

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN



DOCTORAL THESIS

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF GROUP
III - NITRIDE NANOCOLUMNAR STRUCTURES

TESIS DOCTORAL

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS
NANOCOLUMNARES DE NITRUROS DEL GRUPO III

Presentada por:

Dña. Jelena Ristić

Inženjer Elektrotehnike
Ingeniero de Electrónica

Director:

D. Enrique Calleja Pardo

Catedrático de Universidad

Madrid, Febrero de 2006

Tribunal nombrado por el Mgfc. y Excmo. Sr. Rector de la
Universidad Politécnica de Madrid, el día 16 de MARZO
de 2006.

Presidente D. JUAN MANUEL ROJO ALAMINOS
Vocal D. KLAUS PLÜGG
Vocal D. JAMES SPECK
Vocal Dña LUISA GONZÁLEZ SOTOS
Secretario D. MIGUEL ANGEL SÁNCHEZ GARÚA

Realizado el acto de lectura y defensa de la Tesis el día
24 de ABRIL de 2006 en MADRID.

Calificación SOBRESALIENTE CUM LAUDE

El Presidente

Juan Rojo

Los Vocales

[Signature]
James Speck
Luisa González

El Secretario

Miguel A. Sánchez Garúa

Introducción

Los nitruros del grupo III (GaN, AlGa_N, InGa_N) se han establecido en la última década como los principales materiales para la fabricación de diodos electroluminiscentes (LEDs) y láseres en azul y ultravioleta (UV) [Nak91] [Nak98] [Nak98a], detectores en UV [Raz96] y dispositivos electrónicos de alta velocidad y potencia, como transistores HEMT y filtros SAW [Rim02] [Wu97]. Los nitruros del grupo III se caracterizan por un *band gap* directo y, proporcionando la posibilidad de obtener distintos compuestos ternarios (InGa_N y AlGa_N) y cuaternarios (InAlGa_N), representan actualmente el sistema de materiales idóneo para cubrir un espectro de energías muy amplio (desde 0.7 eV para el InN, hasta 6.2 eV en AlN) en aplicaciones optoelectrónicas como la fabricación de fotodetectores y emisores. Por el otro lado, están caracterizados por enlaces iónicos muy fuertes, lo que les proporciona gran estabilidad térmica y capacidad de soportar entornos químicamente agresivos. Por esta razón, los transistores HEMT de AlGa_N/Ga_N, además de ofrecer altas movilidades electrónicas y elevadas frecuencias de operación, consiguen disipar potencias hasta 10 veces mayores que sus homólogos en arseniuros. Adicionalmente, los campos de polarización, espontáneos y piezoeléctricos, típicos en nitruros-III, dan lugar a nuevos fenómenos físicos, como es (i) la formación del gas bidimensional de electrones (2DEG) en la intercara de las heteroestructuras incluso no dopadas, del que se benefician los dispositivos HEMT y los filtros SAW, y (ii) la aparición de fuertes campos eléctricos en pozos cuánticos causan la disminución de fuerza del oscilador a causa de efecto Stark cuántico (QCSE), lo que disminuye la eficiencia óptica y, consecuentemente, perjudica los dispositivos optoelectrónicos.

Tras la demostración de los primeros dispositivos fabricados en nitruros, hace casi una década, se ha continuado con el afán de fabricar material de alta calidad cristalina. Hasta hoy en día no se ha logrado comercializar sustratos adecuados para homoepitaxia (GaN, AlN), con tamaños y calidades cristalinas suficientes. La síntesis de GaN en volumen por métodos convencionales está muy limitada debido a la elevada temperatura de fusión del GaN (2800 K) y la alta presión de nitrógeno requerida (4 GPa) [Grz00]. Por esa razón las técnicas principales de obtención de GaN y sus derivados siguen siendo la epitaxia por haces moleculares (*molecular beam epitaxy*, MBE) y la epitaxia en fase vapor con precursores metalorgánicos (*metal-organic vapor phase epitaxy*, MOVPE), en las que la calidad de las capas viene determinada, tanto por las condiciones de crecimiento, como por el desacoplo de parámetros de red y coeficientes de expansión térmica entre epicapa y sustrato. Los sustratos más utilizados son el zafiro (Al₂O₃), carburo de silicio (6H-SiC) y silicio (Si(111)). Debido a desacoplo en los parámetros de red y en los coeficientes de expansión térmica, las capas acumulan deformación biaxial (*strain*) que, al relajarse, genera altas densidades de defectos cristalinos extensos ($>10^{10}\text{cm}^{-3}$) que degradan sustancialmente las propiedades ópticas y eléctricas del material y, en consecuencia, el funcionamiento del dispositivo.

La incorporación de las capas amortiguadoras (*buffers*) de AlN o GaN [Yos83] [Nak91] entre la capa epitaxial y el sustrato, demostró ser eficaz para conseguir una mejora sustancial de la calidad de las epicapas, haciendo posible el crecimiento epitaxial bidimensional (2D). Asimismo, las capas *buffer* actúan como amortiguadoras, disminuyendo el grado de la mosaicidad de las capas y la densidad de dislocaciones, lo que mejora la movilidad de portadores y reduce el número de centros no radiativos en las capas crecidas.

Aproximaciones más recientes para la mejora de la calidad cristalina mediante la disminución de la densidad de dislocaciones durante la fase de crecimiento, se basan en el empleo de finas capas amorfas de SiN [Dag03] o de multicapas (*bufferes* de *superred*) de AlN/AlGaN/AlN [Sem04], que amortiguan el *strain* acumulado, filtran las dislocaciones ascendentes y evitan la formación de *cracks* en las capas. Aun así el número de dislocaciones sigue siendo muy elevado.

Últimamente la utilización de nanoestructuras semiconductoras ha atraído mucha atención de la comunidad científica, presentándose como una alternativa para superar los problemas inherentes del crecimiento de los nitruros-III, ya mencionados. Diversos estudios tratan exhaustivamente el crecimiento de puntos cuánticos (*quantum dots*, QDs) de nitruros del grupo III (GaN, InGaN) [Mou03] [Wat03], que podrían, como en el caso de láseres basados en InGaAs [Ara82], dar lugar a dispositivos en los que la localización espacial de portadores resulta en un aumento del tiempo de vida y eficiencia óptica y, a la vez, en una disminución de la corriente umbral. Asimismo, el elevado confinamiento de portadores evitaría en gran parte la recombinación no radiativa que tiene lugar en numerosos defectos extendidos.

