del nanohilo, ya que, si iluminamos todo el nanohilo, no se podrá distinguir de donde procede la luz difundida.

Para las medidas Raman se utiliza una red de difracción de 2400 líneas/mm y para las medidas de PL, una red de 150 líneas/mm.



Figura 2.4.1 Imagen del equipo Raman.

Una vez calibrado el equipo, ya está todo preparado para comenzar las medidas de los nanohilos; se cambia la muestra de silicio por la muestra con los nanohilos que queremos medir.

Como el sistema Raman tiene incorporado un microscopio óptico, el trabajo de búsqueda de nanohilos en la muestra se facilita, aunque hay que ser muy cuidadosos con los nanohilos que se usan para los espectros, ya que, si son nanohilos muy cortos, si tenemos en cuenta que el spot del láser es de en torno a $1 \mu\text{m}$, va a ser muy difícil poder diferenciar las diferentes partes del hilo.

Para buscar los nanohilos y poder encontrarlos más tarde, seleccionamos el microscopio con el objetivo de x5, una vez que nos situemos en la zona deseada, seleccionamos el objetivo x100, con el cual podremos ver los nanohilos.

Es muy importante que el nanohilo elegido esté aislado, como se ha comentado anteriormente, que su estructura esté completa, célula InP, diodo túnel y célula InGaP, y, por último, es recomendable que los nanohilos se encuentren en una posición horizontal, orientados paralelamente con la polarización del láser para obtener la máxima intensidad Raman.

El rango de la medida se posiciona entre 250 y 450 cm^{-1} , porque los picos característicos Raman de la muestra aparecen en ese rango. Se hace un barrido a lo largo de todo el nanohilo

con el láser de 532 nm con una potencia suficientemente alta para observar los picos con claridad, pero sin calentar el nanohilo. Se tomarán medidas cada 0.1 μm con un tiempo de adquisición de 1s y con dos acumulaciones.

Los picos que se observan en la espectroscopia Raman están directamente relacionados con la estructura y composición de la red cristalina.

En la zona InP se espera un pico característico sobre los 304 cm^{-1} que corresponde con el modo de vibración TO (Trasversal Óptico) y otro modo LO (Longitudinal Óptico) a 346 cm^{-1} .

Por el contrario, el comportamiento de la aleación InGaP todavía está bajo estudio, no habiendo una opinión unificada al respecto. Algunos autores afirman que presenta un comportamiento de dos modos modificados, presentando dos modos LO, uno de ellos denominado InP-Like y el otro, GaP-Like, y un único modo TO (TO_M). Por el contrario, otros autores defienden la teoría de un comportamiento de dos modos, donde, a mayores de los picos mencionados anteriormente, aparece otro TO (TO_m) a mayor frecuencia. Este último es más difícil de identificar porque suele aparecer oculto por los modos LO. En algunos artículos hablan de este modo como un tipo de modo asociado a impurezas, el cual conecta el modo local del galio en el InP con el modo resonante del indio en la red de GaP.

Además, las frecuencias a la que aparecen estos picos varían con la concentración de Ga e In, por lo tanto, se puede usar la posición espectral de los picos para el cálculo de la concentración[18].

La concentración puede calcularse mediante la siguiente fórmula empírica[19].

$$\omega_{LO(\text{GaP-Like})} = 404.99 - 38.97x - 18.18x^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (8)$$

$$\omega_{LO(\text{InP-Like})} = 394.59 - 80.36x + 30.26x^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (9)$$

$$\omega_{\text{TO}_M(\text{InGaP})} = 368.82 - 88.95x + 26.04x^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (10)$$

$$\omega_{\text{TO}_m(\text{InGaP})} = 395.02 - 54.26x + 6.72x^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (11)$$

Siendo x la concentración de indio.

En el diodo túnel, en la zona p+InGaP, aparece un fenómeno muy interesante, un modo acoplado fonón LO - plasmón (LOPCM: LO phonon- plasmon coupled mode), en torno a 354 cm^{-1} . Esta región está muy dopada, lo que resulta en una alta densidad de carga. Por lo tanto, cuando la luz láser incide sobre la superficie del nanohilo, las cargas oscilan colectivamente en respuesta al campo electromagnético de la luz. Esas oscilaciones colectivas se llaman plasmones y pueden interactuar con los fonones longitudinales ópticos por medio de los campos eléctricos macroscópicos asociados[20].

3.-RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se han estudiado tres muestras de nanohilos con diferente concentración de galio en la zona de InGaP. Mediante las técnicas de caracterización micro-Raman y micro-fotoluminiscencia se analizarán tanto su estructura, el perfil de dopado y la concentración de galio.

Se han analizado diversos nanohilos de cada una de las tres muestras, mostrando en este trabajo los resultados más representativos de cada una de ellas.

Todos los espectros se han tomado haciendo un barrido del nanohilo de izquierda a derecha, a lo largo de su eje, en pasos de $0.1\mu\text{m}$; solo recordar que la estructura del nanohilo en todos los casos es:

InP(n-i-p) / InGaPp+ diodo túnel / InPn+ diodo túnel / InGaP (n-i-p)

Hay que tener en cuenta que en todas las muestras analizadas la sección p+InGaP del diodo túnel presenta una concentración de galio de en torno al 80 %.

3.1.-Muestra 1: InP-InGaP (9% Ga)

La primera muestra analizada se corresponde con nanohilos con baja concentración de Ga en la célula superior de InGaP, en torno al 9%.

La longitud media de los nanohilos es de 5 - 6 μm .

