

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

Control de la distribución y la morfología de nano-
hilos y nano-anillos semiconductores III-V
autoensamblados crecidos mediante
epitaxia de haces moleculares

Teresa Ben Fernández

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

Control de la distribución y la morfología de nano-
hilos y nano-anillos semiconductores III-V
autoensamblados crecidos mediante
epitaxia de haces moleculares

Teresa Ben Fernández

Dirigida por el Doctor:

Sergio I. Molina Rubio

Catedrático de Universidad

Área de Conocimiento:

Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

TRIBUNAL

- Presidente:** **Prof. Dr. Albert Cornet Calveras**
Catedrático de Universidad
Área de conocimiento: Electrónica
Departamento: Electrónica
Universidad de Barcelona
- Vocales:** **Prof. Dra. Luisa González Sotos**
Profesora de Investigación
Instituto de Microelectrónica de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- Dr. Juan Martínez Pastor**
Profesor Titular de Universidad
Área de conocimiento: Física Aplicada
Departamento: Física Aplicada
Universidad de Valencia
- Dr. Jesús Alonso Reviejo**
Director del Departamento de I+D+i
de la empresa ISOFOTON S.A.
- Secretario:** **Prof. Dr. Rafael García Roja**
Catedrático de Universidad
Área de conocimiento: Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Departamento: Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica y Química Inorgánica
Universidad de Cádiz

Sergio I. Molina Rubio, Catedrático de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cádiz, en calidad de Director, AUTORIZA la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de la Lcda. D^a. Teresa Ben Fernández, titulada: "CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN Y LA MORFOLOGÍA DE NANO-HILOS Y NANO-ANILLOS SEMICONDUCTORES III-V AUTOENSAMBLADOS CRECIDOS MEDIANTE EPITAXIA DE HACES MOLECULARES".

Oak Ridge, 18 de Septiembre de 2006

Vº.Bº.

A handwritten signature in blue ink that reads "Sergio I. Molina Rubio". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping flourish at the end.

Fdo.: Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio

M. Pilar Villar Castro, Secretaria del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz,

CERTIFICA

Que en reunión del Consejo de Departamento celebrada el día 14 de Julio de 2006 se dio Visto Bueno a la presentación a trámite de la Tesis Doctoral presentada por Dña. Teresa Ben Fernández.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Puerto Real a 29 de Septiembre de 2006.

Fdo: M. Pilar Villar Castro

Agradecimientos.

Con esta escritura ha comenzado el fin de cuatro años de gran intensidad en mi vida. Un período donde he conseguido uno de los objetivos que me propuse en la vida: *conocer por qué ocurre una infinitésima parte de lo que está a mi alrededor*. Sin embargo ahora veo que lograrlo no significa cerrar página y dar por terminado, sino que ahora es cuando comienza el cumplimiento de ese propósito. A esta nueva afirmación he llegado gracias a las personas que me han rodeado diariamente. Todos han contribuido a ratificar que el hombre nunca descansa, su instinto le anima a la continua búsqueda del saber. Por eso, por ellos y junto a ellos aunque no estén físicamente a mí lado, me propondré otro infinitésimo.

Al escribir esto comienzo a recordar el momento en el que el Prof. Dr. Rafael García Roja, responsable del grupo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales (ref. TEP-0120 de la junta de Andalucía), depositó su confianza en mí desde el primer momento y sin apenas conocerme, permitiéndome comenzar mi tesis doctoral bajo la tutela de su grupo. Quiero agradecer esa confianza, que junto con sus consejos y el entusiasmo demostrado cada día por mi trabajo han sido el mejor combustible.

En segundo lugar pero no menos importante quiero agradecer a mi director de tesis, el Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio, la continua entrega de su tiempo y conocimientos. Sus enseñanzas y su paciencia han sido los ejes que me han posicionado siempre en un punto de partida y han dado una dirección a mi labor investigadora.

Gracias a todos mis compañeros investigadores doctores del departamento, sus consejos, sus conocimientos, sus continuos ánimos y palabras me han ayudado más de lo que ellos puedan pensar. Gracias Francisco Pacheco, Pilar Villar, David González, Daniel Araújo, Marina Gutiérrez, Ana M^a Sánchez, Francisco Morales.

Me gustaría también agradecer a los becarios del departamento Miriam, David y David, Antonio, Javier, Fabián, Juan, Ana, Juan Carlos, Pilar, Lola su compañía y apoyo durante estos años.

Gracias al resto de compañeros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica y en especial a Tomás por el trato diario y los momentos compartidos.

Gracias a José M^a Geraldía y a Juan González, técnicos del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz, que junto a Jesús Centeno, técnico de JEOL en España, me han ayudado pacientemente en el manejo y puesta a punto de los equipos utilizados durante mi trabajo.

Por otro lado desearía agradecer a los doctores Luisa González, Yolanda González, Jorge M. García y a David Fuster y Ferrán Suarez, del grupo de investigación del Instituto de Microelectrónica de Madrid (Centro Nacional de Microelectrónica) y al Dr. Juan Martínez Pastor del Instituto de Ciencia de los

Materiales de la Universidad de Valencia, con quienes hemos estado colaborando para obtener los resultados expuestos en este trabajo, por el suministro de las muestras de nanoestructuras de hilos y anillos cuánticos y las enriquecedoras discusiones durante el estudio de las mismas.

Gracias a la doctoras María Valera del grupo STEM del Oak Ridge National Lab (EEUU) y Susana Trasobares del grupo de Estructura y Química de Nanomateriales de la Universidad de Cádiz por su colaboración en las medidas de de STEM-HAADF y de EELS.

Gracias a los doctores Pedro Galindo, Joaquín Pizarro, Elisa Guerrero y Andrés Yáñez por su colaboración para el tratamiento de imágenes de microscopía de alta resolución y el análisis FE.

Quiero agradecer a mi familia y a tí Antonio el apoyo y el ánimo que me habéis prestado en los momentos difíciles que vosotros y yo hemos pasado, por vosotros no me he rendido y he seguido adelante.

Agradecer a mis amigos que siempre han estado ahí su compañía y consejos. Como se suele decir, aunque sean pocas las palabras es mucho el sentimiento.

A la memoria de mi padre: «por tí estoy hoy aquí».

La presente tesis Doctoral ha sido desarrollada en el grupo de *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* TEP-0120 de la Junta de Andalucía, y se ha realizado en el marco de diversos proyectos de investigación, entre los cuales destacan los concedidos por el Ministerio de Educación y Ciencia (TIC2002-04096-C03-02 y TEC2005-05781-C03-02/MIC), por el extinto Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2001-3362.), el VI Programa Marco Europeo (Red de Excelencia SANDiE, contrato nº NMP4-CT-2004-500101), y la Junta de Andalucía (Ayuda a grupos de investigación y proyecto de excelencia TEP-383).

Además de los contratos financiados por los proyectos antes mencionados, la realización de la tesis ha sido co-financiada con becas gestionadas a través de la Universidad de Cádiz con cargo a los proyectos y contratos PVGPC2002-245 (1/8/02-9/2/03), C/2003-183/01/01 (1/12/03-29/2/04), BC2003-046 (1/3/04-01/5/04) y PVGC2004-055 (1/4/04-31/12/04).

Se expresa el agradecimiento a todas las Instituciones mencionadas por la financiación ofrecida.

Este agradecimiento se hace extensivo:

- a la División de Microscopía Electrónica del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz y al grupo STEM del Oak Ridge National Lab (EEUU), dirigido por el Prof. Dr. Stephen J. Pennycook, por el equipamiento utilizado.
- al Instituto de Microelectrónica de Madrid perteneciente al *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, por el suministro de los materiales investigados a través de la Prof. Dra. Luisa González y los Dres. Yolanda González y Jorge M. García.

LISTA DE ACRÓNIMOS

AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopía de Fuerza Atómica
APD	Avalanche Photo Diode	Diodo de avalancha
BF	Bright Field	Campo Brillante
BJT	Bipolar Junction Transistor	Transistor de Unión Bipolar
CBE	Chemical Beam Epitaxy	Epitaxia de Haces Químicos
CCD	Charge-Coupled Device	Dispositivo Acoplado de Carga
CTEM	Conventional Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional
CVD	Chemical Vapour Deposition	Deposición Química en fase Vapor
DF	Dark Field	Campo Oscuro
EDX	Energy Dispersive X-Ray	Energía dispersiva de Rayos X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones
EFTEM	Energy Filter Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtro de Energía
FEA	Finite Elements Analysis	Análisis de Elementos Finitos
FET	Field Effect Transistor	Transistor de Efecto Campo
GIDAFS	Grazing Incidence Diffraction Anomalous Fine Structure	Difracción Anómala en Incidencia Rasante
GOS	Generalised Oscillator Strenght	Fuerza del Oscilador Generalizado
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido en condiciones de Campo Oscuro recogidas a Alto Angulo
HEMT	High Electron Mobility Transistor	Transistores de Alta Movilidad Electrónica
HRTEM	High Resolution Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation	Amplificación de luz por Emisión Estimulada de Radiación

LD	Laser Diode	Diodo Láser
LED	Light Emitting Diode	Diodos Emisor de Luz
LPD	Liquid Phase Deposition	Deposición en Fase Líquida
MASER	Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation	Microondas Amplificadas por Emisión Estimulada de Radiación
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de Haces Moleculares
MC	Monolayer	Monocapa
MOCVD	Metal-organic Chemical Vapour Deposition	Deposición Química de Vapores Metal-orgánicos
PL	Photoluminescence	Fotoluminiscencia
QD	Quantum Dot	Punto Cuántico
QW	Quantum Well	Pozo Cuántico
QWIP	Quantum Well Infrared Photodetector	Fotodetectores de Infrarrojos basados en Pozos Cuánticos
QWR	Quantum Wire	Hilo cuántico
RD	Reflectance Difference	Reflectancia Diferencial
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía
SAQD	Self-assembled QD	Punto Cuántico Auto-ensamblado
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Difracción de Electrones de Area Seleccionada.
STM	Scanning Tunnelling Microscopy	Microscopía de Barrido por efecto Túnel
SCH	Separated Confinement Heterostructures	Heteroestructuras de Confinamiento Separado
SLSP	Short Period Super-lattice	Superredes de Periodo Corto
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión
VCSEL	Vertical Cavity Surface Emitting Laser	Láser de Emisión Superficial a través de Cavidad Vertical
WB	Weak Beam	Haces Débiles
ZLP	Zero Loss Peak	Pico de Pérdida de Energía Cero.

PREFACIO:

Los dispositivos emisores contruidos a partir de estructuras de baja dimensión de InAs están destacando entre los diodos láser debido a sus propiedades luminiscentes, las cuales están regidas por un comportamiento cuántico que permite sintonizar su señal mediante el control de tamaño.

Entre estas estructuras cabe destacar los hilos cuánticos de InAs sobre sustrato de InP para la generación de diodos láser de emisión de longitud de onda en el intervalo 1.3-1.55 μm y por otro lado, los anillos cuánticos de InAs sobre sustrato de GaAs, cuyas propiedades de emisión permitirán la generación de diodos láser para la comunicación entre satélites (800-900nm).

El interés por este tipo de estructuras ha motivado el desarrollo de la presente memoria de Tesis Doctoral denominada “**Control de la distribución y la morfología de nano-hilos y nano-anillos semiconductores III-V autoensamblados crecidos mediante epitaxia de haces moleculares**”. La realización de esta Tesis se ha llevado a cabo en el grupo de *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, perteneciente al *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica* de la *Universidad de Cádiz*.

El objetivo principal de esta Tesis ha sido el **control de la nanoestructura en los dos tipos de sistemas materiales autoensamblados mencionados, crecidos mediante epitaxia de haces moleculares (MBE), para la mejora de la fabricación de dispositivos optoelectrónicos**. El crecimiento de las estructuras se ha realizado mediante Epitaxia de Haces Moleculares y monitorizado por técnicas de control y caracterización como Difracción de Electrones de Alta Energía Reflejados en ángulo rasante o medidas in situ de la tensión. Posteriormente se ha realizado una exhaustiva caracterización de estas estructuras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Transmisión-Barrido con detección de electrones en Campo Oscuro a Alto Ángulo, Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones y Energía dispersiva de Rayos X. Además se ha hecho uso de técnicas de extracción del campo de deformaciones en imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución y mediante Análisis de Elementos Finitos.

Los temas tratados en cada capítulo son:

- En el primer capítulo se detallan los antecedentes de las estructuras cuánticas para la generación de diodos láser. A continuación se enumeran las características y propiedades particulares tanto para los hilos y los anillos de InAs. Por último se introduce brevemente al lector en la fabricación de las estructuras láseres a partir de las zonas activas antes mencionadas.
 - En este capítulo se especifican cada una de las técnicas experimentales utilizadas tanto para la fabricación de las estructuras como para la caracterización de las mismas. En el último apartado del capítulo se presenta el equipamiento científico-tecnológico utilizado para el proceso de caracterización de las muestras.
 - En el capítulo tercero, se realiza un completo estudio, en la línea expuesta, de capas simples y apiladas de hilos cuánticos de InAs crecidas sobre sustrato de InP (001), para conocer la influencia de varios parámetros en el diseño de estructuras de hilos.
 - En el capítulo cuarto, se realiza nuevamente un completo estudio de capas simples y apiladas pero en este caso de anillos cuánticos de InAs crecidos sobre sustrato de GaAs(001) y se planea un modelo de formación para los anillos a partir de modelos anteriores y los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación.
 - En este último capítulo se analiza la posibilidad de generar diodos láser a partir de las estructuras de hilos cuánticos, concentrándonos en la caracterización de las capas de la cavidad láser.
-

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS: DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES PARA OPTO Y MICROELECTRÓNICA.....	5
I.2 EL DESARROLLO DEL LÁSER SEMICONDUCTOR.....	8
I.2.1 Láseres de estructuras cuánticas.....	11
I.3 MODOS DE CRECIMIENTO EPITAXIAL.....	13
I.4 APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS DE LÁSERES SEMICONDUCTORES DE ESTRUCTURAS CUÁNTICAS: COMUNICACIÓN A TRAVÉS DE LA FIBRA ÓPTICA.....	15
I.4.1 Transmisión de datos a través de la fibra óptica.....	19
I.5 REQUERIMIENTOS BÁSICOS DE LOS DIODOS LÁSER A TEMPERATURA AMBIENTE.....	21
I.6 DIODOS LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs.....	22
I.6.1 Mecanismo de la relajación heterogénea de la energía superficial para la formación de hilos cuánticos de InAs/InP(001).....	25
I.7 ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs GENERADOS A PARTIR DE PUNTOS CUÁNTICOS.....	26
I.7.1 Consideraciones sobre la influencia de la difusión superficial de In y de la relajación de la energía superficial para la formación de los anillos de InAs/GaAs(001).....	28
I.8 CRECIMIENTO EPITAXIAL DE DISPOSITIVOS LÁSER A PARTIR DE LAS CAPAS ACTIVAS DE ESTRUCTURAS AUTO-ENSAMBLADAS.....	29
I.9 SEPARACIÓN DE FASES EN EL CRECIMIENTO DE ALEACIONES TERNARIAS III-V.....	30
I.9.1 Descomposición espinodal en aleaciones.....	31
I.9.1.1 Ecuación de Cahn.....	32
I.10 MOTIVACIÓN Y OBJETO DE LA TESIS.....	32
I.11 REFERENCIAS.....	36
 CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	 47
II.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	51
II.1.1 La Epitaxia de Haces Moleculares como técnica de crecimiento epitaxial.....	51
II.1.2 Técnicas de caracterización in situ durante el crecimiento: Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía y medida de la evolución de la tensión.....	53
II.1.3 Fotoluminiscencia.....	53
II.1.4 Técnicas de caracterización del material basadas en los fenómenos de interacción electrón- materia.....	54
II.1.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.....	60

II.1.4.2 Energía Dispersiva de Rayos X.....	62
II.1.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido con detección de electrones en Campo Oscuro a Alto Ángulo: Técnica analítica de contraste Z	65
II.1.4.4 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones.....	68
II.1.5 Simulación de imágenes de HRTEM: Método “Multislice”	71
II.1.6 Análisis del campo de deformaciones de la red cristalina.....	72
II.1.6.1 Método de búsqueda de máximos (“Peak Finding”).....	73
II.1.6.2 Método de búsqueda de pares de máximos (“Peak Pairs”)	75
II.1.7 Obtención del campo simulado de deformación mediante Análisis de Elementos Finitos	79
II.2 EQUIPOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS	79
II.3 REFERENCIAS	81
CAPÍTULO III: HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001)	87
III.1 INTRODUCCIÓN.	91
III.2 ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE HILOS CUÁNTICOS.	93
III.2.1 Descripción de las muestras.	93
III.2.2 Influencia de la temperatura durante el crecimiento de la capa de InP	95
III.2.2.1 Caracterización estructural mediante CTEM.....	95
III.2.2.2 Morfología y distribución de composiciones obtenidas mediante STEM-HAADF, EELS y EDX	97
III.2.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos.....	105
III.2.2.4 Medida de fotoluminiscencia para capas simples.....	105
III.2.2.5 Análisis de los procesos de intercambio As/P según la temperatura de crecimiento de las capas de InP.	108
III.3 ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE HILOS CUÁNTICOS.	108
III.3.1 Descripción de las muestras.	111
III.3.2 Influencia del espesor de la capa espaciadora de InP.	112
III.3.2.1 Formación tridimensional de los hilos: resultados de RHEED y de tensión in situ.....	112
III.3.2.2 Caracterización mediante CTEM de la morfología y el ordenamiento vertical.....	112
III.3.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos.....	122