Una alternativa al uso de QDs se basa en estructuras nanocolumnares (*nanocolumns*, *nanopillars*) de (In,Al)GaN, que permitirían la fabricación de diodos LED y láseres en azul y UV, así como *fuentes de fotones* (*single-mode solid-state single photon source*, S4P). Estos últimos representan en la actualidad uno de los objetivos más ambiciosos de muchas investigaciones, entre otros beneficios, por su utilidad en sistemas de telecomunicación seguros basados en criptografía cuántica [Ben84] [Eke91]. Los mayores avances en este campo, hasta hoy en día, se basan en nanocavidades columnares, obtenidas mediante técnicas MBE o MOCVD, y procesos tecnológicos posteriores como ataques químicos o por haces iónicos [Mor01] [Sol01].

La obtención de nanocavidades por un proceso de autoensamblado, además de simplificar el proceso tecnológico, mejoraría sustancialmente las prestaciones debido a reducción de centros no radiativos superficiales y otros defectos introducidos por técnicas de ataque.

Los primeros estudios en estructuras nanocolumnares de α -Al₂O₃ y SiC, datan de los años 60 y 70 [Web57] [Mer60]. En 1964, Wagner y Ellis [Wag64] demuestran la síntesis de nanocolumnas de Si (*Si whiskers*, con diámetros de 100 nm) a partir de una gota de Si que contiene Au (disolución eutéctica) como precursor para el crecimiento columnar. La nanocolumna crece a partir de esta gota hasta que se agota el Au disuelto en ella. Este mecanismo de crecimiento se denomina de vapor-líquido-sólido (*vapor-liquid-solid*, VLS). Los primeros crecimientos de nanocolumnas de GaAs [Kog92] por MOVPE evidencian la presencia de una gota de Ga en el extremo de las mismas, lo que refleja un mecanismo de crecimiento muy similar al de *whiskers* de Si, aunque en este caso no es necesaria la contribución de ninguna impureza específica disuelta en la gota de Ga. El potencial de aplicaciones de las nanocolumnas ha sido reconocido por muchos grupos de investigación, habiéndose demostrado su viabilidad con compuestos tales como InAs y GaAs [Her92] [Sam03].

Recientemente, en la segunda mitad de los años noventa, se han obtenido las primeras nanocolumnas basadas en GaN [Yos98][Guh99][Call00], de forma accidental y como resultado de un experimento fallido. Las dimensiones laterales de estas nanocolumnas no eran suficientemente pequeñas (20-120 nm) para evidenciar efectos de cuantización lateral, dada la elevada masa efectiva de los electrones en GaN. Sin embargo, el hecho de que tales nanocolumnas carecen, aparentemente, de cualquier tipo de defecto estructural, a diferencia de las capas compactas de GaN y sus aleaciones, les proporciona una calidad cristalina excepcional y les hace candidatos

idóneos para fabricar dispositivos optoelectrónicos. En efecto, las nanocolumnas de GaN exhiben una altísima eficiencia óptica, con una intensidad de luminiscencia varios órdenes de magnitud mayores que en el caso de capas de GaN compactas, y muy estrechos, de apenas 3 meV de anchura a media altura (full width at half maximum, FWHM) [Call97][Call00]. La consecución de heteroestructuras nanocolumnares, incluyendo pozos (discos) cuánticos de AlGaIn e InGaIn en columnas de GaN, resultaría en un alto confinamiento de portadores dentro de los pozos (discos) cuánticos (*quantum disks*, *QDisks*), que se integrarían como zonas activas en dispositivos emisores y receptores. La incorporación de espejos de Bragg a tales nanoestructuras, llevaría directamente a la consecución de nanocavidades.

Objetivos de la Tesis

El objetivo principal de este trabajo es el **crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) y la caracterización de estructuras nanocolumnares de nitruros de grupo III** (GaN, AlGaIn e InGaIn) con vistas a su aplicación en los dispositivos optoelectrónicos, fundamentalmente emisores en el rango ultravioleta.

La calidad del material se estudia mediante diferentes **técnicas de caracterización estructural y óptica** (SEM, TEM, PL, CL y Espectroscopía Raman), que aportan la información necesaria para poder **optimizar las condiciones de crecimiento**. La finalidad de estas nanoestructuras es la **fabricación de dispositivos optoelectrónicos**, en particular, **diodos RCLED electroluminiscentes en el rango ultravioleta**, lo que implica la **modificación y adecuación de los pasos tecnológicos de procesado**, establecidos ya para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos convencionales, de modo que se puedan elaborar dispositivos en las muestras

nanocolumnares teniendo en cuenta su morfología particularmente delicada. Este último objetivo, además de muy ambicioso, es de enorme relevancia aplicada, ya que en la actualidad las aplicaciones de sistemas emisores/detectores en el rango UV abarca una enorme variedad, desde el control ambiental, detección de contaminantes y fuegos, comunicaciones *solar-blind*, biomedicina, y hasta la implementación e integración monolítica de elementos optoelectrónicos en Circuitos Integrados de Silicio.

Propiedades de los Nitruros del grupo III

El capítulo dos de la Tesis recoge las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas más relevantes de los nitruros del grupo III y sus compuestos ternarios. Conocer su estructura cristalina preferente, el perfil de las bandas de conducción y valencia así como los coeficientes de deformación será indispensable a la hora de entender el comportamiento de las nanoestructuras basadas en nitruros del grupo III.

Por tanto se describe la estructura cristalina hexagonal (*wurtzita*) de GaN, siendo esta la termodinámicamente estable a temperatura y presión ambiente y por ello la más habitual. Se introduce la nomenclatura de Miller y se definen los planos principales (*r*, *a*, *m* y *c*) de la estructura cristalina hexagonal. Se hace énfasis en la naturaleza polar de las caras de la bicapa de GaN, como consecuencia de los enlaces iónicos entre los átomos de metal y el átomo de nitrógeno. Por ello los nitruros de estructura wurtzita presentan un eje polar a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ y la polaridad de un monocristal de nitruro se define en función de la capa de átomos orientada hacia la superficie en cada bicapa. Dicha polaridad se denomina *polaridad en Nitrógeno (N face)* o *polaridad en Galio (Ga face)* según que la bicapa acabe en N o

en Ga, respectivamente. La polaridad es muy importante por ser la que determina la dirección de los campos de polarización en las capas de nitruros, lo que es particularmente relevante en heteroestructuras y estructuras que incluyan múltiples pozos cuánticos, como son los diodos LED. Cabe destacar que los nitruros-III se distinguen de los demás semiconductores principalmente por los campos de polarización espontánea extremadamente altos.