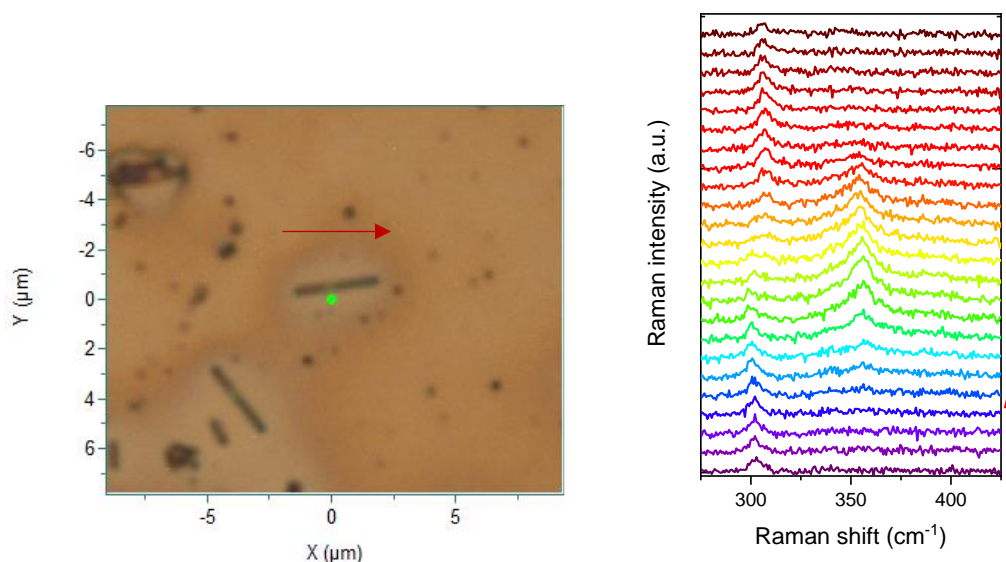


Figura 3.1.1 Imagen óptica del nanohilo de $3.5\mu\text{m}$ junto con los espectros Raman obtenidos a lo largo del hilo. La flecha roja indica el sentido del barrido.

Del barrido longitudinal hecho a lo largo del hilo se pueden diferenciar las tres regiones características del mismo: la célula de InP, el diodo túnel, y el segmento superior de InGaP.

Separamos los espectros más característicos de cada región del hilo en la siguiente Figura 3.1.2.

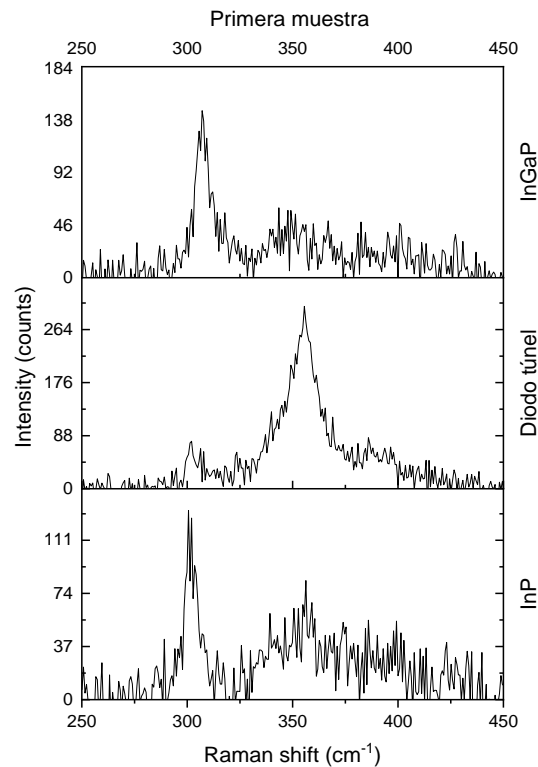


Figura 3.1.2 Espectros Raman de la primera muestra donde se ha seleccionado un espectro de cada zona de la que se compone el nanohilo.

Primero comenzamos analizando la región de InP, cuyo espectro está representado en la parte inferior de la figura 3.1.2. En este caso solo se ve un pico situado a 302 cm^{-1} , asociado con el modo de vibración TO del InP. El modo LO InP, el cual debería aparecer en torno a 346 cm^{-1} , no se observa. De acuerdo a las reglas de selección Raman, esto sugiere que se trata de una estructura zinc blenda y que la cara expuesta al láser es la (110).

En la zona media se representa el espectro Raman del diodo túnel. Solo somos capaces de identificar la zona p+InGaP, la parte n+InP del diodo túnel no se llega a observar.

Se sabe que en el diodo túnel hay una concentración de Ga de $\approx 80\%$, por eso, en este caso, se observa el modo LO GaP-like a 392 cm^{-1} , y el modo LO InP-like, a 385 cm^{-1} , pero ambos con baja intensidad.

Lo que llama la atención de este espectro es la presencia del pico asimétrico a 355 cm^{-1} . Si tenemos en cuenta la posición del pico LO-GaP y las ecuaciones 8 - 9 mencionadas anteriormente, podemos, por un lado, estimar la concentración de Ga del diodo túnel: 0.71, y, por otro lado, estimar a qué frecuencia debe aparecer el modo TO_M del InGaP: a 345.2 cm^{-1} . Por lo que el pico a 355 cm^{-1} no puede corresponder con dicho modo, sino que está asociado a un modo acoplado fonón LO – plasmón (LOPC). La asimetría del pico se debe a la presencia residual del modo TO_M .

Los modos LOPC siguen la misma regla de selección que los fonones LO, por lo que la observación de los modos LO evidencian una ruptura de las reglas de selección en la unión

túnel. La intensidad del modo LOPC se debe a la fuerte resonancia electromagnética que se produce en el lado p+InGaP de la unión túnel.

Cuando el láser sale de la unión túnel y entra en la parte superior de InGaP, el espectro cambia como se observa en el espectro superior de la figura 3.1.2.