III.3.2.4 Simulación del campo de tensiones mediante FEA	127
III.3.2.5 Distribución de composiciones obtenida mediante STEM-HAADF	134
III.3.3 Influencia de la deposición de InAs.	137
III.3.3.1 Caracterización estructural mediante CTEM.	139
III.3.3.2 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos	142
III.3.4 Influencia de la temperatura de crecimiento de la capa de InP sobre el campo de tensiones	144
III.3.4.1 Caracterización mediante TEM	144
III.3.5. Fotoluminiscencia de capas de hilos apilados	146
III.4 REFERENCIAS.....	151
CAPÍTULO IV: ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs/GaAs(001)	159
IV.1 INTRODUCCIÓN..	163
IV.2 ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE ANILLOS CUÁNTICOS.....	164
IV.2.1 Descripción de las muestras	165
IV.2.2 Caracterización mediante TEM.....	165
IV.2.3 Análisis de la formación de los anillos cuánticos de InAs.....	169
IV.3 ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE ANILLOS CUÁNTICOS..	172
IV.3.1 Descripción de las muestras	173
IV.3.2 Influencia del campo de tensiones sobre la morfología y la distribución de composiciones.	174
IV.3.2.1 Caracterización mediante TEM.....	174
IV.3.2.2 Caracterización mediante HAADF-STEM.....	181
IV.3.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos	182
IV.3.3 Influencia del campo de tensiones sobre el ordenamiento vertical.....	185
IV.3.3.1 Caracterización mediante CTEM.	186
IV.3.4 Caracterización mediante Fotoluminiscencia.....	190
IV.4 REFERENCIAS.....	193
CAPÍTULO V: LASÉRES DE HILOS CUÁNTICOS.....	199
V.1 INTRODUCCIÓN	203
V.1.1 Capas barrera y guía de ondas en láseres semiconductores.....	204
V.1.2 Temperatura crítica para la descomposición espinodal en aleaciones semiconductoras.....	206
V.1.2.1 Energía química	207
V.1.2.2 Energía elástica.....	208
V.1.3 El uso de la microscopía electrónica para el análisis de la separación de fases.....	211

V.2 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA LÁSER DE HILOS CUÁNTICOS	215
V.2.1 Descripción de las muestras	216
V.2.2 Estudio de las capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ de una superred de período corto en la guía de ondas de la estructura láser	218
V.2.2.1 Efecto de la relación de monocapas m/n en la separación de fases de capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ en una superred de período corto.	218
V.2.2.2 Cálculo de la Temperatura crítica para la descomposición espinodal en capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ crecidas a 405 °C.....	225
V.2.3 Efecto del campo de deformación de los hilos en las capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ de la superred de la guía de ondas	230
V.2.3.1 Descripción de las muestras.....	230
V.2.3.2 Caracterización estructural mediante TEM: modulación de espesor....	231
V.2.3.3 Caracterización estructural mediante HRTEM y HAADF-STEM	235
V.2.3.4 Análisis de la separación de fases: modulación de espesor en superredes, acoplamiento composición-morfología superficial	238
V.2.4 Análisis de la separación de fases en capas de AlInAs.	242
V.2.4.1 Descripción de las muestras.....	243
V.2.4.2 Caracterización estructural mediante tem y HRTEM	243
V.2.4.3 Cálculo de la Temperatura crítica para la descomposición espinodal en capas AlInAs/InAs crecidas a 408 °C	246
V.2.4.4 Análisis de la separación de fases en capas de AlInAs sobre InP e InAs	248
V.2.5 Análisis de la estructura láser mediante espectros de fotoluminiscencia.....	250
V.3 REFERENCIAS	253
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES GENERALES.....	261
VI.1 HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.	265
VI.2 ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs/GaAs(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.	266
VI.3 LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001).....	267
LISTA DE PUBLICACIONES.....	269

CAPÍTULO I:

INTRODUCCIÓN

I.1	ANTECEDENTES HISTÓRICOS: DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES PARA OPTO Y MICROELECTRÓNICA.....	5
I.2	EL DESARROLLO DEL LÁSER SEMICONDUCTOR	8
	I.2.1 Láseres de estructuras cuánticas.....	11
I.3	MODOS DE CRECIMIENTO EPITAXIAL.....	13
I.4	APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS DE LÁSERES SEMICONDUCTORES DE ESTRUCTURAS CUÁNTICAS: COMUNICACIÓN A TRAVÉS DE LA FIBRA ÓPTICA.....	15
	I.4.1 Transmisión de datos a través de la fibra óptica.....	19
I.5	REQUERIMIENTOS BÁSICOS DE LOS DIODOS LÁSER A TEMPERATURA AMBIENTE	21
I.6	DIODOS LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs.....	22
	I.6.1 Mecanismo de la relajación heterogénea de la energía superficial para la formación de hilos cuánticos de InAs/InP(001)	25
I.7	ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs GENERADOS A PARTIR DE PUNTOS CUÁNTICOS	26
	I.7.1 Consideraciones sobre la influencia de la difusión superficial de In y de la relajación de la energía superficial para la formación de los anillos de InAs/GaAs(001).....	28
I.8	CRECIMIENTO EPITAXIAL DE DISPOSITIVOS LÁSER A PARTIR DE LAS CAPAS ACTIVAS DE ESTRUCTURAS AUTO-ENSAMBLADAS	29
I.9	SEPARACIÓN DE FASES EN EL CRECIMIENTO DE ALEACIONES TERNARIAS III-V	30
	I.9.1 Descomposición espinodal en aleaciones	31
	I.9.1.1 Ecuación de Cahn	32
I.10	MOTIVACIÓN Y OBJETO DE LA TESIS.	32
I.11	REFERENCIAS.....	36

I.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS: DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES PARA OPTO Y MICROELECTRÓNICA

La invención del transistor, por parte de Bardeen, Brattain (1948) y Shockley (1949), puede considerarse como uno de los momentos clave de la “electrónica de estado sólido”. Este dispositivo está fabricado a partir de diferentes materiales, cuyo agrupamiento se realiza con el fin de producir la amplificación de señales analógicas o digitales. Sin embargo, en los años posteriores a la invención del transistor, el ensamblado de miles de transistores para componer un circuito que realizara una operación relativamente compleja, requería un proceso difícil y de fabricación costosa. Así, por motivos más bien económicos, Kilby ideó el circuito integrado en la década de los cincuenta. En una única oblea de material semiconductor se van depositando capas de otros semiconductores, de forma que la transmisión de la corriente se realiza, no ya por medio de contactos de cobre, sino por el interior del bloque de material semiconductor. Así por ejemplo se pasó de insertar alrededor de 5×10^3 transistores para generar el transistor Intel 4004 en 1970, a 10^6 para el Motorola 88200 a finales de los años 80. Esta tecnología se llegó a conocer como la tecnología del silicio, al ser éste el material con el que se fabricaban la mayoría de las obleas anteriormente mencionadas.

Sin embargo, la utilización del silicio para aplicaciones ópticas estaba limitada por el hecho de que al ser el silicio un semiconductor indirecto, las recombinaciones radiantes eran muy pobres (Albella et al. 1996). Por ello y como siguiente paso, a finales de los años setenta, se descubrieron las ventajas de combinar la tecnología del silicio con los llamados semiconductores III-V y II-VI. El descubrimiento resolvió una problemática que había ocupado la atención de la industria de los semiconductores durante casi 30 años, y abrió las puertas a gran cantidad de nuevas investigaciones (Canham 2000) enfocadas a analizar las propiedades de estos semiconductores (ancho de banda, velocidad de deriva, campo de ruptura, movilidad de los portadores, temperatura de trabajo) con el fin de lograr comunicaciones ópticas a un coste significativamente menor, equipos de radio de alta frecuencia o subsistemas basados en microprocesadores de alta velocidad.

No obstante esta innovación estuvo sujeta al desarrollo de técnicas de crecimiento que sustituyeran a la que por entonces era usada, la litografía. Dicha técnica consistía principalmente en “dibujar” determinados patrones sobre una oblea mediante ataques fotoquímicos y a continuación depositar material en distintas zonas de la misma. Esta técnica poseía grandes limitaciones durante el proceso en cuanto que requería numerosas interrupciones para realizar cambios de máscaras y materiales, lo cual encarecía el proceso y disminuía su calidad. Así,

a mediados de los años 60, la deposición epitaxial de uno o varios materiales en forma de heteroepitaxias pudo realizarse gracias a técnicas como la Deposición en fase Líquida (Liquid Phase Deposition LPD), la Deposición Química en fase Vapor (Chemical Vapour Deposition CVD) o la Deposición Química de Vapores Metal-orgánicos (Metal-organic Chemical Vapour Deposition MOCVD) (Leys 2000) y por último en el año 1970 la Epitaxia de Haces Moleculares (Molecular Beam Epitaxy MBE). Mediante estas técnicas, se introduce a determinadas condiciones de temperatura y de vacío, un flujo de átomos o de moléculas sobre la superficie donde se pretenden crecer las estructuras de interés, llegando a formarse una capa epitaxial completa. Gracias a esta innovación se generan Transistores Unión Bipolar (Bipolar Junction Transistor BJT), de Efecto de Campo (Field Effect Transistor FET) y de Alta Movilidad Electrónica (High Electron Mobility Transistor HEMT), dispositivos de emisión como los Diodos de Emisión de Luz (Light Emitting Diode LED), Diodos Láser (Laser diode LD), fotodiodos de inter-banda, Fotodetectores de Infrarrojos basados en Pozos Cuánticos (Quantum Well Infrared Photodetector QWIP), láseres en cascada cuántica, detectores de señal de diferentes longitudes de onda, etc.

Como ya dijimos anteriormente, gracias a las técnicas de crecimiento es posible generar gran cantidad de materiales con un alto grado de pureza como SiC, CdTe, CdSe, AlN, InN, InAs, GaAs, InP, etc así como un número aún más alto de aleaciones a partir de éstas. Fijémonos por ejemplo en la aleación InGaAs, cuyo ancho de banda prohibido “band gap” puede cubrir los valores proporcionados por InAs y GaAsⁱ (véase la tabla I.1.1). Ello hace posible su utilización en heteroestructuras para aplicaciones optoelectrónicas como los dispositivos de avalancha (APD) para comunicación por fibra óptica entre 0.8 y 1.3 μm (Hyun et al. 1997, Niu et al. 2005), dispositivos de emisión LEDs, detectores de un amplio abanico de longitudes de onda (Jiang et al. 2002, Razeghi et al. 2001), dispositivos emisores en infrarrojo (Morita et al. 2002) o para almacenamiento de memoria (Abstreiter et al. 1997). Además debido a la gran diferencia de movilidad de portadores entre el InAs y el GaAs, en otras palabras la gran diferencia de velocidad de portadores, se pueden construir transistores de alta movilidad de conmutación (HEMT) (Tsai 2003).

Si ahora observamos las posibles aleaciones partir de InAs e InP, son muchas las propiedades derivadas de esa unión. El ancho de banda accesible alcanza longitudes de onda en infrarrojo lo cual es muy prometedor para aplicaciones

ⁱ En las referencias Singh 1994, Schroeder 1998, Gil 1998 y en la dirección <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html/> se proporcionan datos de interés de muchas aleaciones semiconductoras.

optoelectrónicas (Marchand et al. 1997). Por otro lado, el hecho de que la diferencia de masa efectiva entre InAs e InP sea aún mayor que entre InAs y GaAs y de que la anchura de banda de conducción de la heterounión sea 400meV favorecen aún más la movilidad de portadores (el doble que GaAs y nueve veces respecto a SiGe). También posee un campo de ruptura que tiene valores similares a los de GaAs y que es el doble que en SiGe, por lo que podemos concluir la idoneidad de estas aleaciones para utilizarlas en transistores de alta velocidad (Ballingall et al. 1989) y transistores de efecto campo (FET) con dopado modulado (Griem et al. 1987, Eugster et al. 1991).

Tabla I.1.1: Parámetros de interés de los materiales investigados durante la presenta Memoria de Tesis.

	Ancho de banda prohibida (eV) a 300 K	Movilidad de los electrones (cm ² /V.s) a 300 K	Movilidad de los huecos (cm ² /V.s) a 300 K	Parámetro Reticular (Å)
InAs	0,36	33.000	460	5.6533
GaAs	1,42	8.500	400	6.0584
InP	1,35	≤5400	≤200	5.8687
AlAs	2,89 ⁱⁱ			5.6611

Muchos argumentos han aparecido en pro y en contra de la utilización de una tecnología basada en sustratos de InP. Cabe decir que aún viendo las tremendas posibilidades acaecidas a partir de este sustrato, la inversión de esfuerzo en la mejora de la tecnología del GaAs ha sido mayor por una serie de motivos: El proceso de fabricación para InP es más costoso, la calidad de las obleas es menor y la disponibilidad de obleas de diferentes tamaños es menor que para GaAs. A todo ello hay que añadir que en los últimos años estas diferencias en el coste de fabricación han disminuido, el tamaño de las obleas se ha duplicado y poseen gran calidad cristalina; ejemplo de ello lo tenemos en la nueva generación de Moduladores Ópticos (VSC7750-80) que la empresa Vitesse Semiconductors Corp. sacó a la luz en el año 2005, donde moduladores que soportan tanto longitudes de onda larga (1,310 y 1.550 μm) como onda corta (850 nm) son crecidos sobre obleas de InP de 4 pulgadas de diámetroⁱⁱⁱ. Otras empresas^{iv} también se han dado cuenta de las ventajas de fabricar dispositivos sobre InP, como por ejemplo la empresa Alcatel, cuyo departamento de optoelectrónica

ⁱⁱ Valor obtenido por extrapolación (Larez 1997), valores experimentales (Aouina 2005)

ⁱⁱⁱ www.finanzen.net/news/news_detail.asp?NewsNr=332597

^{iv} <http://www.intenseco.com/news/detail.asp?RecordID=89&View=Archive&PageIndex=1>, www.u2t.de, www.vskphotnics.com

presume de su circuito integrado fotónico monolítico que emite a 1300 nm a 10 Gbits/s^v.

Como ya hemos mencionado a lo largo de este apartado, existe gran cantidad de dispositivos en el campo de la micro y optoelectrónica. Entre ellos, algunos se han generado con el fin de aprovechar el movimiento de los portadores de carga producido al cambiar una señal electromagnética (analógica o digital). Existen otros, y son éstos los que representan el centro de nuestra atención en esta memoria, cuya principal función es aprovechar las recombinaciones energéticas entre dichos portadores para detectar o emitir señales fotónicas, es decir, luz. Existe un emisor luminiscente que posee la característica de emitir un haz coherente y monocromático, con muy baja divergencia de apertura. Generalmente recibe el nombre de láser y aunque ya anteriormente lo mencionamos como LD (diodo láser) para el caso en el que estuviera fabricado por heterouniones semiconductoras, existen además otros tipos de láseres fabricados a partir de medios sólidos no semiconductores, líquidos o gaseosos. En el siguiente apartado mostraremos primero unas breves reseñas de este dispositivo para a continuación pasar a detallar la evolución sufrida por el láser semiconductor.

I.2 EL DESARROLLO DEL LÁSER SEMICONDUCTOR

La palabra láser surge del acrónimo de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). Para conocer la historia del láser debemos remontarnos a 1916, cuando Albert Einstein estudiaba el comportamiento de los electrones en el interior del átomo (Einstein 1916). Por regla general, los electrones son capaces de absorber o emitir fotones. En realidad, los electrones pueden emitir luz espontáneamente sin ninguna intervención externa. Sin embargo, Einstein trabajaba en la hipótesis de estimulación de los electrones para que emitiesen luz de una longitud de onda determinada. Dicho estímulo provenía de una fuente de luz adicional de la misma longitud de onda. A pesar de que R. Ladenberg verificó el pronóstico de Einstein en 1928, nadie pensó seriamente en construir un dispositivo basado en el fenómeno en cuestión hasta principios de los años cincuenta, ya que para fabricar un láser era necesaria también la amplificación de dicha emisión estimulada.