A continuación se describen las propiedades mecánicas y los mecanismos de aparición de la deformación biaxial (*strain*), de gran trascendencia en nitruros del grupo III, ya que la principal forma de obtención de éstos es el crecimiento heteroepitaxial, causante de dicha deformación. Existen dos tipos de deformación biaxial: cuando la constante de red de la epicapa está acoplada al sustrato de menor constante de red, la epicapa estará bajo *compresión* biaxial. En el caso de que la constante de red de la capa sea menor que la del sustrato al que está acoplada la epicapa estará bajo *tensión*. El grado y tipo final de *strain* al que está sometida una capa crecida heteroepitaxialmente no depende sólo de las constantes de red de los dos materiales (los grandes desajustes en constantes de red se relajan tras el crecimiento de primeras monocapas), sino también de los coeficientes de expansión térmica que juegan un papel importante durante el enfriamiento (después del crecimiento) tanto de la capa como del sustrato. Así pues, las capas de GaN crecidas sobre zafiro estarán bajo compresión, mientras que las del GaN crecido sobre SiC y Si(111) estarán bajo tensión biaxial de origen térmico. En el tercer capítulo se dan más detalles sobre los principales sustratos usados para el crecimiento de nitruros. Es importante recordar que la presencia de *strain* en capas de nitruros del grupo III da origen al campo piezoeléctrico. El crecimiento heteroepitaxial de nitruros es también el origen de la aparición de una elevada concentración de defectos estructurales extensos, que

emergen durante y después del crecimiento y relajan parcialmente la energía de *strain* acumulada. Los defectos extensos mas frecuentes en las capas de nitruros se describen al final de este capitulo. Posteriormente se consideran también las vibraciones de red cristalina, fundamentales a la hora de utilizar la espectroscopia Raman en la caracterización de las estructuras.

Se presentan las masas efectivas de electrones y huecos, el *band gap* y su modificación con el *strain* y con la temperatura, así como la alineación de las bandas de conducción y valencia en los nitruros del grupo III. También se incluyen las propiedades ópticas relevantes, relacionadas estrechamente con el perfil de bandas, así como las transiciones mas típicas y los índices de refracción.

Los valores de los coeficientes que representan las propiedades de los compuestos ternarios, como son los parámetros de red cristalina, la polarización espontánea y las constantes piezoeléctricas, se obtienen a partir de los valores de los binarios aplicando una interpolación lineal denominada ley de Vegard. Según esta ley, un parámetro estructural o parámetro relacionado con la polarización del compuesto $A_xB_{1-x}N$ viene dado por:

$$Y_{ABN}(x) = x \cdot Y_{AN} + (1-x) \cdot Y_{BN}, \quad (i.1)$$

donde x representa el contenido del elemento A en el compuesto BN, tomando x valores entre 0 y 1.

Sin embargo, ésta es una aproximación poco precisa. Así, mientras los parámetros de red de los compuestos ternarios de nitruros del grupo III calculados mediante la Ley de Vegard tienen un error inferior al 2% para el rango entero de composiciones, el error en el cálculo del *band gap* y de la polarización piezoeléctrica es mucho mayor, ya que dependen cuadráticamente del contenido de la aleación. Por

tanto, debe introducirse en la ecuación anterior un término adicional que depende de x^2 , ponderado con el factor de curvatura (*bowing parameter*), resultando en este caso la expresión:

$$Y(A_{1-x}B_xN) = x \cdot Y(AN) + (1-x) \cdot Y(BN) - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (i.2)$$

Se ha demostrado recientemente que los campos de polarización espontánea en los compuestos ternarios, en cambio, sí pueden ser calculados mediante la Ley de Vegard lineal (ecuación i.1) siempre y cuando se tenga en cuenta la dependencia no lineal del parámetro interno u del ternario [Beo01] [Amb02]. En el capítulo se incluyen los valores comúnmente aceptados de los parámetros de *bowing* así como de la dependencia no lineal de los campos de polarización espontánea de la composición.

Todos los parámetros necesarios para estudiar las propiedades tanto de las nanocolumnas simples de GaN o AlGaN, como de las heteroestructuras compuestas de estos materiales, según las referencias más actualizadas como las de Vurgaftman *et al.* [Vur01] [Vur03], se han recogido en este capítulo.

Procedimiento e instalación experimental

El tercer capítulo trata de las técnicas experimentales que se han utilizado en la elaboración de las muestras estudiadas en esta memoria. La primera parte del capítulo describe el equipo MBE que se ha empleado para el crecimiento de las muestras así como los aspectos generales del crecimiento MBE y las técnicas de caracterización *in situ*: el RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*), el QMS (*Quadrupole Mass Spectrometry*) y la reflectometría (*Reflectometry*).

El crecimiento del material se ha desarrollado mediante la técnica MBE sobre sustratos de Si(111), utilizando un equipo comercial MECA-2000, dedicado

exclusivamente a los nitruros-III. Para los elementos del grupo III (Al, Ga e In) se han utilizado las células de efusión tipo Knudsen, al igual que para los dopantes (Si, Be, Mg). Para proporcionar el nitrógeno activo a partir de nitrógeno molecular, se ha empleado una fuente de plasma de radiofrecuencia (RF), por lo que la denominación precisa de la técnica epitaxial empleada es la de MBE asistido por plasma (*plasma assisted MBE*, PAMBE). El ultra alto vacío (UHV) en la cámara de crecimiento, que se mantiene mediante las bombas iónica y criogénica, y los criópaneles internos, por los que circula nitrógeno líquido, es de 2×10^{-11} Torr. La temperatura del sustrato se mide con un pirómetro óptico, calibrado por la temperatura de cambio de reconstrucción superficial en Si(111) de (1×1) a (7×7) que se observa por el RHEED. Tratándose de condiciones de UHV en la cámara, los flujos de los haces moleculares de los elementos sólidos se miden con alta precisión con un manómetro de ionización (del tipo Bayard-Alpert) y se expresan en presión equivalente del haz (*beam equivalent pressure*, BEP). La cantidad de nitrógeno activo generado en el plasma se mide a través de la intensidad de la emisión óptica de la longitud de onda correspondiente (745 nm), dando lugar a una señal de tensión denominada OED (*optical emission detection*).

Tras la descripción detallada del sistema MBE se comparan los sustratos más frecuentemente utilizados para el crecimiento de nitruros del grupo III (zafiro, SiC y Si) y se argumenta la elección de Si(111) como el sustrato principal para el crecimiento de nanocolumnas y heteroestructuras nanocolumnares. Sus ventajas más destacadas son su bajo precio y alta calidad cristalina, la posibilidad de conocer con precisión y poder reproducir la temperatura de crecimiento (basado en el mencionado cambio de transiciones de RHEED), así como su disponibilidad como sustrato altamente conductivo, tipo *n* o *p*, que simplificará el procesado de los dispositivos opto-electrónicos nanocolumnares.