Por un lado, se tiene el modo TO_M InGaP. a 308 cm^{-1} , y con menor intensidad se llega a ver un pico más ancho a mayor frecuencia, el cual puede contener los modos LO de la aleación. El hecho de que se observe el modo TO tan estrecho se debe a la baja concentración de Ga que presenta esta muestra. En este caso podemos ver como sí se cumplen las reglas de selección, ya que solo se observa el modo TO permitido.

A continuación, mediante la técnica de caracterización de fotoluminiscencia podemos completar los resultados obtenidos mediante espectroscopia micro-Raman.

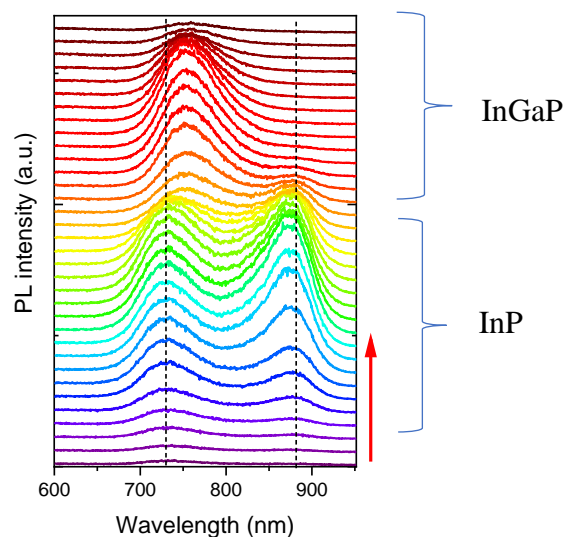


Figura 3.1.3 La gráfica ofrece los espectros obtenidos a lo largo del hilo. La flecha roja marca el sentido del barrido comenzando desde la zona InP hacia la zona InGaP.

Como se ha mencionado anteriormente, el InP presenta un gap de 1.34 eV, lo que corresponde con una emisión a 925 nm.

Sin embargo, el InP tiene una emisión muy pobre debido a una alta densidad de estados superficiales que capturan los portadores.

Por otro lado, el gap del InGaP depende de la concentración de Ga; para el 9% teórico que presentan las muestras el gap se encuentra a 1.42 eV (871 nm).

En los espectros de la figura 3.1.3 correspondientes a la región de InP, no se observa la banda a 925 nm, pero sí aparecen dos bandas: una de ellas en 732 nm y otra en 875 nm.

La primera banda a más altas energías (732 nm) no puede corresponder con el InP, en su defecto esta emisión puede deberse a la presencia de una capa parásita de InGaP crecida radialmente durante el proceso de síntesis del nanohilo. Dicha capa presenta una composición de Ga mayor que la de la célula de InGaP, pues al aparecer la banda a energías más altas indica que es más rica en Ga que la célula de InGaP, ver espectros en la parte superior del barrido. La capa es muy delgada, por lo que no se pudo detectar en Raman.

El segundo pico a 875 nm corresponde con la emisión del InP, aunque está desplazado hacia el azul con respecto a la emisión esperada a 925 nm, la emisión en nanohilos se hace a mayor energía asociada con fenómenos de curvatura de bandas (band bending).

Cuando un material presenta una alta concentración de dopado de tipo n puede darse el efecto conocido como Burstein Moss (BM), en el cual el valor efectivo del gap óptico se desplaza hacia las altas energías debido al llenado de la banda de conducción. Otros factores de signo contrario (estrechamiento de la banda) son el *band tailing*, producido por las interacciones de electrones con impurezas y, por último, la reducción del gap debido a la interacción de muchos cuerpos cuando las concentraciones son muy altas.

El efecto BM es inversamente proporcional a la masa efectiva de los portadores, por lo que en este caso, en la región n dominará el ensanchamiento del gap óptico, mientras que en la región p predomina el estrechamiento.

Si analizamos en detalle los espectros obtenidos podemos ver que no hay una variación señalable en la banda, lo que indica una baja concentración de portadores.

Respecto al diodo túnel, debido a la longitud del hilo, no se ha podido distinguir con exactitud esta zona. Hay que tener en cuenta dos factores a la hora de analizar esta parte del hilo; por un lado, la celda de p+ InGaP de la unión contiene un 80 % de Ga, por lo que al presentar gap indirecto la aleación no emite. Por otro lado, la longitud de la zona n+InP es de unas 30-50nm, por lo que probablemente este vacía de portadores debido a la región de vaciamiento generado en la unión pn, además el campo electromagnético asociado a la luz incidente es expulsado del sector de InP, por consiguiente, no se hace una excitación suficiente del segmento de InP del diodo túnel.

Por último, en la zona InGaP, al tener una concentración de Ga de 9% el gap es directo, y podemos observar una banda a 755 nm. Si comparamos esta emisión con la de la capa parásita podemos ver cómo esta región del hilo presenta un menor contenido en Ga, ya que la banda aparece a menores energías. Esto se puede explicar mediante las distintas dinámicas de crecimiento axial y radial.

3.2.-Muestra 2: InP-InGaP (19% Ga)

La siguiente muestra analizada contiene aproximadamente un 14-19% de Ga en el segmento superior de InGaP. El hilo seleccionado tiene una longitud de 7.4 μm . Este hilo tiene una longitud mayor que el primero, por lo tanto, al realizar el barrido con el láser se pueden diferenciar mejor las distintas zonas que lo componen.

Como en el caso anterior comenzamos analizando los resultados obtenidos de las medidas de μ -Raman.