Muchos investigadores trabajaban con gran interés en la fabricación de estos dispositivos. Así fue como Arthur Schawlow y Charles H. Townes (1958)

^v www.alcatel.com/optronics

publicaron sus primeros trabajos en emisión estimulada de microondas (MASERS) y Theodore H. Maiman comunicó a la prensa el 7 de julio de 1960 que había hecho funcionar el primer láser (Maiman 1960). Dicho láser constaba de un cristal cilíndrico de rubí, producía unos 10.000 vatios de luz, pero la emisión duraba escasamente unas millonésimas de segundo y correspondía a un extremo tan rojo del espectro luminoso que era casi invisible. Poco después se descubrieron nuevos tipos de láseres (Javan et al 1961, Patel et al. 1964), uno de ellos debido al equipo de Gould de la TRG Inc. Al igual que el láser de Maiman, funcionaba por bombeo óptico, pero el material activo era vapor de cesio. A partir de 1965 numerosas empresas se interesaron por las aplicaciones de estos dispositivos y así comenzó una carrera vertiginosa por conseguir el monopolio y las patentes de posteriores descubrimientos.

El comienzo de los láseres semiconductores partió de la unión de dos partes de un mismo material semiconductor pero con diferente dopado de impurezas. Se polarizaba el semiconductor con una tensión positiva para provocar el paso de electrones desde la zona de dopado n a la zona de dopado p, ocurriendo lo contrario para los huecos. En el caso de que paralelamente el semiconductor fuera irradiado con fotones, se producía la emisión estimulada de fotones. Los primeros resultados no fueron muy esperanzadores, ya que la eficiencia del láser era muy baja.

Por esta razón se pensó en la posibilidad de rodear el material de interés con otros materiales de ancho de banda prohibida mayor (véase el esquema de la figura I.2.1) pero con menor índice de refracción. Así fue como surgieron los láseres de estructura doble, que mejoraron la eficiencia (al modificar la estructura de bandas) y provocaron una disminución de la degradación de los dispositivos (véase las características generales en Casey et al. 1978). En estas estructuras, el área con un ancho de banda prohibida menor se comporta como zona activa, en la cual confluyen mejor huecos y electrones como consecuencia de la unión con los otros materiales. Todo ello provoca un aumento de la probabilidad de recombinación, y así de la emisión de fotones con longitudes de onda coherente. Dichas longitudes de onda pueden ir desde el ultravioleta hasta los Rayos-X.

En sólidos ordenados las distancias entre átomos son mucho menores que las dimensiones del sólido. La periodicidad atómica en un medio considerado infinito origina bandas o niveles de energía para los electrones. Así el proceso de las transiciones energéticas dentro de un láser semiconductor vendrá regido por dichas bandas y no por los estados discretos de cada átomo.

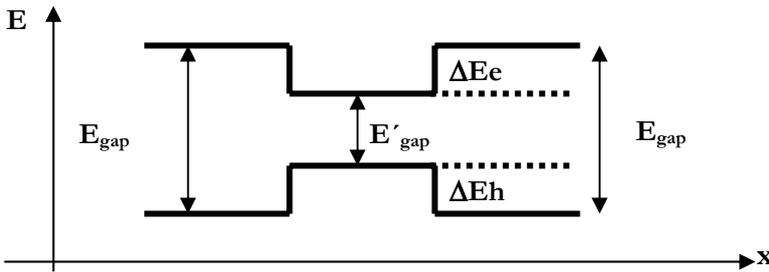


Figura I.2.1: Esquema de las bandas de energía para electrones y huecos en una unión semiconductor doble. E_{gap} y E'_{gap} indican el ancho de banda prohibida de los diferentes materiales que constituyen la heterounión.

El hecho de que la capa central tenga mayor índice de refracción que las capas que la rodean permite definir entre estas tres capas una guía de ondas donde los fotones quedan confinados a lo largo de la capa activa. Así junto a la diferencia de banda prohibida lograremos confinamiento de portadores y óptico.

Como puede observarse en la figura I.2.2, en los últimos años los diodos láser de semiconductores se han convertido en el principal producto de ventas mundiales frente a todos los restantes tipos de láseres existentes en el mercado, y como veremos posteriormente en el apartado I.4, las telecomunicaciones (terrestres o por satélite) junto con el almacenamiento de datos, son las principales aplicaciones de dicho mercado.

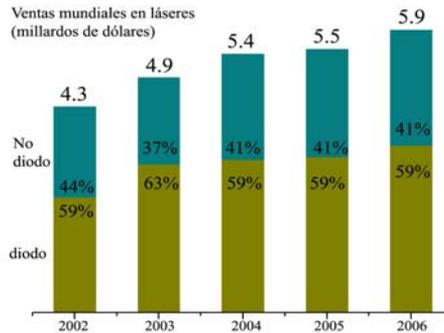


Figura I.2.2: Porcentaje de ventas realizadas en los últimos años para diodos láser respecto al mercado total del láser.

I.2.1 LÁSERES DE ESTRUCTURAS CUÁNTICAS

Si el espesor de la capa perteneciente a la zona activa del láser disminuye hasta un orden correspondiente a su longitud de onda de De Broglie, surgirán una serie de efectos cuánticos tales como el efecto túnel a través de las barreras de energía, que tiene importantes influencias sobre las bandas de energía del dispositivo, produciendo, entre otras cosas, una discretización de los estados. Al tomar la masa efectiva de los portadores dentro de un material valores mucho más pequeños que la del portador libre, la longitud de onda de De Broglie asociada a las partículas puede adquirir valores tales que los efectos cuánticos aparezcan a distancias muy superiores al parámetro reticular. Esta longitud de onda (λ) de De Broglie está relacionada con la masa efectiva (m_{eff}) y la temperatura T a través de la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m_{\text{eff}}kT}} \quad \text{I.1.2.1}$$

donde k es la constante de Boltzmann, p es la cantidad de movimiento del portador y h es la constante de Planck .

Así dependiendo de la temperatura y del material semiconductor observaremos efectos cuánticos en capas con un espesor de decenas de nanómetros.

Aunque las modelos teóricos de esta discretización surgieron ya entre los años 50 y 60 (Lutskii 1970), las limitaciones tecnológicas de crecimiento impidieron su demostración experimental hasta 1974 (Chang et al. 1974) con estructuras de GaAs/AlGaAs crecidas por MBE. En ese mismo año Dingle (1974) observó experimentalmente que cuando un “pozo” de GaAs (véase un esquema en la figura I.2.1.1, caso 3D) era disminuido de tamaño (figura I.2.1.1, caso 2D), se observaba una transformación de la densidad de estados (figura I.2.1.2, caso 3D)) a una escalera de niveles de energía atómicamente abruptos, (figura I.2.1.2, caso 2D) y hacia estados de energía mayores. Todo ello provoca un aumento de la ganancia del láser y una disminución de la corriente umbral necesaria para la emisión estimulada al aumentar la eficiencia de las recombinaciones (Tsang 1981, Dingle 1976). Una nueva carrera tecnológica aparece a raíz de superar el límite clásico en la reducción del tamaño para la implementación de los dispositivos. La física clásica ya no explica el funcionamiento de estos nuevos elementos, regidos ahora, por comportamientos cuánticos.

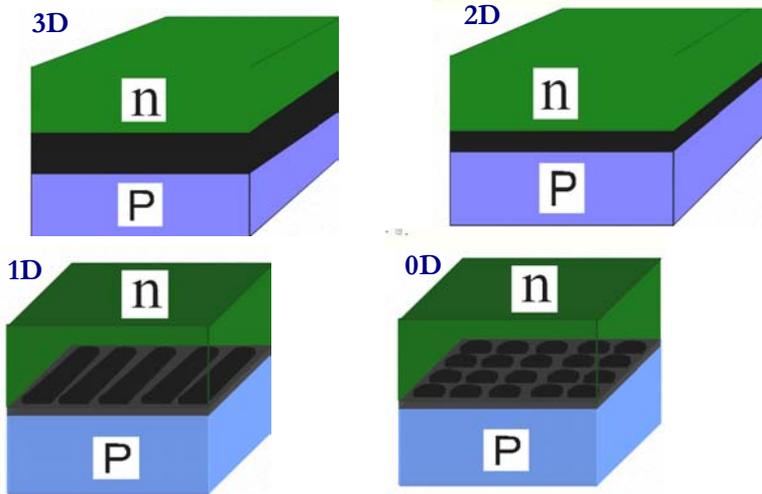


Figura I.2.1.1: Esquema de la zona activa de un diodo láser en un material masivo (3D), generado con pozos cuánticos (2D), hilos cuánticos (1D) y puntos cuánticos (0D).

Si en lugar de una son dos o tres dimensiones las que se reducen a órdenes de la longitud de onda de De Broglie, lo que tendremos serán los denominados hilos cuánticos (véase la figura I.2.1.1, caso 1D) o puntos cuánticos (véase la figura I.2.1.1, caso 0D), respectivamente. En este caso, el efecto de cuantificación de la energía se multiplica (figura I.2.1.2, casos 1D y 0D) y al utilizarlo como capa activa de un láser se produce un incremento de los estados energéticos en la parte inferior de la banda de conducción y en la zona superior de la banda de valencia. En otras palabras, aumenta la densidad de portadores en los extremos de las bandas, disminuyendo en el resto, observándose con ello, que la ganancia espectral se multiplica hasta 10 veces respecto al pozo cuántico (Assada 1986, Dingle 1976). Por otro lado aumenta la estabilidad del espectro de luminiscencia con la temperatura (Leon 1995, Fafard 1996(2)), disminuye la corriente umbral (Ledentsov 1996, Huang 2000) y en general aumentan la eficiencia y estabilidad de láser.

Tal y como propusieron Esaki y Tsu en 1969, las ventajas antes mencionadas pueden servir como base para construir nuevos materiales avanzados mediante la agrupación de diferentes películas semiconductoras.

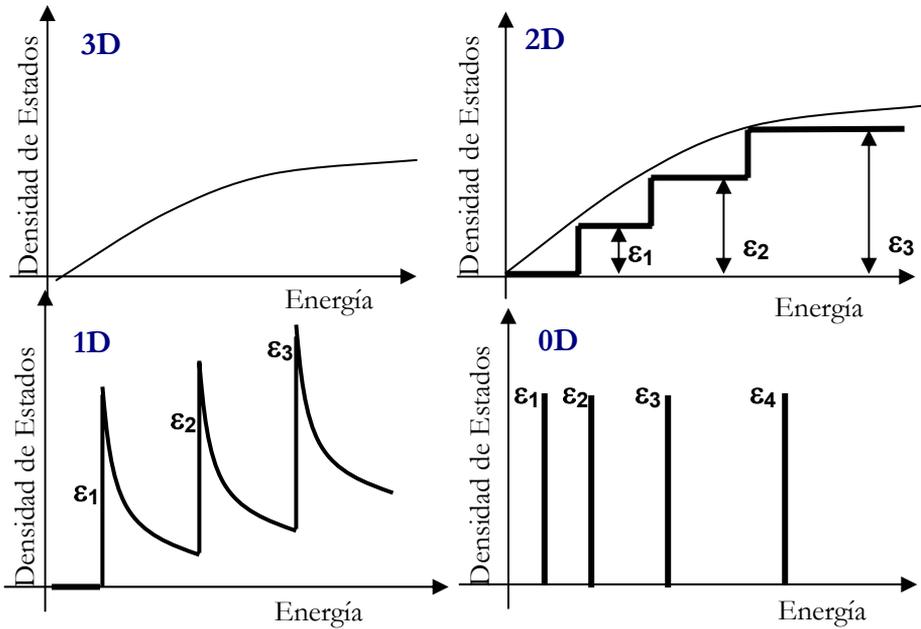


Figura I.2.1.2: Densidad de estados energéticos para un material masivo (3D), pozos cuánticos (2D), hilos cuánticos (1D) y puntos cuánticos (0D) (Mitin 1999)^{vi}.

I.3 MODOS DE CRECIMIENTO EPITAXIAL

Gracias a las modernas técnicas de fabricación de heteroestructuras es posible cumplir unos requisitos de ultra-limpieza dentro de una cámara de crecimiento y un exhaustivo control de los parámetros de deposición en cada monocapa. Durante el proceso de deposición de las monocapas del nuevo material, la diferencia de parámetro reticular con el material ya existente provocará una tensión o compresión sobre la estructura que adoptan los nuevos átomos al incorporarse en el cristal que se está formando. Se dice que el crecimiento mantiene un régimen pseudo-mórfico cuando el nuevo material crece adaptándose a los planos de la red del cristal sobre el que se deposita. La adaptación al plano reticular del cristal provocará distorsiones en el nuevo material.

La energía superficial, elástica e interfacial cambian durante este proceso y el agrupamiento de los átomos se lleva a cabo de tal manera que se minimice la suma de estas energías (Asaro et al. 1972, Chen 1996, Zhang 2000). La energía de

^{vi} El cálculo de la densidad de estados electrónicos a partir de la ecuación de Schrödinger se dificulta a medida que aumentamos el grado de confinamiento de las estructuras, y sólo es posible a través de ciertas aproximaciones (Arakawa et al. 1982, Vlahovic et al. 2003, Boucaud et al. 2003)

deformación elástica de la película depositada aumenta de forma cuadrática con el espesor. Ello provoca que por encima de un espesor crítico de capa, la energía del sistema disminuya, bien a través de la formación de estructuras tridimensionales (islas o hilos) o bien por relajación plástica a través de dislocaciones (Mathew 1966) o de otros defectos estructurales. En general, formas tridimensionales como la que se encuentra en la figura I.3.1 están libres de dislocaciones (Eaglesham 1990, Leonard 1993), pero es posible la aparición de las mismas o de otros defectos tras un determinado aumento del tamaño de las islas (Guha 1990).

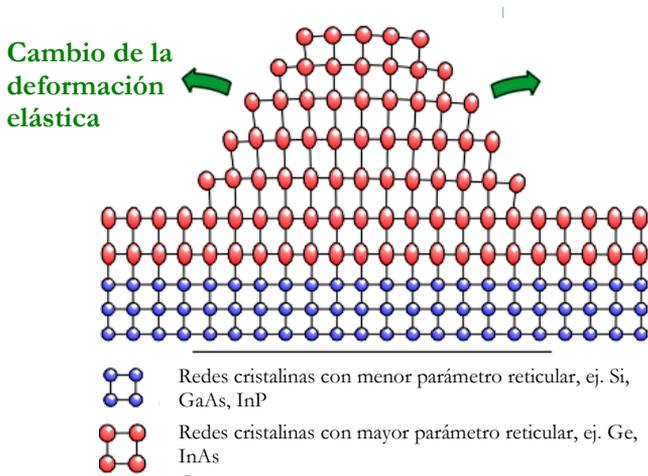


Figura I.3.1: Esquema de una estructura auto-ensamblada formada sobre un sustrato constituido por un material que está desajustado reticularmente respecto a la capa epitaxial. El nano-objeto está depositado sobre una capa de mojado, llamada así por la forma en la que se deposita sobre el sustrato.

Cuando se deposita epitaxialmente un material sobre otro, existen tres modos de crecimiento (véase la figura I.3.2):

- i) Frank-Van der Merwe (FM), capa a capa.
- ii) Volmer-Weber (VW), formando islas.
- iii) Stranski-Krastanov (SK), capa a capa al principio y luego formando islas.

En el primer caso (FM) [Frank 1949], se depositan monocapas de material bidimensionalmente. Por el contrario, en el modo de crecimiento VW [Volmer 1926], una serie de islas tridimensionales se generan sobre un sustrato desde el primer paso en el proceso de crecimiento con total ausencia de una capa inicial bidimensional. La aparición de dicha capa bidimensional viene regida por el valor de la energía superficial del sistema. Concretamente si la energía superficial del sustrato no supera al conjunto de la energía elástica debida a la formación de la

capa crecida y la energía asociada a la intercara, estaremos hablando de crecimiento VW, con islas tridimensionales. En caso contrario, el crecimiento se produce según el modo FM, con capas bidimensionales formadas desde el inicio del proceso. Por último, un crecimiento SK típico (Stranski 1938) significa que tiene lugar una primera fase con modo FM, pero a continuación, y tras la formación de unas pocas monocapas epitaxiales de material, se nuclearán islas sobre estas capas iniciales. Este efecto es debido a que tras el crecimiento de estas primeras monocapas, el sistema ha acumulado un valor de energía elástica tal, que energéticamente será más favorable la formación de elementos tridimensionales, de forma que aunque aumente la energía superficial, disminuye en mayor medida la energía elástica.