La segunda parte del capítulo tercero está dedicada a las técnicas de caracterización *ex situ*, principalmente las estructurales y ópticas. **La caracterización estructural y morfológica** aporta información básica sobre las estructuras crecidas, con énfasis en la uniformidad en cuanto a diámetros, tamaño y distribución de las nanocolumnas. Además permite relacionar las condiciones de crecimiento empleadas con la morfología y la calidad cristalina de las muestras. Se han utilizado las siguientes técnicas: **microscopía electrónica de barrido** (*Scanning Electron Microscopy*, **SEM**) y **microscopía electrónica de transmisión** (*Transmission Electron Microscopy*, **TEM**).

La caracterización óptica es de principal interés, ya que las nanoestructuras estudiadas están previstas para aplicaciones optoelectrónicas. Las medidas de **fotoluminiscencia** (*photoluminescence*, **PL**) a baja temperatura representan una importante fuente de información acerca de la calidad de la capa. La PL permite conocer el grado de deformación en materiales binarios y la calidad del material. La posición energética de las emisiones ligadas a transiciones excitónicas, indica el grado de relajación, que es del 100% en el caso de las nanocolumnas de GaN [Call00]. Como consecuencia, y en caso de que tal situación se dé también en los ternarios, a partir de las medidas de PL en las nanocolumnas de AlGaN e InGaN se pueden determinar los contenidos de Al e In, respectivamente. Las medidas de PL con temperatura y potencia ayudan a atribuir las señales observadas a transiciones correspondientes (excitónicas, libres o ligadas a distintos tipos de impurezas).

Las medidas de **cátodoluminiscencia** (*cathodoluminescence*, **CL**) relacionan inequívocamente las emisiones con las zonas en las que se originan [Men96][San02], ya que el sistema de CL está incorporado al microscopio SEM, que además permite hacer medidas a baja temperatura.

La espectroscopía Raman (*Raman Spectroscopy*, **RS**) es una técnica directa y no destructiva, que se utiliza generalmente a temperatura ambiente y es muy útil para determinar la presencia de deformaciones (*strain*) en materiales binarios, como el GaN y AlN. En conjunción con medidas de PL y XRD, puede asimismo determinar el grado de deformación y el contenido de la aleación en materiales ternarios. Esta técnica proporciona además una valiosa información sobre la calidad cristalina y la presencia o ausencia de desorden.

Dada la importancia de las técnicas mencionadas, se explican los principios de funcionamiento de cada una de ellas y en algunos casos se da el esquema del sistema de medidas.

Crecimiento y caracterización de las Nanocolumnas III-N

En éste y en los capítulos siguientes se recogen los resultados de los experimentos realizados. Así, el objetivo del trabajo presentado en este cuarto capítulo es la optimización del crecimiento de las nanocolumnas para poder obtener las muestras con mejor calidad estructural y óptica de forma repetitiva. Se han estudiado las condiciones óptimas para la nucleación y el crecimiento de las nanocolumnas de GaN y posteriormente de Al(Ga)N. En el último apartado se muestran los resultados de los primeros pasos en la optimización de crecimiento de las nanocolumnas de InGaN.

Las variables a optimizar son la temperatura del sustrato y la relación de flujos de los elementos III y V, que definen las condiciones de crecimiento, y que conjuntamente establecen la denominada *ventana de crecimiento*. En el caso de GaN, las condiciones *ricas en nitrógeno* son determinantes para la obtención de las nanocolumnas; sin embargo, la ventana de crecimiento se ve afectada a la hora de

crecer AlN y AlGaN [Pau03], y especialmente el InGaN [Nar03], dado que las temperaturas óptimas de crecimiento son muy dispares, y afectan notablemente a la incorporación de los elementos III, a la calidad cristalina y a la morfología. Por eso, al principio se describen los conocimientos previos sobre los efectos de las distintas condiciones de crecimiento sobre las capas de GaN [SaG00] y AlGaN [Pau03].

Las condiciones de crecimiento a las que la velocidad comienza a saturarse son las adecuadas para obtener muestras de GaN compacto de alta calidad y se definen como *condiciones de estequiometría* (figura 4.1). En el punto de *estequiometría*, para la temperatura de crecimiento dada, la razón de flujos III/V se toma como 1. El crecimiento nanocolumnar se produce repetitivamente bajo condiciones *muy ricas en N*. Se ha comprobado que para las temperaturas de crecimiento en torno a unos 700°C (unos 80°C por debajo de la temperatura de transición de patrones de RHEED de (1×1) a (7×7) en Si(111)) la relación III/V óptima para el crecimiento de nanocolumnas se encuentra en el intervalo de 0.1 a 0.2.

Seguidamente se presenta la caracterización detallada de las nanocolumnas crecidas. La caracterización mediante SEM muestra columnas individuales con un alto grado de homogeneidad, tanto en diámetros como en alturas. De acuerdo con los análisis por TEM -técnica crucial para estudiar la calidad cristalina de las nanocolumnas de GaN, AlGaN, e InGaN se observa que las nanocolumnas tienen paredes atómicamente planas y están alineadas en la dirección [0001]. En la intercara de la nanocolumna con el sustrato se observa una red de dislocaciones que acomoda el desacople de constantes de red cristalina, gracias a que las nanocolumnas crecen libres de *strain*. Las columnas están altamente alineadas, pues cumplen la condición de constricción epitaxial, siendo paralelos los planos cristalinos (111) del Si y (0001) del

Ga(Al)N y colineales las direcciones [11-20] en Ga(Al)N y [110] en Si. Finalmente, cabe destacar que en ningún caso se ha observado la presencia de defectos cristalinos extensos de ningún tipo.

Las columnas de GaN se caracterizan por un espectro de luminiscencia dominado por líneas excitónicas: la primera, a 3.471 eV, atribuida al excitón libre A ligado a un donador neutro, es muy intensa y de anchura a media altura (FWHM) de apenas 3 meV; la segunda, a veces también muy pronunciada, a 3.451 eV, se atribuye al excitón libre A ligado a una impureza del tipo donador poco profundo, tratándose muy probablemente de Ga intersticial (Ga_i) [Call00]. Las posiciones de las emisiones, al igual que las medidas de RS, confirman que las columnas están libres del *strain*.

Aunque la temperatura de crecimiento no sea la óptima para el crecimiento de nanocolumnas de AlGa_xN, éstas se crecieron en torno a 700°C, al igual que las columnas de GaN. Debido a la menor desorción de Al y a su mayor movilidad superficial en comparación con Ga, se observa la presencia de material compacto entre las columnas, que siguen teniendo calidad cristalina muy alta. Existen dos aproximaciones para evitar la formación del material compacto: aumentar la temperatura del crecimiento o aumentar el flujo de N activo para restablecer las condiciones muy ricas en N. Para estimar el contenido de Al en las nanocolumnas se pueden emplear las técnicas de PL o RS, suponiendo que las columnas de AlGa_xN, al igual que las de GaN, están libres de *strain*.