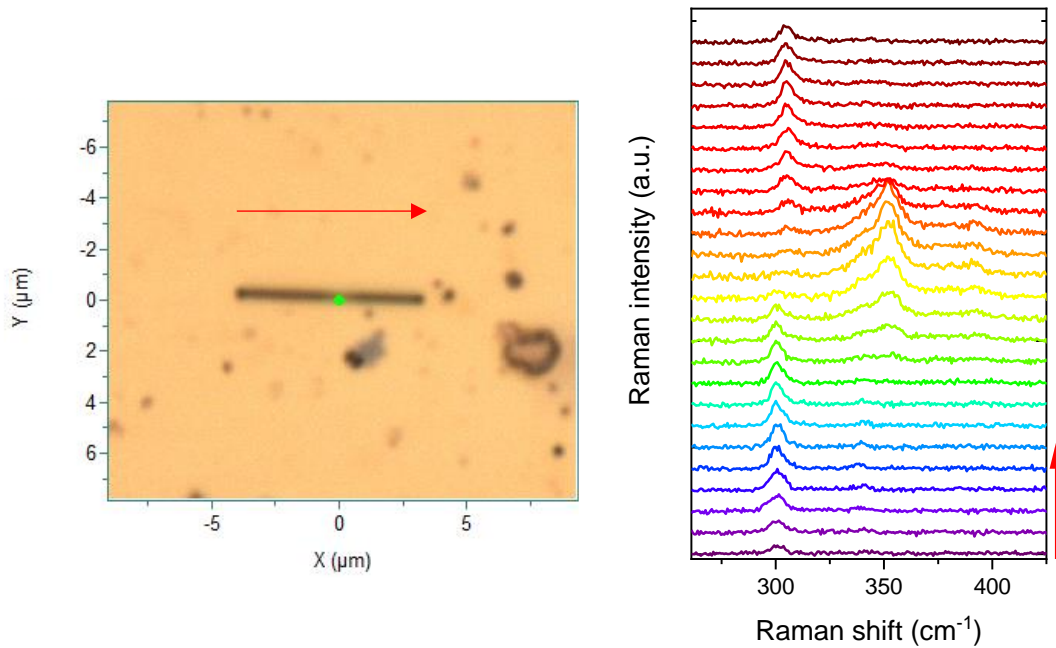


Figura 3.2.1 Imagen óptica del nanohilo de 7.4 μm analizado junto con los espectros Raman obtenidos en cada punto. La flecha roja indica el sentido del scan.

En esta ocasión, en la parte inferior de la gráfica, en los espectros correspondientes al InP, se pueden observar los dos modos. De forma más nítida se distingue el modo TO a 302 cm^{-1} , y de forma más débil, a 340 cm^{-1} , se observa el modo LO (ver Figura 3.2.2), correspondiendo esto con una estructura Zinc-Blenda como en el caso anterior. La observación del modo LO sugiere una configuración de scattering ligeramente diferente a la retrodifusión en la cara (110), probablemente el hilo depositado esté ligeramente rotado con respecto a su eje.

A medida que entramos en el diodo túnel empiezan a surgir los modos asociados al InGaP debido a la alta concentración de Ga que presenta la región p+. En la figura 3.2.2 se puede ver cómo en el diodo túnel se distinguen los modos: LO-GaP a 391 cm^{-1} , y LO-InP a 383 cm^{-1} , y nuevamente podemos ver el modo LOPC a 355 cm^{-1} , el cual presenta un perfil asimétrico debido a la presencia residual del modo TO_M a más bajas frecuencias.

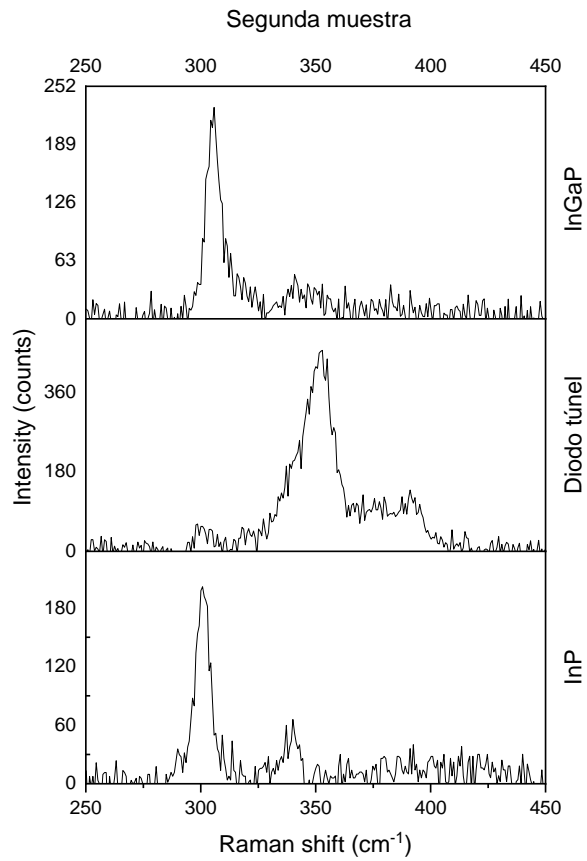


Figura 3.2.2 Espectros Raman de la segunda muestra, diferenciando las tres zonas de las que se compone el nanohilo.