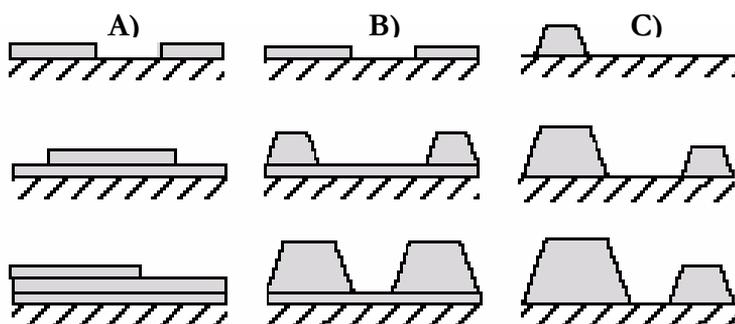


Figura I.3.2: Modos de crecimiento:

A) Frank-van der Merwe. B) Stranski-Krastanov. C) Volmer-Weber.

I.4 APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS DE LÁSERES SEMICONDUCTORES DE ESTRUCTURAS CUÁNTICAS: COMUNICACIÓN A TRAVÉS DE LA FIBRA ÓPTICA

Los sustratos disponibles en el mercado han sido siempre uno de los factores que limitaban las longitudes de onda que se podían generar con los diodos láser. La búsqueda de una gama más amplia de anchos de banda obligó a la utilización de heteroestructuras con distinto parámetro reticular (Dupuis 1970), aún a pesar de las posibles tensiones generadas en los materiales durante la fabricación, llegando incluso a aprovechar estas tensiones para la modificación de las estructura de bandas de la heteroestructuras (como ya hemos explicado en el apartado I.2.1).

Con este fin en 1985 comenzaron a presentarse tecnologías basadas en la diferencia de parámetro reticular a través de la llamada Ingeniería de bandas.

La gráfica de la figura I.4.1 muestra un conjunto de semiconductores junto con su parámetro reticular y su ancho de banda prohibida “gap”. En ella vemos que a partir de estos parámetros y controlando las condiciones de crecimiento para

modificar la composición o las dimensiones de las heteroestructuras, podemos sintonizar dispositivos constituidos por aleaciones semiconductoras III-V, II-VI o Si, para que emitan en longitudes de onda entre 0.18 y 6 μm . A continuación vamos a destacar algunas estructuras láser cuánticas atendiendo al intervalo de longitudes de onda en el que han llegado a emitir.

En el rango de longitudes de onda baja es posible generar puntos cuánticos de aleaciones II-VI tales como CdSe sobre ZnS o ZnSe que emiten alrededor de 500 nm (Yao et al. 1991), los cuales también despiertan gran interés debido al valor de energía que presentan los excitones provenientes de las recombinaciones electrón-hueco. Sin embargo en este caso el control de tamaño no es un proceso fácilmente reproducible. Como mejora a este problema se han crecido Puntos Cuánticos Autoensamblados (Self-assembled Quantum Dots SAQDs) sobre sustratos comerciales III-V (InP o GaAs) mediante el ajuste por medio de una barrera de ZnCdMgSe (Pérez-Sanz et al. 2004).

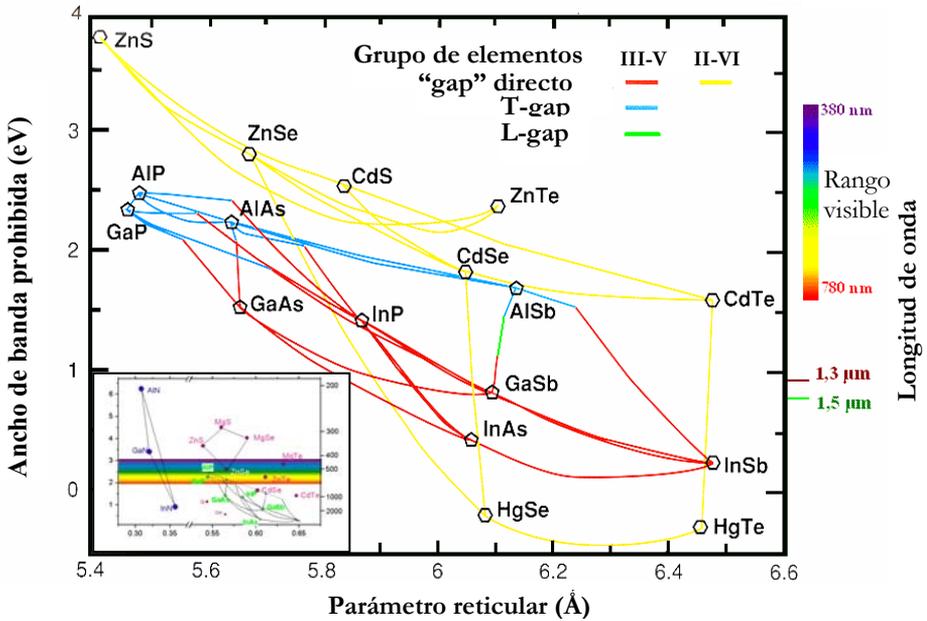


Figura I.4.1: Gráfico de los diferentes semiconductores en función de su ancho de banda prohibida y su parámetro reticular. T-gap y L-gap corresponden respectivamente a las transiciones energéticas indirectas asociadas a las componentes transversal y longitudinal del número de onda K. En la imagen del cuadro insertado en la esquina inferior izquierda de la imagen (Singh 1994) se han representado los datos mencionados para otros semiconductores.

Otros materiales muy estudiados en el rango de onda corta han sido las aleaciones basadas en nitruros del grupo III (III-N), que aunque en un principio solían

contener alta densidad de dislocaciones, proporcionan láseres muy eficientes. Este tipo de aleaciones fue crecida sobre SiC, Si y Zafiro. Inicialmente presentaron una serie de problemas, comenzando por la aparición de dislocaciones debido a un alto desajuste reticular con el sustrato. A ello se le unió el hecho de que se necesitaban crecer a muy alta temperatura y ello provocaba que las corrientes de convección térmicas inhibieran su correcta formación. Por último, este tipo de estructuras tenía en contra el hecho de que en un principio no se conseguían aleaciones con dopado p para formar el dispositivo láser.

Todos estos problemas fueron solventados primero creciendo capas amortiguadoras de AlN o GaAlN, después creciendo las muestras en un reactor de doble flujo que impedía estas corrientes de convección y por último, realizando un recocido bajo un gas de amonio que permitía la existencia de impurezas donadoras (Amano et al. 1988, Nakamura et al. 1999, Sánchez et al 2002). Así por ejemplo fue posible fabricar láseres con multipozos cuánticos de InGaAs sobre GaN o zafiro, con longitudes de onda de aproximadamente 409 nm, un tiempo de vida alrededor de 1900 horas y una potencia de salida algo menor de 40mW a temperatura ambiente. Este rango de emisión (violeta) permite la utilización de esta clase de pozos cuánticos para la grabación de CDROM (Kuwahara 2003).

También se han crecido pseudomórficamente aleaciones de AlGaAs sobre GaAs e InGaAs, así como aleaciones de InAlAs sobre sustratos GaAs e InP crecidas pseudomórficamente para aplicaciones optoelectrónicas. Además cabe mencionar que se han utilizado pozos cuánticos de InGaAs para emitir entre 0,8 y 1,1 μm (Heinrichsdorff et al. 2000) en aplicaciones de comunicación entre satélites. Sin embargo esta tecnología no está verdaderamente consolidada. Por ello, han comenzado a fabricarse láseres de puntos cuánticos de InGaAs (de los cuales hablaremos con mayor detenimiento posteriormente) en los que variando el contenido de In se pueden también alcanzar longitudes de onda cercanas a 1,3 μm . Sin embargo el principal problema es que para crecer estructuras de pozos diseñadas para esta emisión, es necesario aumentar mucho la concentración de In y ello provocaba generalmente relajación plástica en las capas (Grundmann et al. 1990). Por ello, las heteroestructuras que se han fabricado hasta hace pocos años y una parte muy importante de las fabricadas hoy en día para la emisión de longitudes de onda por encima de 1 μm están depositadas sobre sustratos de InP. Aún así y como ya mencionamos en el apartado I.2.1, se ha demostrado emisión de 1,31 μm estimulada a temperatura ambiente y a partir de una corriente umbral 270 A/cm² utilizando estructuras basadas en puntos cuánticos de InAs sobre sustrato GaAs (Huffaker et al. 1998). Cabe destacar también que se ha

conseguido emisión estimulada a $1,2 \mu\text{m}$ a través de pozos cuánticos de GaAsSb/GaAs (Anan et al. 1998).

Los dispositivos basados en el sustrato InP son los que emiten principalmente a longitudes por encima de este valor, permitiendo la generación de láseres que emiten a $1,3$ y $1,55 \mu\text{m}$ a partir de los tres tipos de estructuras. Entre ellos podemos mencionar los láseres cuya zona activa consiste en hilos cuánticos de InAs (Li et al. 1999b), los cuales son una de las estructuras examinadas en la presente Memoria de Tesis doctoral.

Como alternativa al dominio del sustrato InP para este mismo intervalo de longitudes están surgiendo en los últimos años aleaciones de InGaNAc crecidas sobre GaAs. Sin embargo esta posibilidad está todavía en desarrollo ya que hay muchos factores por controlar, como por ejemplo la influencia de la incorporación del nitrógeno diluido (Herrera et al. 2005).

En la zona de emisiones correspondiente al infrarrojo, encontramos nuevamente dominio de la madura tecnología de pozos cuánticos de InGaAsP sobre sustrato InP (Oishi et al. 1997). En la actualidad, sin embargo, están surgiendo nuevos estudios donde se expone las posibilidades de generar puntos cuánticos de InAsSb/InP que podrán llegar a emitir longitudes entre 2 y $5 \mu\text{m}$ (Cornet et al. 2005). Hasta la fecha únicamente se podría alcanzar este intervalo de longitudes de onda eficientemente mediante la generación de láseres que emitan como consecuencia de las transiciones cascada entre niveles energéticos dentro de la banda de conducción o de valencia.

En la gráfica de la figura I.4.2 se presentan las previsiones de ventas mundiales de los diodos láser dependiendo de su campo de aplicación para los años 2005-2006. Podemos observar que en ambos años las telecomunicaciones ocupan el segundo lugar en ventas de diodos, separándose apreciablemente del resto de las aplicaciones. Si además observamos el valor esperado de sus ventas, se distingue un incremento de algo más del 15% en el 2006 con respecto al 2005. Por esta razón gran parte de las investigaciones sobre diodos láser están centrándose en optimizar sus características para lograr introducirlos en este mercado.

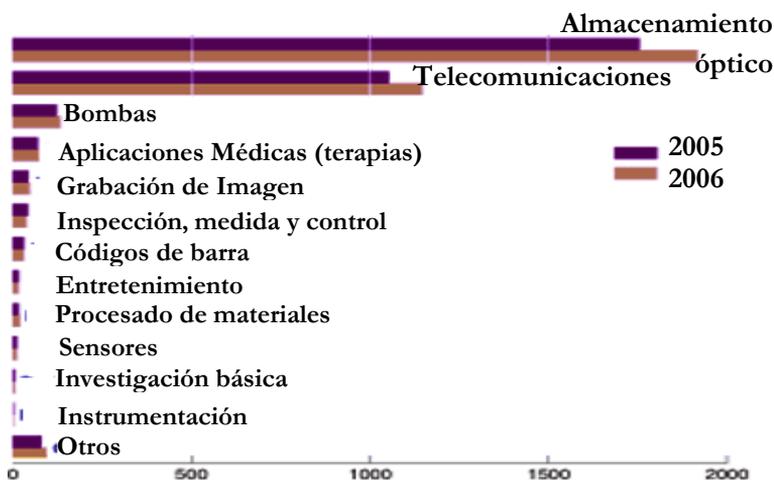


Figura I.4.2: Previsiones de ventas mundiales de diodos láser según sus aplicaciones (millardos de \$)^{vii}.

Uno de los parámetros más importantes en el diseño de la sintonización de estos dispositivos es lograr emitir la información en longitudes de onda que se adapten a los medios de transmisión de señal existentes en el campo de comunicaciones. Hoy en día la transmisión de datos, comunicaciones telefónicas y por red obligan a utilizar medios que tengan un tiempo de vida largo, no se deterioren con facilidad y lo que es más importante, puedan transmitir gran cantidad de datos con la mínima pérdida. Un ejemplo de este tipo de óptimo medio de transmisión de señal lo tenemos en la *fibra óptica*. En el siguiente apartado se muestran algunas nociones básicas de este medio de transmisión.

I.4.1 TRANSMISIÓN DE DATOS A TRAVÉS DE LA FIBRA ÓPTICA

La primera generación de sistemas con fibra óptica podía transmitir luz a varios kilómetros sin repetidor, pero estaba limitada por una atenuación alrededor de 2 dB/Km. Esta limitación se superó en la segunda generación de fibras usando los nuevos láseres de InGaAsP que emitían a 1,3 μm . La atenuación de la fibra disminuyó hasta 0,5 dB/Km.

En 1984, AT&T presentó a la comisión federal de comunicaciones de los Estados Unidos un sistema donde el cable era de menos de 1 pulgada (2,5 cm) de diámetro pero proporcionaba 80.000 canales de voz para conversaciones

^{vii} “Review and forecast of the laser markets: Part II: Diode lasers”, Laser Focus World February, 2004

telefónicas simultáneas. Tras ello comenzó una carrera vertiginosa en el desarrollo de la fibra óptica. Ésta rápidamente llegaría a transmitir datos hasta 64 Km sin necesidad de repetidores.

Años más tarde, en 1998, los laboratorios Bell transmitieron 100 señales ópticas de 10 Gb/s por una sola fibra de 400 km. En este caso se incrementó la capacidad de transmisión de la fibra en un terabit por segundo (10^{12} b/s), todo ello gracias a la técnica WDM (wave-division multiplexing) que permite combinar múltiples longitudes de onda en una sola señal óptica.

En la década de los años 90 tuvo lugar un increíble aumento en la demanda de capacidad en las comunicaciones tanto en términos de velocidad como en cobertura geográfica. La transmisión de TV digital, voz, datos, telefonía móvil e Internet han derivado en una necesidad de transmisión de datos tal, que únicamente las fibras ópticas pueden transportar tal número de diferentes longitudes de onda (diferentes canales) simultáneamente sin interferencia mutua.

En 1998 el desarrollo de la industria de la fibra de dispersión nula (NZDSF) permitió corregir las posibles pérdidas no lineales del sistema WDM. Tras este sistema han surgido continuamente mejoras con el fin de reducir las pérdidas de la señal. Por ello se ha recurrido a numerosos dispositivos que reciben, controlan, mejoran y emiten la señal.

Aunque las primeras transmisiones se produjeron con señales de $\lambda=850$ nm, luego destacaron las transmisiones de $\lambda=1300$ nm y posteriormente de $\lambda=1550$ nm. Todo ello se produjo debido a la búsqueda de mínimas pérdidas y máxima velocidad en la transmisión (véase la figura I.4.1.1). Estas longitudes de onda son conocidas como ventanas de transmisión de la fibra. Muchos de los sistemas WDM actuales trabajan entre 1530 y 1610 nm; sin embargo ya se están desarrollando fibras que trabajen en una cuarta ventana ($\lambda=1625$ nm) e incluso en el entorno de 1470 nm (quinta ventana) para poder cubrir las continuas y crecientes exigencias de capacidad de transmisión.

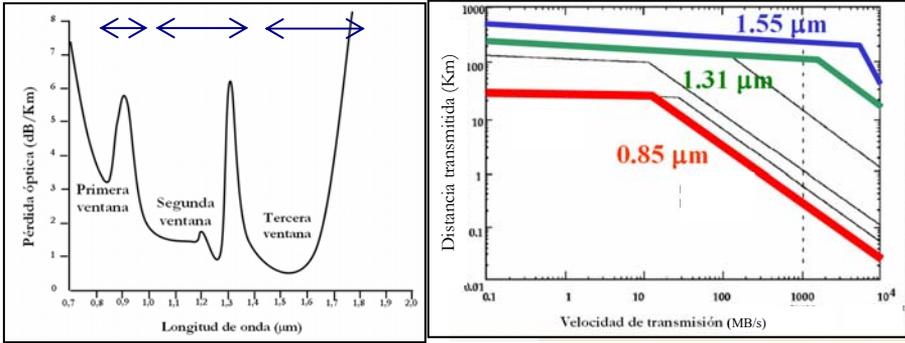


Figura I.4.1.1: Pérdida de la señal según λ transmitida (izquierda) y velocidad de transmisión y distancia transmitida según λ (Harris 2002) (derecha). El intervalo 10^3 - 10^4 Mb/s corresponde a la velocidad de transmisión del protocolo Ethernet para comunicación por redes.

Tras conocer los modos de transmisión de la fibra, queda claro la necesidad de generar dispositivos que emitan a longitudes de onda de 1,3 ó 1,55 μm . Como ya expresamos a lo largo de este apartado, las aleaciones de InGaAs e InAsP son perfectas candidatas para cubrir estas necesidades. Por otro lado es bien conocido que es posible sintonizar estructuras cuánticas, variando su composición y dimensiones, para poder modificar su longitud de emisión.