El mecanismo del crecimiento columnar, especialmente en el caso de los nitruros-III, no ha sido aclarado hasta hoy en día. Aunque el mecanismo VLS está

frecuentemente considerado como el responsable del crecimiento nanocolumnar del GaN, aún no se han presentado las pruebas suficientes que corroboren esta hipótesis. Por ello, se emprendió un estudio detallado de la fase de nucleación, comparando muestras en las que, en el paso previo al crecimiento, se depositaron gotas de Ga de distintos tamaños, que, según el mecanismo VLS [Wag64], deberían determinar las zonas preferenciales para la formación de las nanocolumnas a la vez que su diámetro.

Las nanocolumnas crecen a lo largo de toda la superficie del sustrato, lo que indica que no se requieren las gotas de Ga para su crecimiento. De hecho, las gotas de diámetro mayor que las nanocolumnas anchas ($d > 120$ nm), en vez de actuar como puntos preferenciales para el crecimiento de nanocolumnas, lo impiden, observándose unas zonas huecas por el SEM (figura 4.34). Adicionalmente, cabe destacar que no se ha observado hasta la fecha la presencia de gotas de Ga en las puntas de las columnas. Como consecuencia de todo lo anterior se debe descartar el mecanismo VSL como responsable del crecimiento nanocolumnar en el caso de los nitruros del grupo III. Las gotas de Ga de diámetro de columnas ($d \leq 100$ nm), sin o con nitridación, parecen no influir en el crecimiento posterior de nanocolumnas. Siendo la densidad de las columnas mayor que la de las gotas, se puede concluir que el crecimiento no se limita sólo a las islas de GaN obtenidas por nitridación de gotas de Ga, como fue sugerido por Guha *et al.* [Guh99], sino también a las acumulaciones de Ga o islas de GaN posteriormente formadas.

Alternativamente se propone el un modelo para explicar la nucleación y crecimiento de las nanocolumnas, de acuerdo con las siguientes etapas:

- (1) El crecimiento heteroepitaxial de nitruros-III sobre los sustratos con gran desajuste de constante de red, como el Si o zafiro, empieza por la formación de islas (modo de crecimiento Volmer-Weber, descrito en el apartado 3.2.2).

- (2) Las condiciones muy ricas en N reducen la difusión superficial de Ga, limitando por ello el crecimiento lateral de las islas. Las islas crecen hasta su tamaño final, que viene determinado por la razón de flujos III/V, la cual determina el grado de movilidad superficial de Ga.
- (3) A continuación el crecimiento procede en la dirección preferencial [0001], dando lugar a las columnas, siempre y cuando las condiciones de crecimiento (temperatura y razón de flujos III/V) se mantengan constantes.

Heteroestructuras Nanocolumnares de AlGa_N/Ga_N:

Crecimiento y caracterización

Las heteroestructuras crecidas consisten en cinco *QDisks* de GaN con barreras de AlGa_N embebidos en nanocolumnas de AlGa_N. Todo el crecimiento se ha llevado a cabo sin ningún tipo de interrupción. Las estructuras se han estudiado por TEM para determinar el espesor de los discos y comprobar si aparecen defectos cristalinos extensos, y las propiedades ópticas de las muestras se determinaron mediante PL a baja temperatura y CL a baja temperatura con energía del haz de electrones variable, que permite corroborar el origen de la transición óptica. La emisión de los *QDisks* a baja temperatura se estudió en función de su espesor y del contenido de Al en las barreras de AlGa_N.

Se han crecido dos series de muestras: en la primera, manteniendo el espesor de los *QDisks* (4nm) constante, se varió el contenido de aluminio (20, 23 y 28%), y en la segunda se cambió el espesor de los *QDisks* (2, 3, y 4nm), manteniendo el contenido de Al en las barreras constante (28%).

La caracterización estructural por TEM evidencia la alta calidad cristalina de los materiales. Las intercaras de las heteroestructuras están atómicamente planas y no se aprecia la presencia de defectos cristalinos extensos, al igual que en las columnas de Ga y AlGaN.

Los espectros de fotoluminiscencia a baja temperatura de las nanocolumnas de GaN se presentan en la sección 5.2.2. En la serie en la que se modifica la altura de barrera (imagen 5.9) se observa un importante corrimiento hacia menores energías (*red shift*) con un aumento del contenido de Al en las barreras, como consecuencia de una intensificación del efecto Stark cuántico (QCSE). La serie en que se varió la anchura de los *QDisks* presenta un desplazamiento de la emisión hacia mayores energías conforme disminuye la anchura de los discos (*blue shift*), tal como sería de esperar, debido al aumento de la energía de confinamiento E_{conf} . Sin embargo, al disminuir el espesor de los discos, disminuye la intensidad de la emisión. Esta notable disminución de la intensidad y la anchura considerable de las transiciones ópticas provenientes de los discos se deben a una distribución inhomogénea del *strain* a lo largo del plano de crecimiento (plano $x-y$) en el interior de los discos.

A continuación se estudia el confinamiento en los discos cuánticos con el fin de explicar los resultados experimentales presentados en la primera parte de este capítulo. Para ello se simulan tanto el grado de deformación en el plano del disco como su estructura de bandas.

Se supone que de forma similar a las columnas de GaN, las columnas de AlGaN crecen completamente relajadas. Puesto que no se observa presencia de defectos cristalinos extensos que relajen el *strain*, el crecimiento pseudomórfico de *QDisks* de GaN embebidos en nanocolumnas de AlGaN produce una deformación biaxial compresiva de los discos que afecta tanto a la energía del *band gap* como al

valor del campo piezoeléctrico en su interior, como se puede ver en el capítulo 2. Siendo las paredes del disco una superficie libre, el grado de relajación del disco en las regiones próximas al borde será mayor que en el centro, produciéndose un gradiente del *strain* a lo largo del radio del disco.

La distribución de *strain* dentro del disco (figura 5.10) se obtiene resolviendo la ecuación tensorial de deformación con las condiciones de contorno de paredes libres, rodeadas de aire. Se observa cómo la deformación disminuye radialmente desde el centro del disco, donde tiene valor máximo, hasta el borde, donde su valor es prácticamente cero.

Para estudiar la estructura de bandas se resuelven las ecuaciones de Schrödinger y Poisson de forma auto-consistente por el método de diferencias finitas, teniendo en cuenta el potencial de superficie (1.7 eV para $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ y 1 eV para GaN), la carga de polarización (espontánea y piezoeléctrica) y la carga residual de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, típico de capas compactas de GaN no dopadas. Las ecuaciones se resuelven en tres casos límite: (i) para pozos completamente comprimidos, donde existirá un fuerte campo eléctrico (campo piezoeléctrico y diferencia de polarizaciones espontáneas de GaN y AlGaN); (ii) para pozos completamente relajados, donde no existe campo piezoeléctrico (los campos presentes son los derivados de la polarización espontánea y del potencial de superficie); y (iii) completamente comprimidos y totalmente apantallados (el *band gap* del disco es modificado como consecuencia del *strain*, el campo eléctrico en los pozos es el derivado del potencial de superficie).