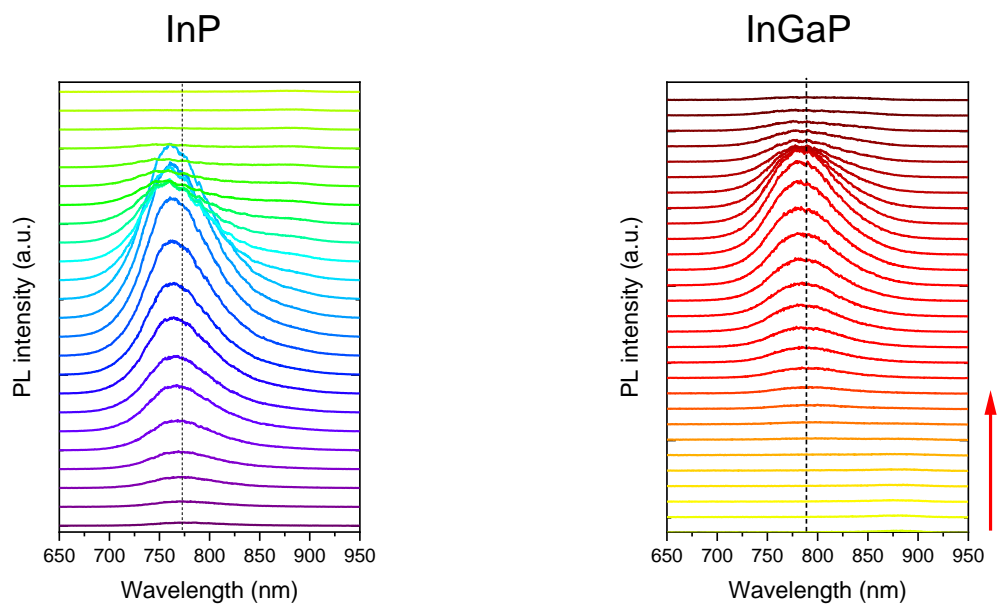


Figura 3.2.3 PL donde se observan los espectros correspondientes a las células de InP y de InGaP respectivamente.

Respecto a la célula de InP, aparece una banda de alta intensidad a 768 nm. Esta banda no corresponde al InP, sino que está asociada con la capa radial de InGaP. El desplazamiento de dicha banda a medida que se recorre el hilo se debe a que no presenta una composición homogénea, parece que aumenta la concentración de Ga en torno a la zona p.

Cuando el haz entra en el diodo túnel no se obtiene señal proveniente de la zona p+InGaP como es de esperar; sin embargo, en esta muestra si se obtiene una débil señal de la región n+InP (ver Figura 3.2.4) a 878 nm. Esta emisión débil no presenta desplazamiento debido al fuerte dopaje, por consiguiente, la región n+ InP del diodo túnel se vacía de portadores, debido al campo de la unión.

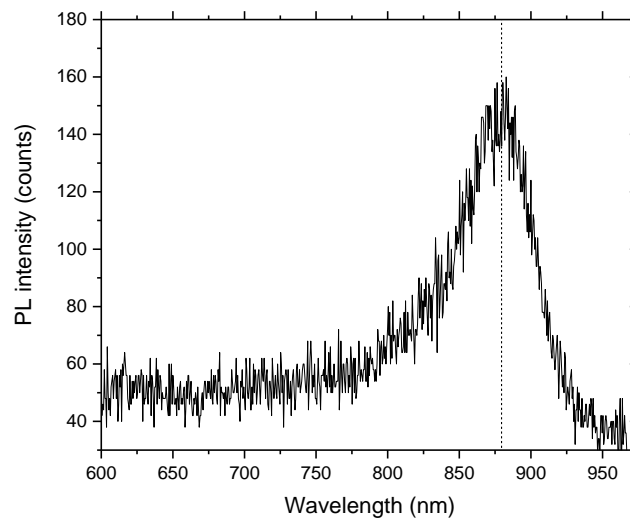


Figura 3.2.4 Fotoluminiscencia correspondiente a la zona InP del diodo túnel.

Por último, en la región de InGaP observamos una emisión en 785 nm. Dicha banda presenta un leve desplazamiento hacia el azul a medida que avanzamos por el hilo, lo cual se debe, nuevamente, a una composición no homogénea.

3.3.-Muestra 3: InP-InGaP (65% Ga)

Por último, la muestra con mayor concentración de Ga, un 65%. El nanohilo analizado en esta ocasión tiene una longitud de 11 μm , el de mayor tamaño hasta el momento.

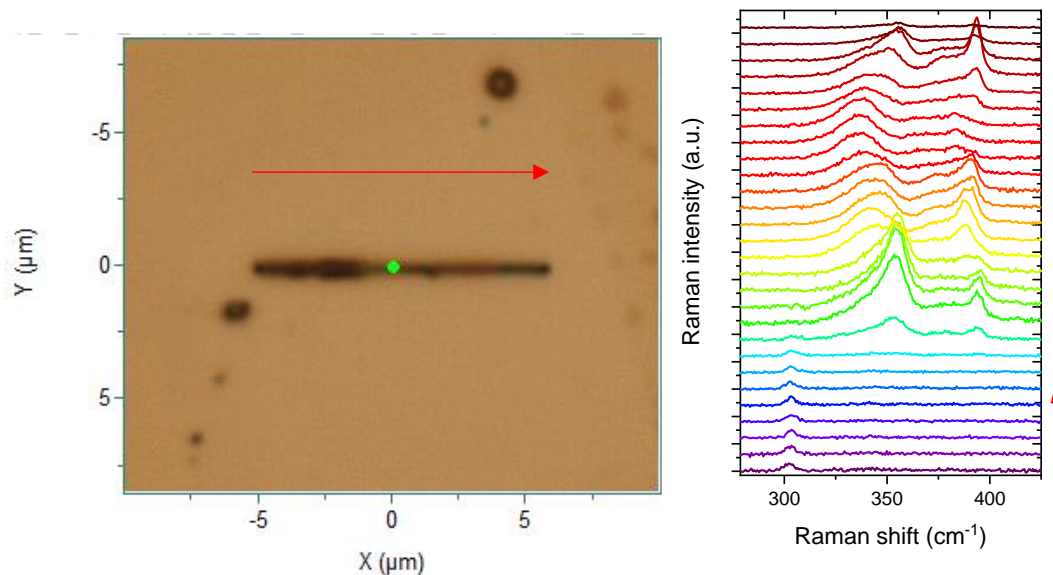


Figura 3.3.1 Imagen óptica del nanohilo de 11 μm analizado junto con los espectros Raman obtenidos en cada punto. La flecha roja indica el sentido del scan.

En el espectro Raman se diferencian claramente las tres zonas del nanohilo.