En los apartados I.6 e I.7 se detallarán las principales características de dos de los candidatos para generar diodos láser a partir de estructuras cuánticas semiconductoras: los hilos cuánticos de InAs, crecidos sobre sustratos de InP (001), y los anillos cuánticos generados a partir de puntos cuánticos de InAs/GaAs(001). Antes vamos a aclarar en el apartado I.5 los puntos a tener en cuenta a la hora de fabricar diodos láser para su aplicación en la industria de las telecomunicaciones.

I.5 REQUERIMIENTOS BÁSICOS DE LOS DIODOS LÁSER A TEMPERATURA AMBIENTE

Para la utilización de las nanoestructuras en los dispositivos emisores comerciales, es necesario que exista un intenso control sobre sus propiedades luminiscentes. Para lograr una emisión de los diodos de forma eficiente, se necesita que las estructuras cumplan una serie de requisitos:

- Poseer el menor tamaño posible para así optimizar las propiedades de confinamiento y cuantización de los estados.

- Es imprescindible que exista una distribución homogénea de tamaños en los elementos emisores para evitar la desintonización de la señal de cada uno de ellos.
- Debemos aumentar la densidad de estos elementos para con ello aumentar la ganancia del dispositivo.
- Las nanoestructuras crecidas deben estar libre de defectos que empeoren o anulen la emisión luminiscente.

Estas consideraciones están en la mente de todos los investigadores durante la ingeniería del proceso de formación de nanoestructuras láser (Salem 2002, Kako 2003).

Se ha observado que si queremos aumentar la densidad de elementos emisores mediante la deposición de más material, ello puede provocar tanto el descontrolado aumento de los elementos como la aparición de dislocaciones (como ya expresamos en el apartado I.2.1). En los últimos años ha surgido una nueva estrategia para lograr el objetivo de aumentar la densidad sin los efectos antes mencionados y es apilar capas de nanoestructuras ordenadas verticalmente, separadas por un determinado espesor de capa espaciadora (Tersoff et al. 1996, Chen et al. 2003, Solomon et al. 1996). Esta es una estrategia importante ya que además de aumentar la densidad de elementos emisores sin provocar efectos de solapamiento, se prevé que el ordenamiento vertical y el acoplamiento cuánticos de estas estructuras a través de la barrera (la capa espaciadora) tenga muchas aplicaciones sobre los procesos de tunelado de portadores para nuevos dispositivos tales como los dispositivos de tunelado de un solo electrón.

Por eso se hace necesario investigar los factores que ayudarán al ordenamiento vertical de capas apiladas para las nuevas nanoestructuras crecidas hoy en día.

I.6 DIODOS LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs

Existen básicamente dos tipos de hilos cuánticos. Se diferencian por formarse a lo largo de una superficie o crecer en direcciones perpendiculares o inclinadas respecto a la superficie. Los segundos surgen como consecuencia de la formación de material a partir de un cristal semilla generalmente metálica. Aunque éstos están siendo muy estudiados para aplicaciones eléctricas y ópticas (Mikkelsen et al. 2005) nosotros vamos a centrarnos en los hilos superficiales al ser éstos una de las estructuras analizadas a lo largo de la presente tesis doctoral.

Los hilos cuánticos superficiales sólo pueden confinar portadores en dos dimensiones. Ello se debe al hecho de que además de generarse espontáneamente bajo ciertas condiciones de crecimiento, se ordenan en superficie maximizando la

densidad superficial sin provocar coalescencia entre unidades. Ello representa una enorme ventaja respecto a los puntos cuánticos ya que al intentar aumentar la densidad superficial de éstos últimos, es decir, aumentar el número de elementos emisores para aumentar la ganancia del dispositivo, no se consigue el objetivo perseguido sino un ensanchamiento de la curva de distribución de tamaños o la aparición de dislocaciones. Además las estructuras con simetría a lo largo de una dirección poseen otras grandes ventajas. Por ejemplo los tratamientos teóricos serán más sencillos, siendo posible la realización de aproximaciones en cuanto a comportamientos simétricos, reduciendo las variables a tratar durante el proceso de análisis y mejora de su función. En el caso de las imágenes de microscopía de transmisión de puntos cuánticos, y debido al proceso de adelgazamiento de las muestras para su observación en el microscopio, se puede provocar confusión en la interpretación de las imágenes, ya que a veces existe heterogeneidad del material a lo largo del camino recorrido por los electrones al atravesar la muestra. En el caso de los hilos, este efecto se minimiza permitiendo una mejor interpretación de las imágenes.

Entre los primeros hilos cuánticos podemos encontrar las formas cónicas de GaAs-Ga_xAl_{1-x}As surgidas tras el tratamiento de pozos cuánticos para la observación de efectos de confinamiento (Petroff et al. 1982). A partir de 1995 se desarrollaron diodos láser de hilos cuánticos generados de forma espontánea como consecuencia de la separación de fases en sistemas de superredes tensadas (Chou et al. 1995, Norman et al. 1998). En el caso mostrado por Chou los hilos se formaron a partir de capas de hilos de Ga_xIn_{1-x}As (x<50%) sobre sustratos de InP (001). En estas muestras se demostró un desplazamiento del pico de fotoluminiscencia asociado al hilo cuántico (0,73 eV) respecto a los pozos de ese mismo material (0,85 eV). Tras las primeras formaciones de hilos cuánticos mediante el modo de crecimiento de Stranski-Krastanov dentro de una cámara de crecimiento, se demostró la posibilidad de generar estas estructuras para cubrir el rango de emisiones de longitud de onda entre 1,3 y 1,55 μm (Brault et al. 2000, Alen et al. 2001, Mo et al. 2001) en el caso de que fueran crecidas sobre sustratos de InP. Así por ejemplo Ponchet et al. 1995, Li et al. 1999a o Walther et al. 2000 han fabricado hilos cuánticos mediante MBE, la cual parece ser la técnica de crecimiento óptima (Bierwagen et al. 2005). No obstante, existen algunos casos donde se han utilizado otros sustratos. Por ejemplo Ohlsson et al. (1999) generaron formas alargadas de GaAs sobre sustrato de GaP, en cuyo caso existe el mismo desajuste reticular que en InAs/InP(001). Richter (1997), Nötzel (2001) y sus colaboradores utilizaron sustratos de GaAs de alto índice (311)A para formar hilos mediante MBE. Pero este tipo de hilos de GaAs, aunque presentaron características de emisión en infrarrojo muy interesantes, no tenían

alta densidad superficial, podían verse afectados por efectos piezoeléctricos propios de las aleaciones (Ga,In)As, y además el proceso de crecimiento de capas apiladas era bastante difícil.

Entre los hilos cuánticos cabe destacar los formados a partir de InAs sobre un sustrato de InP ya que poseen un desajuste reticular de aproximadamente 3% y pueden llegar a emitir en longitudes de onda entre 1,3-1,55 μm (Schwertberger et al. 2003, Stintz et al. 2003, Alén et al. 2001). Además el crecimiento de los hilos está gobernado por el intercambio de los elementos del grupo V, lo cual les aporta numerosas diferencias en los procesos de intercambio de material en la superficie (Gutiérrez et al. 2002, Gong et al. 2004). Con hilos cuánticos de InAs/InP (001) se consiguió la realización de nanoestructuras constituidas por nanomotivos que se distribuyen de una manera muy compacta en la superficie (Li et al. 1999a) y que poseen una morfología apreciablemente homogénea con simetría cilíndrica, a consecuencia de la relajación asimétrica de la tensión elástica (González et al. 2004). Además de conseguir gran densidad superficial, ha sido posible fabricar zonas activas de capas apiladas con gran ordenación vertical (Alén et al. 2002, Gutiérrez et al. 2003). Como ya explicamos en el apartado anterior, esta característica es un requerimiento imprescindible para la fabricación de diodos láser cuya ganancia le permita ser utilizado en el campo de las telecomunicaciones. Por esta razón, la obtención de capas apiladas ordenadas verticalmente ha sido y sigue siendo otro de los objetivos de estudio en la fabricación de hilos cuánticos de InAs. Se han analizado factores como por ejemplo la influencia de la composición de la capa espaciadora sobre la distribución preferente de In en la superficie donde se van a formar los hilos de las nuevas capas (Walther et al. 2000, Brault et al. 2000, Wu et al. 2000), o la influencia del espesor de esta capa sobre el filtrado del campo de tensiones generado alrededor de los hilos (Alén et al. 2002, Gutiérrez et al. 2003), o también la orientación del sustrato sobre el facetado de los hilos (Wu et al. 2002). Sin embargo el control de todos estos parámetros es un proceso que aún no está totalmente logrado, por lo tanto se hace necesario un estudio exhaustivo de los mismos.

Pero qué es lo que provoca que durante un crecimiento heteroepitaxial de generación espontánea como es el modo Stranski-Krastanov, se formen hilos y no otras formas tridimensionales.

I.6.1 MECANISMO DE LA RELAJACIÓN HETEROGÉNEA DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL PARA LA FORMACIÓN DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001)

A medida que los estudios sobre hilos se han llevado a cabo, han surgido con ellos numerosas hipótesis sobre la formación de hilos. Li et al. (2002a) argumentaron que la composición de la capa espaciadora era la principal causante para la formación de este tipo de estructuras, sin embargo otros autores habían observado la generación de puntos cuánticos sobre este mismo tipo de aleaciones (Fafard et al. 1996), por lo que la argumentación de Li no resultó ser acertada. Sintz y sus colaboradores (2003) observaron la formación preferente de hilos de InAs/In_xGa_{1-x}As/InP crecidos mediante MBE de fuente gaseosa para una orientación del sustrato (001) inclinado 3° hacia el plano (111) A. También observaron cambios dependiendo del valor de la composición x para la capa amortiguadora o adaptadora de In_xGa_{1-x}As. Todo ello demuestra que es muy importante controlar los parámetros de crecimiento a la hora de generar estas estructuras.

En el año 2000, González et al. demostraron que para la generación de hilos de InAs sobre sustratos de InP en el rango de temperaturas propio del proceso de crecimiento MBE, que corresponde con las utilizadas en esta memoria de tesis doctoral, es muy importante conocer la morfología superficial de la capa amortiguadora crecida sobre el sustrato antes de crecer los hilos. Propusieron que esta morfología sería el factor clave para crecer hilos y no puntos. Más tarde García et al. (2001) demostraron que existe una relajación heterogénea de la tensión en las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[110]$ durante el proceso de crecimiento y ésta es considerada como la principal responsable de la formación de hilos en lugar de puntos cuánticos. La temperatura del sustrato durante el proceso de crecimiento epitaxial es un parámetro que influye en gran medida en la rugosidad de la capa, más concretamente en los dímeros que encontraremos en su superficie (Li et al. 1999c, Vogt et al. 2000, Li et al. 2000). En el intervalo de temperaturas típico asociado al proceso MBE, encontramos una superficie con una configuración 2×4 ^{viii} de InP, situándose el elemento del grupo cinco exactamente en la intercara. Las líneas punteadas en el dibujo de la figura I.6.1.1 representan los enlaces donde puede producirse tensión sobre la intercara InAs/InP(001).

^{viii} En <http://www.seas.ucla.edu/prosurf/> pueden encontrarse imágenes STM de las distintas reconstrucciones superficiales de la aleación InP según la temperatura de crecimiento.

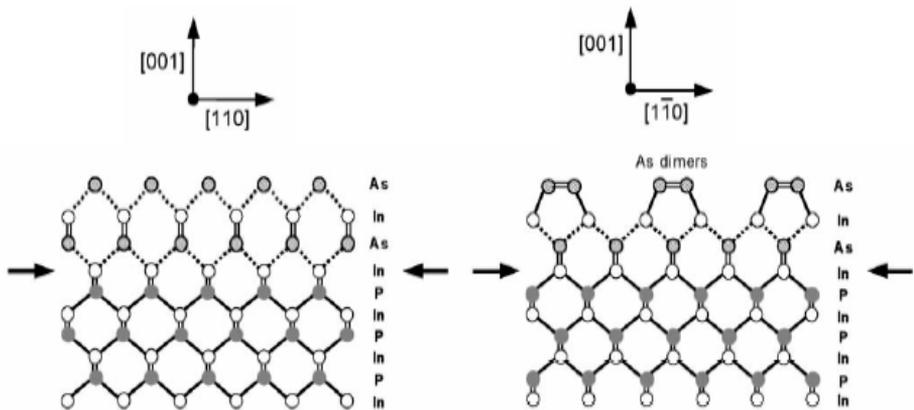


Figura 1.6.1.1: Esquema de la intercara InAs/InP(001) a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ (González 2002)

Como se explica en trabajos anteriores (González 2002), los dímeros P-P inducen una tensión compresiva en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, mientras que en la dirección perpendicular, $[110]$, la población de dímeros no contribuye a la tensión. En los procesos de interrupción del flujo de fósforo, algunos dímeros P-P salen de la superficie, disminuyendo su población, y consecuentemente la tensión pasa de un valor negativo a aproximadamente cero en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. Al introducir un flujo de arsénico, fuente de los dímeros As-As que ocuparán las posiciones abandonadas por el fósforo, se produce de nuevo una tensión compresiva en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. Sin embargo, en este caso los enlaces In-As estarán distorsionados para acomodarse al parámetro reticular del InP, lo que originará un esfuerzo de tracción en la dirección $[110]$. La tensión final será mayor en esta dirección, lo que favorecerá la relajación formando hilos en esa dirección preferentemente. Esta anisotropía intrínseca asociada a la asimetría de los enlaces para este rango de temperaturas será la causante de la formación de hilos cuánticos en lugar de puntos, los cuales relajan la tensión en las dos direcciones.

I.7 ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs GENERADOS A PARTIR DE PUNTOS CUÁNTICOS

Los puntos cuánticos son las nanoestructuras más analizadas para formar las capas activas de láseres semiconductores. Ello se debe a su propiedad de confinamiento de los portadores en tres dimensiones, lo cual maximiza la eficiencia cuántica de un dispositivo emisor debido a los procesos de discretización de energía (véase el apartado I.2.1). Estas estructuras reciben el sobrenombre de cuasi-átomos porque poseen niveles de energía con una

cuantización tal que se asemeja a la estructura de niveles de energía de un átomo cuyas transiciones están regidas por las reglas de Pauli.

A diferencia de los hilos cuánticos, en el caso de los puntos, tras la deposición de una serie de monocapas de material semiconductor, el sistema puede minimizar su energía relajando la energía elástica en las tres direcciones formando tras ello, estructuras tridimensionales en forma de islas. Su pequeño tamaño permite un fuerte confinamiento de estados energéticos en las tres dimensiones, como ya detallamos en el apartado I.2.1.

Este tipo de estructuras presenta la mayor estabilidad de la corriente umbral del dispositivo frente a los cambios de temperatura (Henini et al. 2005, Raymon et al. 1995).

Los puntos cuánticos de InAs sobre sustrato de GaAs permiten la emisión alrededor de $1,1 \mu\text{m}$ (Heinrichsdorff et al. 2000, Sellin et al. 2002), y aunque existe predominio de la tecnología de las aleaciones sobre sustrato InP (Jang et al. 2004) para la emisión en el intervalo $1,3\text{-}1,55 \mu\text{m}$, ya se han demostrado casos de puntos de InAs/GaAs emitiendo a $1,3 \mu\text{m}$ con una densidad de corriente umbral de 45 A/cm^2 (Park et al. 1999) y $1,4 \mu\text{m}$ con 2kA/cm^2 (Maksimov et al. 2004).

Los anillos cuánticos de InAs son estructuras anulares generadas a partir del recubrimiento parcial de puntos cuánticos. Con ellos se pretende aprovechar las propiedades de confinamiento asociados a éstos. Además, debido a los cambios de geometría, tamaño y distribución de composiciones durante la formación del mismo (García et al. 1997), poseen interesantes características eléctricas y ópticas (Warburton et al. 2000, Haft et al. 2002) muy diferentes a los puntos. Por ejemplo debido a su geometría anular, pueden llegar a tener una respuesta magnética ante la presencia de un campo muy diferente a la de los puntos (Vdovin et al. 2000, Hill et al. 2001). Así Warburton et al. (2002) encontraron que los excitones de los anillos poseían un momento dipolar permanente y mucho más grande que el de los puntos. Lorke et al. (2000) observaron que, bajo la acción de un campo magnético, son posibles las transiciones de estado fundamental con momento angular cero a estado fundamental quiral, con lo que quedaba demostrado un atrapamiento de flujo dentro de los anillos. Además se observó que los estados energéticos no se veían afectados por dispersiones aleatorias dominando el confinamiento cuántico sobre las repulsiones coulombianas.