De la comparación de los resultados de la simulación para cada una de estas aproximaciones y las medidas realizadas (figura 5.14), se observa que los resultados experimentales están de acuerdo con la suposición de que los pozos se encuentran completamente comprimidos y sin carga de apantallamiento.

Se consideran los casos límite para estudiar la energía y anchura de emisión en función de la posición a lo largo del plano de crecimiento del disco: a) el borde ($x=\pm r$), donde se supone que el disco está completamente relajado y b) el centro del disco ($x=0$) que se supone completamente comprimido. Se define el *band gap efectivo* del material como la energía correspondiente a la recombinación e1-hh1:

$$E_G^{eff} = E_G(GaN) + E_{conf} - eF_{tot}w \quad (i.3)$$

donde F_{tot} es el campo eléctrico total a lo largo del disco (tiene en cuenta el campo piezoeléctrico, el debido a la polarización espontánea y las cargas de apantallamiento) y w es el espesor del *QDisk*; $E_G(GaN)$ es el valor del *band gap* del GaN teniendo en cuenta la posible deformación de los pozos; E_{conf} es la energía de confinamiento correspondiente a un pozo cuántico.

Se observa de la expresión para el *band gap efectivo* (E_G^{eff}), que para los dos casos límite mencionados (expresiones 5.5 y 5.6), el peso de cada uno de los términos depende fuertemente de la anchura de los pozos, de tal forma que:

(i) en el caso de pozos anchos, tanto el valor del *band gap* en el centro del disco, $E_G(x=0)$, como el valor de E_{conf}^{strain} en el centro del disco son superiores a los términos respectivos del borde $E_G(x=r)$ y E_{conf}^{relax} . Siendo el término dependiente del campo $eF_{tot}w$ superior al término E_{conf} , el valor de E_G^{eff} resulta inferior para ($x=0$) confinando electrones y huecos en el centro del disco, como se ilustra en la figura 5.15(a).

(ii) en el caso de pozos estrechos, los términos E_{gap} y E_{conf} tienen un peso muy superior al de $eF_{tot}w$, pues este último disminuye rápidamente con el espesor del disco w . Esto implica que en este caso el valor del *band gap* es mayor en el centro de los discos, al contrario de lo que ocurre en discos anchos. Por otro lado, la variación del

band gap con la deformación no afecta por igual a las bandas de valencia y conducción. Así, la energía de la banda de conducción es menor en el centro del disco, mientras que la variación en la energía de la banda de valencia, mucho más importante, alcanzándose el mínimo en las paredes del disco. Todo esto da lugar a una separación espacial de electrones y huecos que disminuye el solapamiento de sus funciones de onda, produciendo una disminución de la intensidad de emisión.

Por tanto, el confinamiento de los portadores en los *QDisks* procedentes de la inhomogénea distribución de la deformación, recibe el nombre de **confinamiento por strain** (*strain confinement*). Este mecanismo es la causa principal tanto de la disminución de la intensidad de emisión con el espesor, como del ensanchamiento de esta emisión, debido a la diferencia de energías de recombinación entre el centro y el borde de los discos, pudiendo ésta llegar a ser de unos 150 meV.

Aplicación de las Heteroestructuras Nanocolumnares de Nitruros del grupo III a los dispositivos Optoelectrónicos: Diodos electroluminescentes (LEDs) y Nanocavidades

Finalmente se presentan las **heteroestructuras nanocolumnares de homo y heterounión de GaN y GaN/AlGaN** realizadas para la fabricación de dispositivos LED tipo matriz. La homounión de GaN ha sido dopada con Si, en zona *n*, y Mg, en zona *p* del dispositivo, como se ilustra en la figura 6.1. En el caso de la heterounión, se ha realizado una estructura *p-i-n*, incluyendo entre las regiones *n* y *p* de GaN la heteroestructura no dopada, compuesta de *QDisks* de GaN embebidos en AlGaN (figura 6.4).

En ambos casos se han empleado sustratos de Si(111) del tipo *n*, dopados con As, con resistividades del orden de 0,002 Ωcm , que faciliten el contacto con las nanocolumnas a través del sustrato.

La caracterización estructural por SEM en el caso de la homounión evidencia una estructura con nanocolumnas separadas, de diámetro y altura uniformes (figura 6.2). Es importante destacar que en la zona *p* la concentración de Mg obtenida es baja, debido al agotamiento de material en la célula de Mg. La estructura *p-i-n*, en cambio, se crece con la misma cantidad de Mg empleada para realizar GaN tipo *p* en los diodos LED compactos. Como consecuencia de la elevada concentración de Mg en la cámara, la velocidad de crecimiento lateral aumenta y la estructura nanocolumnar (zonas *p* e *i* de la estructura) coalesce en la región superior (región *p*), como se puede observar en la figura 6.5.

El *procesado de los dispositivos nanocolumnares* de tipo matriz requiere la realización de contactos óhmicos. El contacto tipo *n* se ha realizado a través del sustrato de Si conductor. Ahora bien, el contacto superior (tipo *p*) de las columnas ha de ser realizado sin que los metales empleados (Au, Ni) lleguen a contactar las zonas activas de los nanoLEDs produciendo su cortocircuito. Al no ser compatibles los materiales polímeros (PMMA) y/o *photoresist* disponibles para este trabajo con los tratamientos térmicos de aleado posterior (*annealing*), la estabilización mecánica de las nanocolumnas no ha podido ser realizada. Por tanto, la obtención del contacto óhmico superior se ha realizado por evaporación directa de metal bajo un ángulo pequeño (menor de 45°), para evitar la penetración del mismo entre las columnas. Para conectar las columnas aisladas y suministrarles la corriente necesaria, el espesor del contacto depositado no ha podido ser inferior a 100 nm. Aun así, no todas las columnas resultan

conectadas y el contacto obtenido es policristalino, como se puede apreciar en la imagen de TEM (figura 6.7).

Sin embargo, una vez conseguidos los contactos, se pudieron caracterizar los diodos LED de homounión, mostrando éstos una eficiencia elevada aun a través del contacto superior de espesor mucho mayor (150 nm) que los contactos semi-transparentes (20 nm) típicos en diodos LED.