Los colores azules se corresponden con la célula de InP, donde se puede observar el pico característico del modo TO InP débilmente en 303 cm^{-1} , sin llegar a observar el modo LO InP. Por lo que se cumplen las reglas de selección Raman y esta muestra también presenta una estructura Zinc-Blenda.

En la zona del diodo túnel, como en las otras dos muestras, también se observa, los modos asociados al InGaP: LO-GaP Like a 394 cm^{-1} , LO-InP-Like a 378 cm^{-1} y el modo LOPC con una alta intensidad a 355 cm^{-1} . La zona n+InP no se llega a observar en Raman por su pequeño tamaño. Como en los casos anteriores, el modo TO_M del InGaP está oculto por el pico a 355 cm^{-1} .

En esta ocasión, debido a la mayor concentración de Ga de la muestra sí somos capaces de diferenciar las tres secciones n-i-p de la célula superior de InGaP (ver Figura 3.3.2).

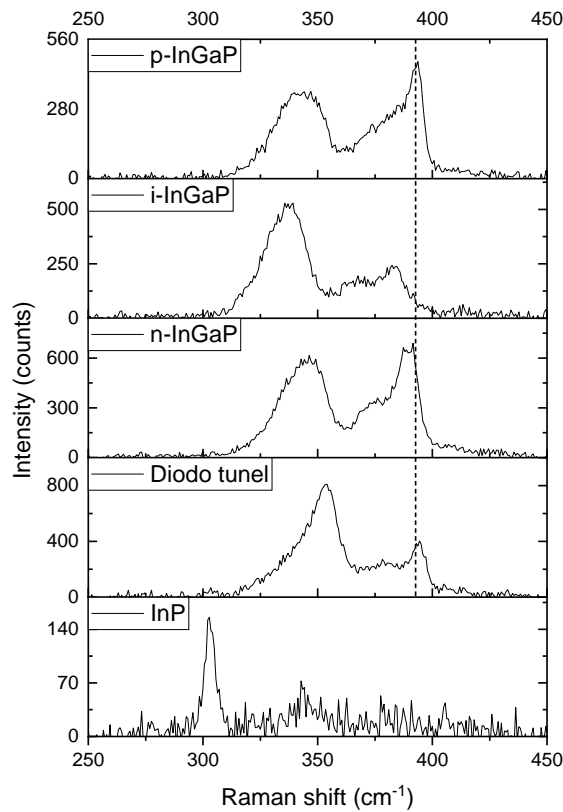


Figura 3.3.2 Espectros Raman de la tercera muestra, diferenciando las tres zonas de las que se compone el nanohilo. Además, en la zona de InGaP se distingue entre el dopado tipo n, zona intrínseca y zona tipo p.

En las tres regiones aparecen los tres picos asociados al InGaP (TO_M , LO InP-like y LO GaP-like), por lo que las reglas de selección Raman no se cumplen en este caso, ya que los LO están prohibidos. Esto es debido al desorden de la aleación.

Si comparamos el modo TO_M InGaP, el cual aparece en torno a 344 cm^{-1} , con los obtenidos en las otras muestras, podemos comprobar cómo el pico está bastante más desplazado hacia la derecha y es mucho más ancho, debido a que la muestra tiene una concentración de Ga superior.

Dependiendo de la región (n-i-p) en la que nos encontremos podemos ver como la posición de estos picos varía ligeramente, pudiendo analizar la influencia que tiene el dopado en la concentración de galio e indio.

Tomando como referencia los picos que aparecen en la zona intrínseca del InGaP, podemos ver cómo el desplazamiento hacia altas frecuencias es mayor en la zona p que en la zona n, esto quiere decir que la concentración de Ga aumenta con el dopado con Zn.

En esta ocasión, para calcular la concentración de In y Ga se utilizará la posición del modo LO-GaP like:

$$\omega_{LO(GaP)} = 404.99 - 38.97x - 18.18x^2 \quad (\text{cm}^{-1})$$

Se obtiene que en la zona intrínseca la concentración de In es de $x = 0.42$, por lo tanto, la tercera muestra tiene una concentración de galio de:

58% de Ga en la zona InGaP.

En la zona n y p, las concentraciones son del **63%** y **73%** de Ga en la zona de InGaP respectivamente.

El valor de Ga esperado para esta muestra es del 65%.

Por último, cabe destacar la presencia del modo LOPC al final del nanohilo, justo cuando se alcanza la gota de oro situada en la punta del mismo (ver Figura 3.3.1.)

En esta ocasión la resonancia es menor que la presente en el diodo túnel, por lo que su presencia puede no estar solo relacionada con el dopado, sino también por el fuerte gradiente del campo electromagnético en estas dos regiones del hilo.

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos por espectroscopía de fotoluminiscencia de este mismo hilo.