Muchos estudios teóricos pretenden modelar la respuesta magnética de este material no magnético (Becerra et al. 2002) y en general el comportamiento de sus excitones (Petersson et al. 2000, Llorens et al. 2001, Li et al. 2002b). Con ello se intenta sintonizar su emisión para generar dispositivos de alta calidad controlando su morfología (Granados et al. 2003). Para poder lograr ese propósito, es

imprescindible controlar el proceso de cambio morfológico punto-anillo, es decir, conocer qué factores influyen en su formación dentro de la cámara de crecimiento.

I.7.1 CONSIDERACIONES SOBRE LA INFLUENCIA DE LA DIFUSIÓN SUPERFICIAL DE In Y DE LA RELAJACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL PARA LA FORMACIÓN DE LOS ANILLOS DE InAs/GaAs(001)

El recubrimiento parcial de anillos de InAs con una capa de pocos nanómetros de GaAs, provoca la activación de un proceso de expulsión de material contenido dentro del punto hacia fuera y sobre la capa de GaAs. El proceso de formación no tiene una explicación sencilla. Lorke et al. (2003) proponen en un principio dos factores como fuerzas impulsoras del cambio morfológico y de composiciones. Uno de los posibles mecanismos es la redistribución de indio, ya que la deposición de GaAs a las temperaturas de crecimiento propias de MBE favorecen la movilidad superficial del elemento III que tiende a difundirse preferentemente a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$. Esta es la principal razón por la que se forman geometrías como montañas, “jorobas de camello” o “cráteres” dependiendo de la temperatura de crecimiento (Granados et al. 2003). Sin embargo si no existiese otro mecanismo, no podrían formarse anillos sobre sustratos de InP donde los procesos de intercambio no se producen a través del elemento III (Ratz et al. 2003) y además no existirían anillos con huecos centrales. Ello hace pensar en la necesidad de otro mecanismo que también intervenga. El segundo mecanismo utiliza una analogía a la inestabilidad de una gota mojanete. En este mecanismo se propone que la deposición de la capa de GaAs produce una compresión en la base del punto, favoreciendo un cambio de fase, con la posterior expulsión de material hacia el exterior del punto formando finalmente anillos.

Aunque estos dos procesos dan una aproximación a las causas de formación de los anillos, el tema es aún muy discutido y es necesario un estudio más profundo a través de técnicas de caracterización para estudiar con detenimiento los anillos.

I.8 CRECIMIENTO EPITAXIAL DE DISPOSITIVOS LÁSER A PARTIR DE LAS CAPAS ACTIVAS DE ESTRUCTURAS AUTO-ENSAMBLADAS

El mecanismo de “auto-ordenación” permite la formación de decenas de billones de elementos por cm^2 con un alto grado de uniformidad y en un único paso de crecimiento. Los objetos pueden ser inmediatamente cubiertos por una segunda capa de material como el sustrato, configurando de esta manera un material con una alta calidad óptica. Algunas de las extraordinarias ventajas de su utilización en dispositivos láser demuestran el gran potencial de esta tecnología [Grundmann 1999].

La fabricación de estructuras generadas de forma espontánea en la cámara de crecimiento sin necesidad de procesos litográficos se ha destacado como un tremendo paso adelante. Con ello se ha conseguido emisión en gran variedad de longitudes de onda con una corriente umbral de hasta 20 A/cm^2 . Sin embargo, a las dificultades de generar zonas activas óptimas para emisión láser, hay que añadir las precauciones a tener presentes y las dificultades acontecidas en la generación de cavidades de resonancia, y con ello toda la estructura láser.

La elección adecuada de los materiales para la guía de ondas es un factor muy importante a tener en cuenta dependiendo del tipo de estructuras que queramos formar. Así por ejemplo, para generar estructuras láser de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs, debido a la gran diferencia de índice de refracción entre las capas de InAs y AlAs utilizadas generalmente, podemos fabricar los espejos de Bragg para láseres de cavidad vertical (Vertical Cavity Surface Emitting Laser VCSELs) con muchos menos periodos de los 30 necesarios para el caso de espejos de InP/InGaAsP (Choa et al. 1991). Sin embargo las nanoestructuras generadas sobre tecnología de InP deberán generalmente ser fabricadas entre espejos de InP.

También deben tenerse en cuenta las dimensiones de la cavidad vertical ya que su modificación provocará cambios en la emisión de la zona activa (Schwertberger et al. 2003). Cabe además añadir que existen numerosas investigaciones para la mejora de la corriente umbral a partir del diseño de la estructura láser completa (Park et al. 2000, Forchel et al 2003, Asryan et al. 2003).

Por último un factor que siempre debe tenerse en cuenta es el hecho de que normalmente los espejos de la cavidad se generan a partir de aleaciones ternarias, en las que puede aparecer el fenómeno de separación de fases en estas capas. Ello puede empeorar el funcionamiento de la guía de onda como cavidad confinadora óptica y electrónica.

En el siguiente apartado vamos a exponer brevemente el fundamento físico de la separación de fases y las condiciones para las que ésta se puede producir.

I.9 SEPARACIÓN DE FASES EN EL CRECIMIENTO DE ALEACIONES TERNARIAS III-V

Durante el crecimiento de aleaciones ternarias, además de la posible relajación plástica a través de dislocaciones u otros defectos cristalinos, pueden aparecer otra serie de fenómenos que pueden empeorar el funcionamiento de los dispositivos emisores, como por ejemplo el ordenamiento a corto alcance de los átomos, fenómeno conocido como “*ordering*”, o fluctuaciones espaciales con carácter periódico en la composición, estando asociado este último a la modulación de composición tras una separación de fases. Todo ello puede provocar alteraciones en las propiedades optoelectrónicas del cristal, ya sea degradando la coherencia óptica de las estructuras crecidas (Spruytte et al. 2001), o bien empeorando la movilidad de los portadores (Lee et al. 1995).

Los materiales con los que se generan los espejos de Bragg de una estructura láser suelen ser aleaciones ternarias, por lo que la guía de ondas de dichos láseres puede verse influenciada por la aparición de fenómenos de modulación de composición. Este tipo de fenómenos no siempre provoca efectos negativos sobre la estructura, ya que como han demostrado otros autores es posible generar dispositivos que no se vean afectados por dicha modulación (Wohhlert et al. 1996) o incluso causen una mejora en la emisión del mismo (Chou et al. 1998).

Las causas que pueden provocar separación de fases son:

- a) El acoplamiento de la composición a la morfología en la superficie, es decir los átomos entrantes en la cámara de crecimiento tenderán a colocarse en las distintas zonas de una superficie tensada según su volumen.
- b) Descomposición espinodal: mecanismo de difusión en contra del gradiente de la composición, mediante el cual disminuye la energía libre del sistema. Este es un fenómeno asociado a una separación de fases fuera del equilibrio clásico termodinámico que aparece cuando se enfría la aleación muy rápidamente por debajo de una temperatura crítica.

Aunque son numerosos los estudios que han analizado el fenómeno de la separación de fases desde el punto de vista termodinámico (Cahn 1958, Stringfellow 1973, Cremoux 1982), con parámetros de difusión (Malyshkin et al. 1993, González et al. 1999) o cinéticos (Leonard et al. 1999), todos parten de la obtención de la temperatura crítica (Putnis 1992) por debajo de la cual aparecerá la descomposición espinodal.

I.9.1 DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL EN ALEACIONES

Si representamos en un diagrama de fases de una aleación la miscibilidad y la curva espinodal correspondiente (véase la figura I.9.1.1) podremos observar que cumplen la condición $\partial G / \partial x = 0$ y $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ respectivamente para una determinada temperatura, donde G corresponde a la energía libre de la aleación.

Por otro lado en la parte inferior está representada dicha energía libre para una temperatura dada T_1 .

Al movernos por las gráficas se deduce que, por un lado en los puntos A y A' se cumple que $\partial G(T_1) / \partial x = 0$ y en los puntos B y B' que $\partial^2 G(T_1) / \partial x^2 = 0$, y por otro lado que:

a) Si la temperatura $T > T_m$, siendo T_m la temperatura máxima de la curva de miscibilidad entonces tendremos una aleación homogénea para cualquier composición de la aleación.

b) Si $T < T_m$:

b.1) Si la composición X correspondiente de la aleación está fuera del área de la curva, mantendremos también una composición homogénea.

b.2) Si la composición toma un valor entre las curvas de miscibilidad y espinodal (cerca de $X_1(T_1)$ o $X_2(T_1)$), es posible entonces un aumento de la energía libre para pequeños cambios de la composición.

b.3) Si la composición toma valores dentro de la curva de descomposición espinodal, en ese caso la energía libre cambiará para cualquier variación de ésta, y además la aleación será inestable pudiendo dar lugar a dos aleaciones con parámetro reticular y composición diferente, todo ello sin barrera energética.

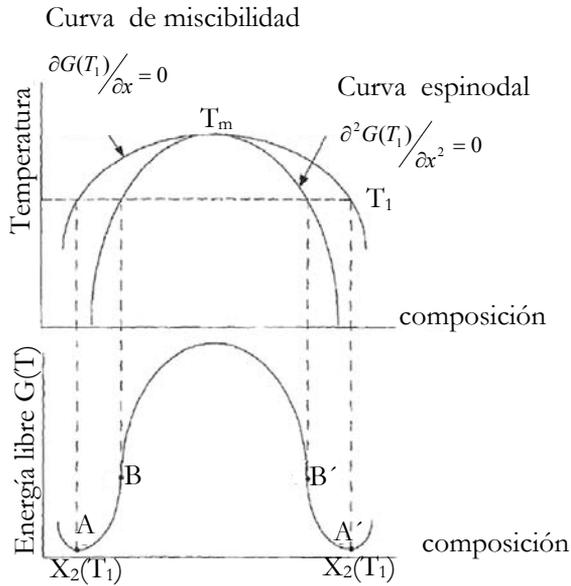


Figura I.9.1.1: Representación de las curvas de miscibilidad y espinodal (en la parte superior de la figura) y de la curva correspondiente a la energía libre de la aleación para una temperatura dada T_1 (en la parte inferior).

I.9.1.1 ECUACIÓN DE CAHN

La condición $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$ para expresar la descomposición espinal fue introducida en primer lugar por Gibbs (1948) en su tratamiento clásico de la estabilidad de fases. Pero posteriormente en los años 50 Cahn (1958) realizó un estudio más riguroso al incluir dos nuevos términos:

- a) La energía de deformación por coherencia o energía elástica: para estudiar los casos en los que existen componentes en la aleación con volumen atómico muy diferente del resto, lo que provocarán una deformación elástica en los planos atómicos (Cahn 1962).
- b) La energía de gradiente de composición a través de la intercara entre las dos posibles fases y que se opone a que la descomposición espinal continúe (Cahn et al. 1958).

El modelo de Cahn propone una solución para conocer la evolución temporal de la composición del sistema. A partir de requerimientos termodinámicos estudia la evolución de un proceso que debe producir espontáneamente la reducción de la energía libre. Partiendo de la ecuación que relaciona el flujo de interdifusión entre dos especies ($-J = J_A = J_B$), de la diferencia entre los potenciales químicos de ambas

$-J = \nabla M(\mu_A - \mu_B)$, siendo M la movilidad por difusión y sabiendo que la condición espinodal se da sólo cuando $\partial^2 G / \partial x^2 \leq 0$, se explica por qué en un proceso espinodal la difusión se lleva a cabo en contra del gradiente de composición.

Además valiéndose de los parámetros antes definidos encuentra la solución temporal para la misma (Cahn 1959):

$$c - c_0 = e^{[R(\delta)]t} \cos \delta r \quad \text{con} \quad R(\delta) = -M\delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right),$$

donde r es la posición, t el tiempo y δ un término relacionado con la longitud de la onda composicional.

I.10 MOTIVACIÓN Y OBJETO DE LA TESIS.

Las hipótesis que se proponen a lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral son las siguientes:

A) *Para los hilos cuánticos de InAs/InP(001)*

- La temperatura de crecimiento de los distintos materiales provocará cambios en el proceso de intercambio P/As, dando lugar a variaciones en la morfología, la composición y el campo de tensiones generado por la estructura. Todos estos cambios provocarán a su vez alteraciones en sus propiedades ópticas.
- La morfología a distintas temperaturas y el ordenamiento vertical de capas apiladas estarán influenciados por el campo de tensiones generado por los hilos de las capas inferiores. Dicha influencia se potenciará dependiendo del espesor de la capa espaciadora y de cantidad de InAs depositado para la formación de los hilos.

B) *Para los anillos de InAs/GaAs(001)*

- El cubrimiento parcial de puntos cuánticos dará lugar a estructuras anulares de InGaAs con una distribución heterogénea de composición.
- El ordenamiento vertical y la morfología de anillos crecidos de forma apilada, al igual que ocurre en los hilos, se verá influenciado por su composición, por la barrera espaciadora y por el campo de deformación generado alrededor de los anillos. Todos estos elementos afectarán por tanto a su comportamiento óptico.

C) *Para estructuras láser*

- Es posible generar diodos láser a partir de capas de hilos cuánticos. Durante la generación de los mismos, la capa de hilos se verá influenciada por el período de la guía de ondas y las capas barreras utilizadas. Así mismo existirá determinada influencia del campo de tensión generado por los hilos de la capa activa sobre la superred de la cavidad láser y esto a su vez influirá en la emisión de la estructura.

Para demostrar estas hipótesis nos hemos planteado como objetivos:

A) *Para los hilos cuánticos de InAs/InP(001)*

- Analizar comparativamente mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión, de espectroscopía y de análisis del campo de deformación la influencia de la temperatura de crecimiento en capas simples de hilos

cuánticos, para con ello poder obtener la distribución de composiciones y del campo de tensiones en la estructura.

- Utilizar esta información para analizar comparativamente la ordenación de capas apiladas de hilos crecidos a diferentes temperaturas.
- Analizar además otras condiciones de crecimiento como son la cantidad de InAs depositado y el espesor de la capa espaciadora sobre dicha ordenación vertical, todo ello para conseguir una mejor comprensión del proceso de formación de los hilos apilados y avanzar en el establecimiento de reglas de diseño para fabricar estas estructuras.

B) *Para los anillos de InAs/GaAs(001)*

- Analizar mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía y de análisis del campo de deformación, la morfología y distribución de composiciones en estas estructuras.
- Mejorar el conocimiento del proceso de generación de capas apiladas según la transmisión del campo de tensiones a través de la barrera espaciadora.

C) *Para estructuras láser*

- Analizar mediante técnicas de microscopía el mecanismo de separación de fases en las capas componentes de la cavidad láser y la influencia de las nanoestructuras de la zona activa sobre las mismas para obtener las condiciones óptimas que permitirán la fabricación de diodos láser de hilos de InAs/InP(001).

I.11 REFERENCIAS

- Abstreiter G., Bichler M., Markmann M., Schedelbeck G., Wegscheider W., Zrenner A., "Spatially resolved spectroscopy of single and coupled quantum dots", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**(1B) (1999) 449.
- Albella J. M., Martínez-Duart J. M., "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Ed. Addison-Wesley, U.A. Madrid 1996.
- Alén B., Martínez-Pastor J., García-Cristóbal A., González L. García J. M., "Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires", *Appl. Phys. Lett.* **78**(25) (2001) 4025.
- Amano H., Akasaki I., Kozawa T., Hiramatsu K., Sawaki N., Ikeda K., Ishii Y., "Electron-beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN". *Luminescence* **40-41** (1988) 121.
- Anan T., Nishi K., Sugou S., Yamada M., Tokutome K., Gomyo A., "GaAsSb: A novel material for 1.3 μm VCSELs", *Electron. Lett.* **34**(22) (1998) 2127.
- Aouina N. Y., Mezrag F., Boucenna M., El-Farra M., Bouarissa N., "High pressure electronic properties and elastic stability criteria of AlAs", *Mat. Sci. Eng. B. Sol. State Mat.* **123**(1) (2005) 87.
- Arakawa Y., Sakaki H., "Multidimensional quantum well laser and temperature-dependence of its threshold current", *Appl. Phys. Lett.* **40**(11) (1982) 939.
- Asada M., Miyamoto Y., Suematsu Y., "Gain and the threshold of 3-dimensional quantum-box lasers", *IEEE J. Quantum Electron.* **22**(9) (1986) 9.
- Asryan L. V., Luryi S., "Temperature-insensitive semiconductor quantum dot laser." *Solid-State Electron.* **47**(2) (2003) 205.
- Ballingall J. M., Ho P., Tessmer G. J., Martin P. A., Lewis N., Hall E. L., "Novel pseudomorphic high electron-mobility transistor structures with GaAs-In_{0.3}Ga_{0.7}As thin strained superlattice active layers", *Appl. Phys. Lett.* **54**(21) (1989) 2121.
- Bányai L., Koch S. W., "Semiconductor quantum dots", *World Scientific Series on Atomic, Molecular and Optical Properties*, Vol. 2, Ed. Word Scientific, Singapore 1993.
- Bardeen J., Brattain W. H., "Electrical properties of pure silicon and silicon alloys", *Phys. Rev.* **74** (1948) 230.
- Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N., "Quantum Dot Heterostructures", Ed. John Wiley & Sons, Berlín 1998.
- Bierwagen O., Masselink W. T., "Self-organized growth of InAs quantum wires and dots on InP(001): The role of vicinal substrates", *Appl. Phys. Lett.* **86**(11) (2005) 113110.