En la segunda parte de este capítulo se presentan los resultados del **crecimiento y caracterización de la nanocavidad columnar basada en AlGaIn/GaN**. La cavidad consiste en dos reflectores de Bragg (DBR) basados en la heteroestructura AlN/GaN, entre los que se emplaza la zona activa consistente en cinco discos de GaN embebidos en AlGaIn. El espesor de los *QDisks* es de 3 nm y el contenido de Al en las barreras de un 28%. Esto supone una longitud de onda de emisión, de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 5, de 345 nm (3.591 eV). El esquema de la estructura de la nanocavidad se muestra en la figura 6.15.

La reducida velocidad de crecimiento de las nanocolumnas, en torno a 0.2 $\mu\text{m/h}$, limita el número máximo de períodos a emplear en los DBRs. Debido a ello y teniendo en cuenta el bajo contraste de índices de refracción entre Al(Ga)N y GaN, se ha optado por la heteroestructura GaN/AlN que permite obtener una mayor reflectividad con un menor número de períodos debido al mayor contraste de índices de refracción. No obstante, esta elección conlleva ciertas dificultades desde el punto de vista de la selección de condiciones de crecimiento, como se mostrará más adelante. El valor teórico de las reflectividades de cada uno de los espejos ha sido ajustado seleccionando el número apropiado de períodos. En el caso del DBR inferior, se opta por una alta reflectividad, 90%, para minimizar las pérdidas, que requiere un total de

11 períodos. El DBR superior ha de ser transparente para permitir la emisión a través del mismo, por ello se utilizan 6 períodos que suponen una reflectividad del 20%.

El crecimiento de la cavidad se ha realizado mediante MBE manteniendo la temperatura constante durante todo el proceso, que sólo se interrumpió momentáneamente para modificar el flujo de galio

La cavidad ha sido caracterizada óptica (CL) y morfológicamente (SEM y TEM). Los resultados de la caracterización óptica muestran un buen acuerdo entre la energía de emisión experimental (3.548 eV) y la de diseño (3.591 eV). No obstante, la emisión es asimétrica y con una anchura de aproximadamente 100 meV. De acuerdo con la caracterización morfológica esto se debe principalmente a una importante degradación de la cavidad durante el crecimiento de las capas de AlN de los DBRs.

La caracterización estructural demuestra la extraordinaria calidad cristalina de las nanocolumnas, encontrándose libres de dislocaciones. Por otra parte, se produce un notable ensanchamiento de las columnas durante el crecimiento de las capas de AlN debido a una gran intensificación del crecimiento lateral. Esto supone una alteración de los espesores reales de las capas respecto a los valores nominales, pues los flujos siguen siendo los mismos pero la superficie donde se produce el crecimiento es diferente. Todo ello modifica las propiedades de los DBRs dando lugar a un espectro de reflectividad asimétrico.

La intensificación del crecimiento lateral del AlN se debe a unas condiciones de crecimiento insuficientemente ricas en N. Aunque el flujo de Ga se cambie por un flujo menor de Al, éste sigue siendo demasiado alto para la temperatura de crecimiento empleada, teniendo en cuenta su menor desorción superficial. La solución más simple para evitar el crecimiento lateral consistiría en disminuir el flujo de aluminio hasta reestablecer un régimen de crecimiento lo suficientemente rico en nitrógeno (III/V <<

1). Las otras opciones para reducir la razón III/V, aumentar la temperatura de crecimiento o aumentar el flujo de N durante el AlN, no son muy factibles desde el punto de vista experimental, pues suponen la interrupción del crecimiento en cada una de las intercaras AlN/GaN.

Conclusiones Generales y Trabajo Futuro

- ✓ Se han establecido las condiciones para el crecimiento reproducible de las heteroestructuras nanocolumnares de (Al)GaN de alta calidad. Para una temperatura de crecimiento fija, se requieren condiciones altamente ricas en N para conseguir crecimiento nanocolumnar. El crecimiento de nanocolumnas de AlN necesita atención especial para mantener las condiciones ricas en N, debido a la menor desorción superficial y a la mayor movilidad superficial del Al, comparado con el Ga.
- ✓ El crecimiento nanocolumnar de los nitruros del grupo III no se debe al mecanismo VLS, para el que se requieren las gotas metálicas iniciales o la presencia de un catalizador de crecimiento. El auténtico mecanismo de crecimiento se basa en una fuerte reducción de la difusión superficial de los átomos metálicos en presencia de un flujo de N alto, que impide el crecimiento lateral. Las islas inicialmente formadas no coalescen bajo este régimen de crecimiento, sino que dan lugar al crecimiento en dirección vertical.
- ✓ Las nanocolumnas tienen estructura hexagonal, calidad cristalina y uniformidad estructural excepcionales, paredes atómicamente planas, y no

presentan defectos extensos. Estos hechos han sido ampliamente probados por caracterización óptica (Raman y PL) y estructural (HRTEM).

- ✓ Las nanocolumnas crecen a lo largo de la dirección [0001], perpendicularmente al sustrato. El desajuste de los parámetros de red está acomodado en la intercara sustrato-nanocolumna, dando lugar al crecimiento de columnas libres de deformación.
- ✓ Se han estudiado los efectos de confinamiento cuántico en las heteroestructuras nanocolumnares de GaN/AlGaN con *QDisks* de GaN de distintos espesores y contenidos de Al. La presencia de un fuerte campo eléctrico interno es el resultado de las polarizaciones espontánea y piezoeléctrica.
- ✓ La distribución inhomogénea de la deformación dentro de los *QDisks* de GaN conduce a un mecanismo de confinamiento de portadores específico (*strain confinement*) fuertemente dependiente del espesor del disco. Este mecanismo junto con el potencial de superficie causa el ensanchamiento de la fotoluminiscencia.
- ✓ Se han crecido las estructuras de diodos nanocolumnares de homo y heterounión y se han procesado en dispositivos de matriz de nanoLEDs. Los pasos del procesado específicos han sido desarrollados para su fabricación. La estabilización mecánica de las estructuras puede obtenerse por varios métodos, como por ejemplo, fijación con adhesivo epoxy, dopaje con Mg o modificación de flujo de Ga.

- ✓ Se ha conseguido la nanocavidad columnar de GaN/AlGaN, con los DBRs de AlN/GaN integrados. Se ha determinado el origen del *detuning de la cavidad*, estableciéndose las vías de solución de este problema.

Como trabajo futuro se propone:

- La determinación de la ventana de crecimiento óptima para las nanocolumnas de AlN e InGaN. El crecimiento y la caracterización de las heteroestructuras nanocolumnares de InGaN/AlGaN.
- El crecimiento y caracterización de nanoRCLEDs y nanocavidades que incluyan InGaN, QDisks o puntos cuánticos (QDs).
- El desarrollo de los pasos tecnológicos de procesado, particularmente de la estabilización mecánica mediante crecimiento lateral (control del flujo de Ga).
- El crecimiento de estructuras nanocolumnares sobre sustratos con patrón (mascaras o membranas nanoporosas) para mejor control de la homogeneidad del tamaño y la distribución.
- La optimización del crecimiento de nanocolumnas de nitruros del grupo III sobre sustrato de Si(100) que permita la integración de dispositivos optoelectrónicos con la tecnología de circuitos integrados de Si.