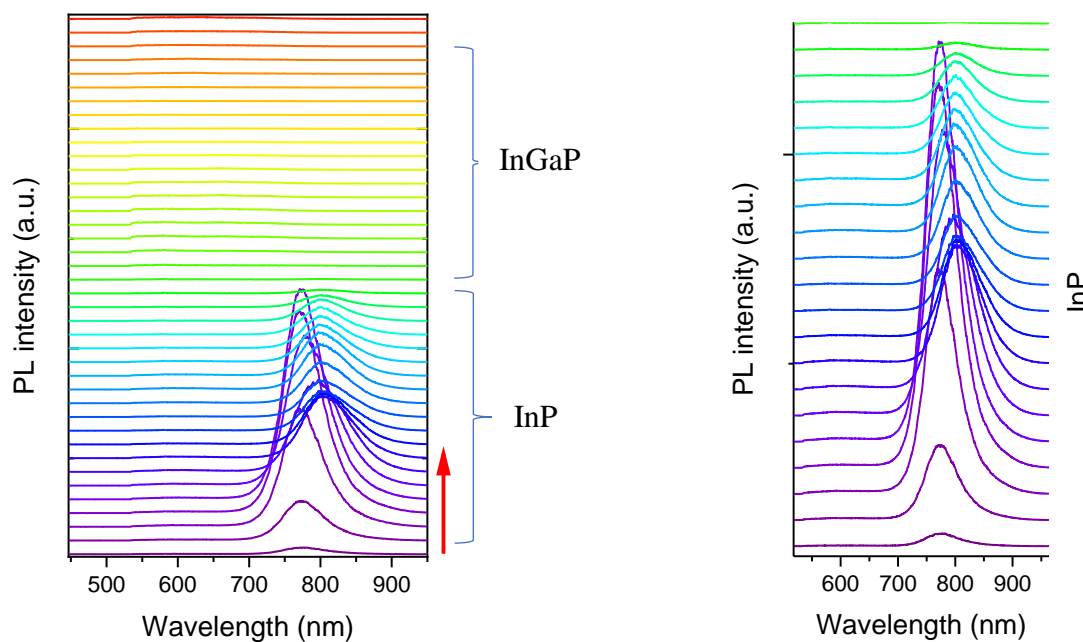


Figura 3.3.3 En la gráfica de la izquierda se representan los espectros de PL obtenidos a lo largo del nanohilo. A la derecha, se observa la zona InP con más detalle.

Como en las otras dos muestras anteriores, en la zona de InP aparece una emisión a una longitud de onda muy inferior a la esperada, en torno a 775 nm, la cual se desplaza hacia mayores energías, alcanzado un máximo en intensidad, para luego volver a desplazarse hacia el rojo.

Como en los casos anteriores esta emisión es principalmente debida la presencia de una capa parásita de InGaP.

Después de la zona de InP se encontraría el diodo túnel, donde la parte de InGaP no emite al tener gap indirecto debido a su alta concentración de Ga. En este caso la emisión asociada a la región n+InP tampoco llega a observarse.

Por último, en la célula superior de InGaP del nanohilo, se observa que la intensidad del espectro es muy débil, y solo en algunas zonas aparece emisión, pero en longitudes de onda más cortas, en torno a los 600 nm. Esto se debe a que la concentración de Ga en esta zona es del 58% e incluso mayor, y por tanto el semiconductor está muy cerca de la transición de gap directo a indirecto y por ese motivo la emisión es muy débil.

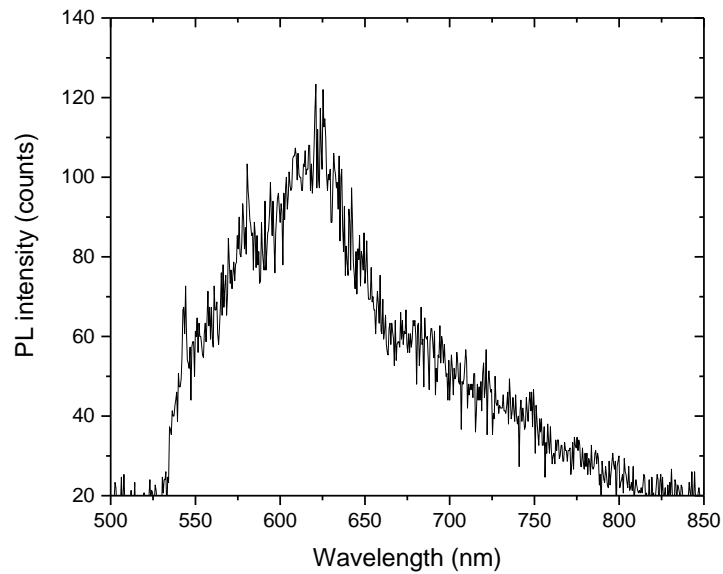


Figura 3.3.4 Fotoluminiscencia en la zona i de InGaP.

4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se abordaron los objetivos planteados, los cuales consistían en estudiar tres nanohilos semiconductores compuestos por una celda inferior de InP, con estructura n-i-p, y una celda superior de InGaP con la misma estructura, unidas mediante un diodo túnel (p+InGaP/ n+InP).

Cada muestra contiene una concentración de galio diferente (9%, 19% y 65%). Con el objetivo de poder caracterizar los nanohilos, analizar cada una de sus partes y estudiar sus propiedades ópticas y ver posibles efectos del dopado, se ha hecho uso de las espectroscopías μ -Raman y fotoluminiscencia.

En cuanto a la estructura del nanohilo, mediante μ -Raman hemos comprobado como la parte InP del nanohilo presenta una estructura Zinc-Blenda.

Por otro lado, se ha podido comprobar como en la unión túnel tiene lugar un fenómeno de resonancia, el cual amplifica la señal Raman y permite identificar de forma clara el modo LOPC que aparece en torno a 355 cm^{-1} en todos los nanohilos. Dicha resonancia tiene lugar en la interfaz pInP/p+InGaP, y rompe las reglas de selección, observándose los modos asociados a los modos longitudinales ópticos, LO-InP-Like y LO-GaP-Like. La zona n+InP de la unión túnel no se llega a observar.

Finalmente, en la zona de InGaP se han obtenido los picos característicos, y gracias a la posición de estos, se ha calculado la concentración de Ga. En las muestras con menor concentración de Ga predomina el modo TO_M , con un mayor cumplimiento de las reglas de selección Raman que en la muestra del 65% de Ga, donde sí se llegan a distinguir de forma nítida los modos LO asociados al InGaP en la celda superior del hilo, estos modos son activados por el desorden de la aleación.

Por último, otra manera de caracterizar el hilo, y poder estudiar su composición ha sido mediante fotoluminiscencia, la cual ha ofrecido datos diferentes a los del Raman.