- Boucaud P., Sauvage S., “Infrared photodetection with semiconductor self-assembled quantum dots”, *C. R. Physique* **4**(10) (2003) 1133.
- Brault J., Gendry M., Marty O., Pitaval M., Olivares J., Grenet G., Hollinder G., “Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001)”, *Appl. Surf. Sci.* **162** (2000) 584.
- Cahn J. W., Hilliard J. E., “Free energy of a nonuniform system .1. interfacial free energy”, *J. Chem. Phys.* **28**(2) (1958) 258.
- Cahn J. W., “Free energy of a nonuniform system .2. thermodynamic basis”, *J. Chem. Phys.* **30**(5) (1959) 1121.
- Cahn J. W., “Spinodal decomposition in cubic crystals”, *J. Acta Met.* **10** (1962) 179.
- Canhan L. T., “Gaining light from silicon”, *Nature* **408**(6811) (2000) 411.
- Casey H. C., Panish M. B., “*Heterostructures lasers*”, Academic Press, New York 1978.
- Chang L. L., Esaki L., Tsu R., “Resonant Tunneling in semiconductor double barriers”, *Appl. Phys. Lett.* **24**(12) (1974) 593.
- Chen Y., Washburn J., “Structural transition in large-lattice-mismatch heteroepitaxy”, *Phys. Rev. Lett.* **77**(19) (1996) 4046.
- Chen W., Shin B., Goldman R. S., Stiff A., Bhattacharya P. K., “Mechanisms of lateral ordering of InAs/GaAs quantum dot superlattices”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**(4) (2003) 1920.
- Choa F. S., Tai K., Tsang W., Chu S. N. G., “High reflectivity 1.55 μm InP/InGaAsP Bragg mirror grown by Chemical Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **59**(22) (1991) 2820.
- Christiansen S., Albrecht M., Michler J., Strunk H.P., “Elastic and plastic relaxation in slightly undulated misfitting epitaxial layers - A quantitative approach by three-dimensional finite element calculations”, *Phys. Stat. Sol. A*, **156**(1) (1996) 129.
- Chou S. T., Cheng K. Y., Chou L. J., Hsieh K. C., “Ga_xIn_{1-x}As quantum-wire heterostructures formed by strain-induced lateral-layer ordering”, *J. Appl. Phys.* **78**(10) (1995) 6270.
- Chou S. T., Wohlert D. E., Cheng K. Y., Hsieh K. C., “The directionality of quantum confinement on strain-induced quantum-wire lasers”, *J. Appl. Phys.* **83**(7) (1998) 3469.
- Cornet C., Doré F., Ballestar A., Even J., Bertru N., Le Corre A., Loualiche S., “InAsSb/InP quantum dots for midwave infrared emitters: A theoretical study”, *J. Appl. Phys.* **98**(12) (2005) 126105.
- de Cremoux B., “Instability criteria in ternary and quaternary-III-V epitaxial solid-solutions”, *J. de Physique* **43**(NC-5) (1982) 19.

- Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H., “Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.* **33**(14) (1974) 827.
- Dingle R., Henry C. H., “*Quantum effects in heterostructure lasers*”, US Patent 3 982, 207, 1976.
- Dupuis R. D., Dapkus P. D., Chin R., Holonyak N., Kirchoefer S. W., “Continuous 300-degrees-k laser operation of single-quantum-well $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs heterostructure diodes grown by Metal-organic Chemical Vapor-Deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **34**(4) (1979) 265.
- Eaglesham D. J., Cerullo M., “Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **64**(16) (1990) 1943.
- Einstein A., “The quantum theory of radiation”, *Phys. Z.* **18** (1917) 121.
- Eugster C. C., Broekaert T., del Alamo J. A., Fonstad C. G., “An InAlAs InAs MODFET”, *Proceedings of 3rd IEEE Internacional Conference on InP and Related Materials*, Cardiff, UK (IEEE, New York 1991) p. 385.
- Fafard S., Wasilewski Z., McCaffrey J., Raymond S., Charbonneau S., “InAs self-assembled quantum dots on InP by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **68**(7) (1996) 991.
- Fafard S., Raymond S., Wang G., Leon R., Leonard D., Charbonneau S., Merz J. L., Petroff P. M., Bowers J. E., “Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots”, *Surf. Sci.* **362**(1-3) (1996) 778.
- Faist J., Capasso F., Sivco D. L., Sirtori C., Hutchinson A. L., Cho A. Y., “Quantum cascade laser”, *Science* **264**(5158) (1994) 553.
- Faist J., Capasso F., Sivco D. L., Hutchinson A. L., Chu S. N. G., Cho A. Y., “Short wavelength (λ similar to 3.4 μm) quantum cascade laser based on strained compensated InGaAs/AlInAs”, *Appl. Phys. Lett.* **72**(6) (1998) 680.
- Foxon C. T., “Three decades of Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **251**(1-4) (2003) 1.
- Frank F. C., van der Merwe J. H., “One-dimensional dislocations .2. misfitting monolayers and oriented overgrowth” *Proc. R. Soc. London Ser. A* **198**(1053) (1949) 216.
- García J. M., Medeiros-Ribeiro G., Sshmidt K., Ngo T., Feng J. L., Lorke A., Kotthaus J., Petroff P. M., “Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **71**(14) (1997) 2014.
- García J. M., González L., González M. U., Silveira J. P., González Y., Briones F., “InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements”, *J. Cryst. Growth* **227** (2001) 975.

- Gibbs J. W., "The *Collected works*", Yale University Press, New Haven, Connecticut 1948.
- González D., Aragón G., Araujo D., de Castro M. J., García R., "Growth rate and critical temperatures to avoid the modulation of composition of InGaAs epitaxial layers", *Appl. Phys. Lett.* **74**(18) (1999) 2649.
- González L., García J. M., García R., Briones F., Martínez-Pastor J., Ballesteros C., "Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures", *Appl. Phys. Lett.* **76**(9) (2000) 1104.
- González M. U., "Caracterización in situ de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores III-V". Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2002).
- González M. U., González L., García J. M., González Y., Silveira J. P., Briones F., "Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembling", *Microelectron. J.* **35**(1) (2004) 13.
- Granados D., García J. M., "In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by Molecular Beam Epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **82**(15) (2003) 2401.
- Griem H. T., Hsieh K. H., D'Haenens I. J., Delaney M. J., Henige J. A., Wicks G. W., Bown A. S., "Molecular-beam epitaxial-growth and characterization of strained GaInAs/AlInAs and InAs/GaAs quantum-well two-dimensional electron-gas field-effect transistors", *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**(3) (1987) 785.
- Grundmann M., Bimberg D., Fischer-Colbrie A., Miller J. N., "Recombination dynamics in pseudomorphic and partially relaxed In_{0,23}Ga_{0,77}As/GaAs quantum-wells", *Phys. Rev. B* **41**(14) (1990) 10120.
- Grundmann M., "The present status of quantum dot lasers", *Physica E* **5**(3) (1999) 167.
- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., de Carvalho M. M. G., "Vertical stacks of InAs quantum wires in an InP matrix", *J. Cryst. Growth* **254**(1-2) (2003) 1.
- Haft D., Schulhauser C., Govorov A. O., Warburton R. J., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., "Magneto-optical properties of ring-shaped self-assembled InGaAs quantum dots", *Physica E* **13**(2-4) (2002) 165.
- Harris J. S., "GaInNAs long-wavelength lasers: progress and challengers", *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(8) (2002) 880.
- Heinrichsdorff F., Ribbat Ch., Grundmann M., Bimberg D., "High-power quantum-dot lasers at 1100 nm", *Appl. Phys. Lett.* **76**(5) (2000) 556.
- Henini M., Bugajski M., "Advances in self-assembled semiconductor quantum dot laser", *Microelectron. J.* **36**(11) (2005) 950.
- Herrera M., González D., Hopkinson M., Gutiérrez M., Navaretti P., Liu H. Y., García R., "Composition modulation in GaInNAs quantum wells: Comparison of experiment and theory", *J. Appl. Phys.* **97**(7) (2005) 073705.

- Hill R. J. A., Patane A., Main P. C., Eaves L., Gustafson B., Henini M., Tarucha S., Austing D. G., “Magnetotunneling spectroscopy of an individual quantum dot in a gated tunnel diode”, *Appl. Phys. Lett.* **79**(20) (2001) 3275.
- Huang X. D., Stintz A., Hains C. P., Liu G. T., Cheng J., Malloy K. J., “Efficient high-temperature CW lasing operation of oxide-confined long-wavelength InAs quantum dot lasers”, *Electron. Lett.* **36**(1) (2000) 41.
- Huffaker D. L., Park G., Zou Z., Shchekin O. B., Deppe D. G., “1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser”, *Appl. Phys. Lett.* **73**(18) (1998) 2564.
- Hyun K. S., Park C. Y., “Breakdown characteristics in InP/InGaAs avalanche photodiode with p-i-n multiplication layer structure”, *J. Appl. Phys.* **81**(2) (1997) 974.
- Jang J. W., Pyun S. H., Lee S. H., Lee I. C., Jeong W. G., Stevenson R., Dapkus P. D., Kim N. J., Hwang M. S., Lee D., “Room temperature operation of InGaAs/InGaAsP/InP quantum dot lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **85**(17) (2004) 3675.
- Javan A., Herriott D.R., Bennett W.R., “Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture”, *Phys. Rev. Lett.* **6**(1) (1961) 106.
- Jiang J., Jelen C., Razeghi M., Brown G. J., “High detectivity GaInAs-InP quantum-well infrared photodetectors grown on Si substrates”, *IEEE Photonic. Tech. Lett.* **14**(3) (2002) 372.
- Kako S., Miyamura M., Tachibana K., Hoshino K., y Arakawa Y., “Size-dependent radiative decay time of excitons in GaN/AlN self-assembled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 984.
- Kuwahara M., Takehara S., Kashihara Y., Watabe K., Nakano T., Tanaka M., Nakamura N., Ohsawa H., Satoh H., “Experimental study of high-density rewritable optical disk using a blue-laser diode”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(2B) (2003) 1068.
- Lárez C., Rincón C., “Alloy composition and temperature dependence of the direct energy gap in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, *Phys. Chem. Solids* **58**(7) (1997) 1111.
- Ledentsov N. N., Shchukin V. A., Grundmann M., Kirstaedter N., Böhrer J., Schmidt O., Bimberg D., Ustinov V. M., Egorov A. Y., Zhukov A. E., Kop’ev P. S., Zaitsev S. V., Gordeev N. Yu., Alferov Zh. I., Borovkov A. I., Kosogov A. O., Ruvimov S. S., Werner P., Gösele U., Heydenreich J., “Direct formation of vertically coupled quantum dots in Stranski-Krastanow growth”, *Phys. Rev. B* **54**(12) (1996) 8743.
- Lee K., Johnson W. C., Mahajan S., “Origin of coarse contrast modulations in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ layers”, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **146** (1995) 235.

- Leonard D., Krishnamurthy M., Reaves C. M., DenBaars S. P., Petroff P. M., “Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs-surfaces”, *Appl. Phys. Lett.* **63**(23) (1993) 3203.
- Léonard F., Desai R. C., “Implications of a model for instability during film growth for strained InGaAs and SiGe layers”, *Appl. Phys. Lett.* **74**(1) (1999) 40.
- Leys M. R., “Fundamental growth kinetics in MOMBE/CBE, MBE and MOVPE”, *J. Cryst. Growth* **209**(2-3) (2000) 225.
- Li H., Daniels-Race T., Wang Z., “Structural and optical characterization of InAs nanostructures grown on high-index InP substrates” *J. Cryst. Growth* **200** (1999) 321.
- Li H., Wu J., Wang Z., Daniels-Race T., “High-density InAs nanowires realized in situ on (100)InP”, *Appl. Phys. Lett.* **75**(8) (1999) 1173.
- Li L., Han B.-K., Fu Q., Hicks R. F., “Example of a compound semiconductor surface that mimics silicon: The InP(001)-(2x1) reconstruction”, *Phys. Rev. Lett.* **82**(9) (1999) 1879.
- Li L., Fu Q., Li C. H., Han B.-K., Hicks R. F., “Determination of InP(001) surface reconstructions by STM and Infrared Spectroscopy of adsorbed hydrogen”, *Phys. Rev. B* **61**(15) (2000) 10223.
- Li N. X., Daniels-Race T., Hasan M.-A., “Effects of the matrix on self-organization of InAs quantum nanostructures grown on InP substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **80**(8) (2002) 1367.
- Li S.-S., Xia J.-B., “Valence band structures of the InAs/GaAs quantum ring”, *J. Appl. Phys.* **91**(5) (2002) 3227.
- Llorens J. M., Trallero-Giner C., García-Cristóbal A., Cantarero A., “Electronic structure of a quantum ring in a lateral electric field”, *Phys. Rev B* **64**(3) (2001) 035309-1.
- Lorke A., Luyken R. J., Govorov A. O., Kotthaus J. P., García J. M., Petroff P. M., “Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings”, *Phys. Rev. Lett.* **84**(10) (2000) 2223.
- Lorke A., García J. M., Blossey R., Luyken R. J., Petroff P. M., “Self-organized InGaAs quantum rings -Fabrication and Spectroscopy-”, *Adv. Solid. State Phys.* **43** (2003) 125.
- Lutskii V. N., “Quantum size effect-present state and perspectives of experimental investigations”, *Phys. Sta. Sol. A* **1**(2) (1970) 199.
- Maiman T. H., “Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature* **187**(4736) (1960) 493.
- Maksimov M. V., Shernyakov Yu. M., Kryzhanovskaya N. V., Gladyshev A. G., Musikhin Yu. G., Ledentsov N. N., Zhukov A. E., Vasil'ev A. P., Kovsh A. R., Mikhlin S. S., Semenova E. S., Maleev N. A., Nikitina E. V., Ustinov V. M.,

- Alferov Zh. I., “High-Power 1.5 μm InAs-InGaAs quantum dot lasers on GaAs substrates”, *Semiconductors* **38**(6) (2004) 732.
- Malyshev V. G., Shchukin V. A., “Development of composition inhomogeneities in layer-by-layer growth of an epitaxial film of a solid-solution of III-V semiconductors”, *Semiconductors* **27**(11-12) (1993) 1062.
 - Marchand H., Desjardins P., Guillon S., Paultre J.-E., Bougrioua Z., Yip R. Y.-F., Masut R. A., “Metalorganic Vapour Phase Epitaxy of coherent self-assembled InAs nanometer-sized islands in InP(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **71**(4) (1997) 527.
 - Marzin J. Y., Gerard J. M., Izrael A., Barrier D., Bastard G., “Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs”, *Phys. Rev. Lett* **73**(5) (1994) 716.
 - Mikkelsen A., Lundgren E., “Cross-sectional scanning tunneling microscopy studies of novel III-V semiconductor structures”, *Progress in Surf. Sci.* **80**(1-2) (2005) 1.
 - Mitin V. V., Kochelap V. A., Stroscio M. A., “*Quantum heterostructures*“, Cambridge University Press, New York 1999.
 - Morita T., Arai T., Nagatsuka H., Miyamoto Y., Furuya K., “Fabrication of InP/GaInAs double heterojunction bipolar transistors with a 0.1 μm wide emitter”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**(2A) (2002) L121.
 - Mu X. D., Zotova I. B., Ding Y. J., Yang H. Y., Salamo G. J., “Observation of an anomalously large blueshift of the photoluminescence peak and evidence of band-gap renormalization in InP/InAs/InP quantum wires”, *Appl. Phys. Lett.* **79**(8) (2001) 1091.
 - Nakamura S., “Present status of InGaN-based laser diodes”, *Phys. Status Solidi A. Appl. Res.* **176**(1) (1999) 15.
 - Niu Z. C., Ni H. Q., Xu X. H., Xu Y. Q., He Z. H., Han Q., Wu R. H., “Room temperature 1.25 μm emission from high indium content $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells grown by Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **278**(1-4) (2005) 728.
 - Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Moutinho H., Al-Jassim M. M., Mascarenhas A., Millunchick J. M., Lee S. R., Twisten R. D., Follstaedt D. M., Reno J. L., Jones E. D., “Strain-dependent morphology of spontaneous lateral composition modulations in $(\text{AlAs})_m(\text{InAs})_n$ short-period superlattices grown by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **73**(13) (1998) 1844.
 - Nötzel R., Ploog K. H., “MBE of quantum wires and quantum dots”, *J. Cryst. Growth* **227** (2001) 8.
 - Ohlsson B. J., Miller M. S., “Growth of strained GaAs islands on (001) GaP: a RHEED study of quantum wire formation”, *J. Cryst. Growth* **188**(1-4) (1998) 387.