Contents

Resumen de Tesis Doctoral (Spanish)	i-
Chapter 1. Introduction and Objectives	-xxvi
1	1
1.1. Introduction	1
1.2. Objectives.....	7
1.3. Structure and organization of the Thesis	13
Chapter 2. Properties of the III-Nitride materials	15
2.1. Introduction	15
2.2. Structural properties	16
2.2.1. Crystalline Structure.....	16
2.2.2. Polarity of Hexagonal III-Nitrides.....	20
2.2.3. Mechanical properties and Strain	22
2.2.4. Spontaneous and Piezoelectric Polarization	25
2.2.5. Crystal lattice vibrations.....	28
2.3. Bandgap in wurtzite III-nitrides	29
2.3.1. Bandgap structure and carrier effective masses.....	29
2.3.2. Strain-induced changes in the bandgap structure	32
2.3.3. Bandgap dependence with temperature	34
2.3.4. Bandgap structure modification in heterostructures	35
2.4. Structural and bandgap properties of ternary nitrides.....	37
2.5. Optical properties of III-nitrides.....	41
2.5.1. Excitonic emissions.....	41
2.5.2. Donor-acceptor pairs (DAP) and related emissions	44
2.5.3. Refractive index	46
2.6. Structural defects in III-nitrides.....	49
2.6.1. Dislocations	52
2.6.2. Surface and volume defects.....	55
Chapter 3. MBE Growth and Characterization of III-Nitrides:Principles and Experimental Setups....	61
3.1. Introduction.....	61
3.2. Growth of III- Nitrides by Molecular Beam Epitaxy	63
3.2.1. MBE Growth System	64
3.2.2. General aspects of MBE growth.....	71
3.2.3. In situ growth characterization techniques	74
3.2.3.1. Reflection high energy electron diffraction (RHEED).....	75
3.2.3.2. Quadrupole Mass Spectrometry (QMS).....	78
3.2.3.3. Reflectometry measurements	80
3.2.4. Substrates for Nitride Heteroepitaxy	83
3.2.5. Substrate choice for nitride Nanocolumns growth	90
3.3. Characterization techniques	91
3.3.1. Structural characterization techniques	91
3.3.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	91
3.3.1.2. Transmission Electron Microscopy (TEM)	93
3.3.1.3. Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)	94
3.3.2. Optical Characterization techniques	95
3.3.2.1. Photoluminescence (PL).....	96

3.3.2.2. Cathodoluminescence (CL)	98
3.3.2.3. Raman spectroscopy	99
Chapter 4. Growth and Characterization of III-N Nanocolumns.....	103
4.1. Introduction	103
4.2. Growth of compact GaN and AlGa _N layers on Si(111) by MBE	104
4.2.1. Growth optimization of compact GaN layers	105
4.2.2. Growth optimization of compact AlGa _N layers	108
4.3. Growth of nanocolumnar GaN structures.....	112
4.3.1. Optimization of the growth conditions	112
4.3.1.1. Effect of changes in the Ga flux	114
4.3.1.2. Effect of the change in the growth temperature	116
4.3.1.3. Effect of power changes in the nitrogen plasma source.....	118
4.3.2. Evolution of RHEED pattern during GaN nanocolumns growth	120
4.3.3. Characterization of GaN nanocolumns.....	122
4.3.3.1. Structural characterization of the GaN nanocolumns	122
4.3.3.2. Optical characterization of GaN nanocolumns.....	126
4.3.4. Conclusions	131
4.4. Growth of nanocolumnar Al(Ga) _N structures	133
4.4.1. Control of Al incorporation	135
4.4.2. Structural and morphological characterization	139
4.4.3. Conclusions	144
4.5. Growth of nanocolumnar InGa _N structures	145
4.5.1. Optimization steps for the growth of InGa _N nanocolumns	146
4.5.2. Conclusions	149
4.6. III-nitride nanocolumns: nucleation and growth mechanism	150
4.6.1. The VLS growth mechanism.....	151
4.6.2. Some issues relevant for the III-nitride nanocolumnar growth	153
4.6.3. GaN nanocolumns growth on Si(111) with pre-deposited Ga droplets	156
4.6.4. Conclusions	169
Chapter 5. AlGa_N/GaN Nanocolumnar Heterostructures: Growth and characterization	171
5.1. Introduction	171
5.2. AlGa _N /GaN nanocolumnar heterostructures growth	173
5.2.1. Growth and characterization of nanocolumnar heterostructures with low Al content.....	173
5.2.2. Growth and characterization of nanocolumnar heterostructures with intermediate Al content.....	179
5.2.3. Optical properties of GaN QDisks in heterostructures with different Al content.....	182
5.3. Inhomogeneous strain distribution within the GaN QDisks.....	183
5.4. Heterostructure band profiles and wave function simulation.....	186
5.4.1. Experimental vs. theoretical emission energies from GaN QDisks.....	190
5.4.2. Effects of the inhomogeneous strain distribution on the GaN QDisks emission intensity and line shape.....	191
5.4.3. Conclusions	194
Chapter 6. Application of III-Nitride Nanocolumnar Heterostructures to Optoelectronic Devices : Light Emitting Diodes (LEDs) and Nanocavities.....	197
6.1. Introduction	197
6.2. Growth of Nanocolumnar GaN LEDs on Si(111).....	198
6.2.1. Nanocolumnar GaN homojunction structures	201

6.2.2.	Nanocolumnar GaN/AlGaN heterojunction structures.....	204
6.2.3.	Conclusions.....	206
6.3.	Processing steps of III-Nitride Nanocolumnar devices.....	207
6.3.1.	Processing of nanoLED arrays.....	208
6.3.2.	Direct contact deposition on nanoLED arrays.....	210
6.3.3.	Processing and characterization of nanoLED arrays.....	212
6.3.4.	Conclusions.....	217
6.4.	Growth and characterization of III-Nitride Nanocavity structures.....	218
6.4.1.	Design of the columnar AlGaN/GaN nanocavity.....	220
6.4.2.	Growth of the nanocolumnar AlGaN/GaN cavity structure.....	227
6.4.3.	Nanocavity Structural and Optical characterization.....	229
6.4.4.	Conclusions.....	236
General Conclusions and Future Work.....		237
	General Conclusions.....	238
	Future Work.....	240
Appendix.....		241
Bibliography.....		1-
		-20