Al analizar los espectros de la sección de InP, no obtuvimos su emisión característica de 925nm, sino que obtuvimos emisiones de una longitud de onda menor. Este desplazamiento de la emisión es característico de los nanohilos, y se debe a la curvatura de bandas, debida a la alta relación de aspecto de los nanohilos. Por otra parte, se ha revelado la presencia de una capa de InGaP crecida radialmente sobre la célula de InP.

Dicha capa se observa claramente en el hilo con menor concentración de Ga. Se ha comprobado como su composición no es uniforme. Dicha capa es muy delgada, y por eso no se observa en el espectro Raman.

En la región del diodo túnel no se ha llegado a observar la emisión luminiscente, debido a que para una concentración de Ga del 80% la aleación presenta gap indirecto.

Por último, la celda superior de InGaP de la muestra con mayor concentración de Ga apenas emite señal debido a que se encuentra en el límite entre gap directo e indirecto.

En conclusión, la utilización de las espectroscopias Raman y fotoluminiscencia para el análisis de nanohilos semiconductores ha demostrado ser una estrategia efectiva y prometedora. Estas técnicas ofrecen una visión detallada de las propiedades estructurales y ópticas, contribuyendo al avance del conocimiento en este campo, permitiendo retroalimentar los procesos de crecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] De Luca, M., & Zardo, I. (2017). Semiconductor Nanowires: Raman Spectroscopy Studies. In *Raman Spectroscopy and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/65113>
- [2] Cabrera Arista, C. (2018). *Estudio de la región de energía prohibida en sólidos con estructura de diamante: Aplicación a Silicio Si*.
- [3] Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P., & Angelopoulos, G. N. (n.d.). *Principles and applications of CVD powder technology*.
- [4] Igumenov, I. (1995). MO CVD of Noble Metals. *Journal de Physique IV Proceedings*, 11(C5), 5. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995556>
- [5] Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., & Hash, D. (2003). Carbon nanotube growth by PECVD: a review. In *Plasma Sources Sci. Technol* (Vol. 12).
- [6] Pura Ruiz, J. L. (n.d.). *Interaction Between Coherent Light and Axially Heterostructured Semiconductor Nanowires*.
- [7] Hu, Y., Zhou, J., Yeh, P.-H., Li, Z., Wei, T.-Y., & Wang, Z. L. (2010). Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts. *Advanced Materials*, 22(30), 3327–3332. <https://doi.org/10.1002/adma.201000278>
- [8] Kolmakov, A., Zhang, Y., Cheng, G., & Moskovits, M. (2003). Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors. *Advanced Materials*, 15(12), 997–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200304889>
- [9] Kind, H., Yan, H., Messer, B., Law, M., & Yang, P. (2002). Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches. *Advanced Materials*, 14(2), 158–160. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020116\)14:2<158::AID-ADMA158>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<158::AID-ADMA158>3.0.CO;2-W)
- [10] Zhai, T., Fang, X., Liao, M., Xu, X., Li, L., Liu, B., Koide, Y., Ma, Y., Yao, J., Bando, Y., & Golberg, D. (2010). Fabrication of High-Quality In₂Se₃ Nanowire Arrays toward High-Performance Visible-Light Photodetectors. *ACS Nano*, 4(3), 1596–1602. <https://doi.org/10.1021/nn9012466>
- [11] Qian, F., Li, Y., Gradečak, S., Park, H. G., Dong, Y., Ding, Y., Wang, Z. L., & Lieber, C. M. (2008). Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers. *Nature Materials*, 7(9), 701–706. <https://doi.org/10.1038/nmat2253>
- [12] Kim, R., Datta, S., & Lundstrom, M. S. (2009). Influence of dimensionality on thermoelectric device performance. *Journal of Applied Physics*, 105(3), 034506. <https://doi.org/10.1063/1.3074347>
- [13] Tomioka, K., Yoshimura, M., & Fukui, T. (2012). A III-V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors. *Nature*, 488(7410), 189–192. <https://doi.org/10.1038/nature11293>
- [14] *Photovoltaic research, National Renewable Energy Laboratory*. (n.d.). Retrieved June 20, 2023, from <https://www.nrel.gov/pv/device-performance.html>

- [15] Wallentin, J., Anttu, N., Asoli, D., Huffman, M., Åberg, I., Magnusson, M. H., Siefert, G., Fuss-Kailuweit, P., Dimroth, F., Witzigmann, B., Xu, H. Q., Samuelson, L., Deppert, K., & Borgström, M. T. (2013). InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit. *Science*, 339(6123), 1057–1060. <https://doi.org/10.1126/science.1230969>
- [16] Hannah Ritchie, M. R.; Rosado, P. Energy. Our World in Data 2020, <https://ourworldindata.org/energy>.
- [17] Zeng, X. (2018). *InP/GaInP Nanowires for Tandem Junction Solar Cells*.
- [18] Nakaema, M. K. K., Godoy, M. P. F., Brasil, M. J. S. P., Iikawa, F., Silva, D., Sacilotti, M., Decobert, J., & Patriarche, G. (2005). Optical and structural investigation of In(1-x)Ga(x)P free-standing microrods. *Journal of Applied Physics*, 98(5). <https://doi.org/10.1063/1.2033150>
- [19] Lee, H., Biswas, D., Klein, M. V., Morkoç, H., Aspnes, D. E., Choe, B. D., Kim, J., & Griffiths, C. O. (1994). Study of strain and disorder of In_xGa_{1-x}P (GaAs, graded GaP) (0.25 ≤ x ≤ 0.8) using spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 75(10), 5040–5051. <https://doi.org/10.1063/1.355746>
- [20] Cuscó, R., Domènech-Amador, N., Hung, P. Y., Loh, W. Y., Droopad, R., & Artús, L. (2015). Raman scattering study of LO phonon-plasmon coupled modes in p-type InGaAs. *Journal of Alloys and Compounds*, 634, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.225>