- Park G., Shchekin O. B., Csutak S., Huffaker D. L., Deppe D. G., “Room-temperature continuous-wave operation of a single-layered 1.3 μm quantum dot laser”, *Appl. Phys. Lett.* **75**(21) (1999) 3267.
- Park G., Shchekin O. B., Deppe D. G., “Temperature dependence of gain saturation in multilevel quantum dot lasers”, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**(9) (2000) 1065.
- Patel C. K. N., “Continuous-wave laser action on vibrational-rotational transitions of CO_2 ”, *Phys. Rev. A* **136**(5A) (1964) 1187.
- Pérez-Paz M. N., Zhou X. C., Muñoz M., Lu H., Soheli M., Tamargo M. C., Jean-Mary F., Akins D. L., “CdSe self-assembled quantum dots with ZnCdMgSe barriers emitting throughout the visible spectrum”, *Appl. Phys. Lett.* **85**(26) (2004) 6395.
- Petroff P. M., Gossard A. C., Logan R. A., Wiegmann W., “Toward quantum well wires: fabrication and optical properties”, *Appl. Phys. Lett.* **41**(7) (1982) 635.
- Pettersson H., Warburton R. J., Lorke A., Karrai K., Kotthaus J. P., García J. M., Petroff P. M., “Excitons in self-assembled quantum ring-like structures”, *Physica E* **6**(1-4) (2000) 510.
- Pollak F., “*Group III Nitride Semiconductor Compound, physics and applications*”, Clarendon Press, Oxford, 1998.
- Putnis A., “*Introduction to mineral sciences*”, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido 1992.
- Raymond S., Fafard S., Charbonneau S., Leon R., Leonard D., Petroff P. M., Merz J. L., “Photocurrent recombination in $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ self-assembled quantum dots”, *Phys. Rev. B* **52**(24) (1995) 17238.
- Raz T., Ritter D., Bahir G., “Formation of InAs self-assembled quantum rings on InP”, *Appl. Phys. Lett.* **82**(11) (2003) 1706.
- Razeghi M., Erdtmann M., Jelen C., Guastavinos F., Brown G. J., Park Y. S., “Development of quantum well infrared photodetectors at the center for quantum devices”, *Infrared Phys. Tech.* **42**(3-5) (2001) 135.
- Richter A., Behme G., Süptitz M., Lienau Ch., Elsaesser T., Ramsteiner M., Notzel R., Ploog K. H., “Real-space transfer and trapping of carriers into single GaAs quantum wires studied by Near-Field Optical Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **79**(11) (1997) 2145.
- Salem B., Benyattou T., Guillot G., Bru-Chevallier C., Bremond G., Monat C., Hollinger G., Gendry M., “Strong carrier confinement and evidence for excited states in self-assembled InAs quantum islands grown on InP(001)”, *Phys. Rev. B* **66**(19) (2002) 193305.
- Sánchez A. M., Pacheco F. J., Molina S. I., Ruterana P., Calle F., Palacios T. A., Sánchez-García M. A., Calleja E., García R., “AlN buffer layer thickness

- influence on inversion domains in GaN/AlN/Si(111)", *Mat. Sci. Eng. B* **93**(1-3) (2002) 181.
- Schawlow A. L., Townes C. H., "Infrared and optical masers", *Phys. Rev.* **112**(6) (1958) 1940.
 - Schroeder D. K., "*Semiconductor material and device characterization*", Ed. Willey and Sons, Arizona 1998.
 - Schwertberger R., Gold D., Reithmaier J. P., Forchel A., "Epitaxial growth of 1.55 μm emitting InAs quantum dashes on InP-based heterostructures by GS-MBE for long-wavelength laser applications", *J. Cryst. Growth* **251**(1-4) (2003) 248.
 - Shockley W., "The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors", *Bell Syst. Tech. J.* **28**(3) (1949) 435.
 - Sellin R. L., Ribbat C., Bimberg D., Rinner F., Konstanzer H., Kelemen M. T., Mikulla M., "High-reliability MOCVD-grown quantum dot laser", *Electron. Lett.* **38**(16) (2002) 883.
 - Singh J., "*Semiconductor Devices*", McGraw-Hill, New York 1994.
 - Solomon G. S., Trezza J. A., Marshall A. F., Harris J. S., "Vertically aligned and electronically coupled growth induced InAs islands in GaAs", *Phys. Rev. Lett.* **76**(6) (1996) 952.
 - Spruytte S. G., Coldren C. W., Harris J. S., Wampler W., Krispin P., Ploog K., Larson M. C. J., "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal", *Appl. Phys.* **89**(8) (2001) 4401.
 - Stintz A., Rotter T. J., Malloy K. J., "Formation of quantum wires and quantum dots on buffer layers grown on InP substrates", *J. Cryst. Growth* **255**(3-4) (2003) 266.
 - Stranski I. N., Krastanov L., "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander", *Sitzungsbericht Akademie der Wissenschaft. in Wien. Math.-Naturwiss. Kl. Iib* **146** (1938) 797.
 - Stringfellow G. B., "Calculation of regular solution interaction parameters in semiconductor solid-solutions", *J. Phys. Chem. Sol.* **34**(10) (1973) 1749
 - Tsai J-H., "Multiple negative differential resistance of InP/InGaAs superlattice-emitter resonant-tunneling bipolar transistor at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* **83**(13) (2003) 2695.
 - Tsang W. T., "Extremely low threshold (AlGa)As modified multiquantum well heterostructure lasers grown by Molecular Beam Epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **39**(10) (1981) 786.
 - Vdovin E. E., Levin A., Patane A., Eaves L., Main P. C., Khanin Y. N., Dubrovskii Y. V., Henini M., Hill G., "Imaging the electron wave function in self-assembled quantum dots", *Science* **290**(5489) (2000) 122.

- Vlahovic B., Suslov V. M., Wang K., “Numerical simulations of residual stresses and their effects on electronic properties in quantum dots”, *Proceedings of Nanotech 2003* Vol. 3, (Ed. Laudon M., Romanowicz B 2003) 522.
- Vogt P., Frisch A. M., Hannappel Th., Visbeck S., Willing F., Jung Ch., Follath R., Braun W., Richter W., Esser N., “Atomic structure and composition of the P-rich InP(001) surfaces”, *Appl. Surf. Sci.* **166**(1-4) (2000) 190.
- Volmer M., Weber A., “Keimbildung in übersättigten Gebilden”, *Z. Physik. Chem.* **119** (1926) 277.
- Walther C., Hoerstel W., Niehus H., Erxmeyer J., Masselink W. T., “Growth, structural, and electrical investigation of self-assembled InAs quantum wires on (001)InP”, *J. Cryst. Growth* **209**(4) (2000) 572.
- Warburton R. J., Schäflein C., Haft D., Bickel F., Lorke A., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., “Optical emission from a charge-tunable quantum ring”, *Nature* **405**(6789) (2000) 926.
- Warburton R. J., Schulhauser C., Haft D., Schäflein C., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., “Giant permanent dipole moments of excitons in semiconductor nanostructures”, *Phys. Rev. B* **65**(11) (2002) 113303.
- Woggon U., “Optical properties of semiconductor quantum dots - Introduction”, *Springer Tracts in Modern Physics* **136** (1997) 1.
- Wohlert D. E., Chou S. T., Chen A. C., Cheng K. Y., Hsieh K. C., “Observation of temperature-insensitive emission wavelength in GaInAs strained multiple-quantum-wire heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **68**(17) (1996) 2386.
- Wu J., Zeng Y. P., Sun Z. Z., Lin F., Xu B., Wang Z. G., “Self-assembled InAs quantum wires on InP(001)”, *J. Cryst. Growth* **219**(1-2) (2000) 180.
- Wu J., Zeng Y. P., Cui L. J., Zhu Z. P., Wang B. X., Wang Z. G., “Symmetry in the diagonal self-assembled InAs quantum wire arrays on InP substrate”, *International J. Modern Phys. B* **16**(28-29) (2002) 4423.
- Xie Q., Madhukar A., Chen P., Kobayashi N. P., “Vertically Self-Organized InAs quantum box islands on GaAs(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **75**(13) (1995) 2542.
- Yao T., Fujimoto M., Chang S. K., Tanino H., “Fabrication of ZnS/(ZnSe)_n/ZnS single quantum-well structures and photoluminescence properties”, *J. Cryst. Growth* **111**(1-4) (1991) 823.
- Zhang K., Heyn Ch., Hansen W., Schmidt Th., Falta J., “Strain status of self-assembled InAs quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **77**(9) (2000) 1295.
- Zhu C., Zhang Y. G., Li A. Z., Zheng Y. L., “Comparison of thermal characteristics of antimonide and phosphide MQW lasers”, *Semic. Sci. Tech.* **20**(6) (2005) 563.

CAPITULO II:

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II.1	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	51
	II.1.1 La Epitaxia de Haces Moleculares como técnica de crecimiento epitaxial	51
	II.1.2 Técnicas de caracterización in situ durante el crecimiento: Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía y medida de la evolución de la tensión.....	53
	II.1.3 Fotoluminiscencia	53
	II.1.4 Técnicas de caracterización del material basadas en los fenómenos de interacción electrón- materia	54
	II.1.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	60
	II.1.4.2 Energía Dispersiva de Rayos X	62
	II.1.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido con detección de electrones en Campo Oscuro a Alto Ángulo: Técnica analítica de contraste Z.	65
	II.1.4.4 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones	68
	II.1.5 Simulación de imágenes de HRTEM: Método “Multislice”	71
	II.1.6 Análisis del campo de deformaciones de la red cristalina.	72
	II.1.6.1 Método de búsqueda de máximos (“Peak Finding”).....	73
	II.1.6.2 Método de búsqueda de pares de máximos (“Peak Pairs”)	75
	II.1.7 Obtención del campo simulado de deformación mediante Análisis de Elementos Finitos	79
II.2	EQUIPOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.	79
II.3	REFERENCIAS	81

II.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para explicar cada una de las técnicas utilizadas, comenzaremos detallando brevemente las técnicas asociadas al proceso de crecimiento de las muestras objeto de esta tesis, que han sido fabricadas en el CNM-IMM de Madrid (Instituto de Microelectrónica, Centro Nacional de Microelectrónica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y continuaremos haciendo un pequeño resumen de aquellas utilizadas en este mismo centro para su caracterización. Más adelante explicaremos las distintas técnicas de análisis *ex situ* aplicadas en nuestro grupo de investigación y en colaboración con otros grupos. Concretamente nos referimos a distintas metodologías asociadas a la Microscopía Electrónica de Transmisión y Transmisión-Barrido y a otras aplicadas para llevar a cabo el análisis de los resultados obtenidos. Con estas últimas se ha realizado la extracción del campo de deformaciones y distribución de composición en la estructura cristalina como consecuencia del crecimiento tridimensional de distintas epitaxias. Se ha llevado a cabo la comparación de los resultados experimentales con valores simulados y con modelos extraídos de la aplicación del análisis de elementos finitos (FEA). Gracias a todo ello se ha podido concluir una completa caracterización estructural y de composiciones de los materiales investigados.

En un último apartado se mencionarán puntualmente los equipos de microscopía electrónica utilizados durante la realización del presente trabajo de investigación.

II.1.1 LA EPITAXIA DE HACES MOLECULARES COMO TÉCNICA DE CRECIMIENTO EPITAXIAL

Mediante esta técnica (Herman et al. 1996), utilizada por primera vez en 1975 (Cho et al. 1975), se lleva a cabo el crecimiento epitaxial de un material gracias a la reacción entre los haces atómicos o moleculares entrantes que aportan los elementos constituyentes y un sustrato superficial mantenido a cierta temperatura y en alto vacío para asegurar las necesarias condiciones de máxima limpieza en la superficie. En el caso de los materiales III-V esta relación viene fijada por el método de Gunther (Gunther et al. 1958).

Los haces moleculares se obtienen por la evaporación de los elementos correspondientes que se encuentran en forma sólida en las llamadas células de efusión o crisoles. En la figura II.1.1.1 se presenta un esquema de una cámara de crecimiento de MBE. La entrada de los átomos que provienen de las diferentes fuentes es controlada mediante unas compuertas mecánicas o “shutters”, situadas en dichas células, que permiten o impiden el flujo de dichos átomos. La

composición o niveles de dopado de la película crecida dependen del porcentaje de los átomos o elementos dopantes introducidos durante el proceso.

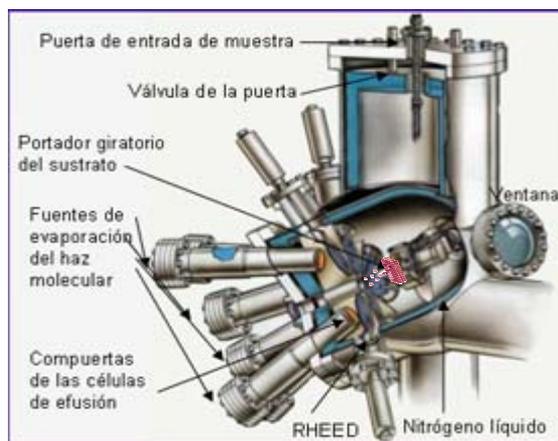


Figura II.1.1.1: Esquema de una cámara de crecimiento de MBEⁱ.

Entre las ventajas de esta técnica, con relación a la tesis objeto de esta memoria, cabe mencionar que se pueden crecer nanoestructuras espontáneamente, de forma auto-ensamblada, con nanomotivos de tamaños tales que les confieren mayores potenciales de confinamiento cuántico. Además podemos llevar a cabo, paralelamente y dentro de la misma cámara de crecimiento, otros análisis in situ, como por ejemplo Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía (RHEED) y medidas de cambio de tensión en un material durante su crecimiento por medio del llamado método de la micro-palanca. Las medidas obtenidas con estas dos técnicas, junto con la de fotoluminiscencia, se han llevado a cabo en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (CNM-CSIC) bajo la dirección de la Prof. Dra. Luisa González y los doctores Yolanda González y Jorge M. García, junto con el Dr. Juan Martínez Pastor del Instituto de Ciencia de los Materiales de de la Universidad de Valencia.

ⁱ www.hlphys.jku.at/fkphys/epitaxy/mbe.html

II.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN *IN SITU* DURANTE EL CRECIMIENTO: DIFRACCIÓN DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGÍA Y MEDIDA DE LA EVOLUCIÓN DE LA TENSIÓN

En este sub-apartado vamos a explicar brevemente las técnicas utilizadas para controlar *in situ* el crecimiento de los materiales desde los primeros estadios de la deposición:

- a) *Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía*: Esta técnica es una herramienta básica para determinar el modo de crecimiento. En ella se utiliza un haz inclinado pocos grados respecto a la muestra de manera que al penetrar los electrones pocas monocapas en la muestra, únicamente se proporcione información de la topografía y las capas crecidas en superficie (Farrow 1995). Los haces dispersados son recogidos en una pantalla fluorescente. La interpretación de los diagramas representados en esta pantalla nos dará información de las distintas reconstrucciones superficiales (Lagally et al. 1988). Por otro lado esta técnica nos da información de la velocidad de deposición de los materiales (Vogt et al. 2000). Por último, podemos utilizarla también para calibrar las células de la cámara de crecimiento, es decir, la velocidad de crecimiento dependiendo de la temperatura de los materiales que parten de las mismas.
- b) *Medida de la evolución de la tensión*: Con este método se puede medir la tensión acumulada en el sustrato por la deposición de láminas delgadas, o por las posibles reconstrucciones superficiales, al igual que las tensiones producidas por la existencia de adsorbatos en dicha superficie. Para ello se conecta el sustrato por un extremo simulando una micro-palanca, a continuación puede medirse la curvatura del mismo o bien, a través del cambio de capacidad de un condensador (Ibach 1997, Koch 1994) o a través de la flexión sufrida en un haz láser enfocado sobre la superficie del mismo (Floro et al. 1998, Schell-Soroki et al. 1990).

II.1.3 FOTOLUMINISCENCIA

Mediante esta técnica podemos estudiar la estructura de bandas de un material. En ella se realiza el análisis de la emisión de fotones desde dicho material causado por las recombinaciones electrón-hueco tras incidir con un haz láser focalizado sobre la superficie de la muestra. Esta incidencia provoca excitaciones de los portadores a energías mayores que los niveles propios del material, consiguiendo

con ello, un proceso rápido de recombinaciones radiativas para los niveles propios del material y para una determinada longitud de difusión del haz, mientras que en el resto del material se producen recombinaciones no radiativas.

La configuración de la instrumentación de esta técnica consiste principalmente de un láser de excitación, un sistema de detectores para recoger la emisión proveniente de la muestra y un sistema de criogenización para controlar la temperatura del sistema.

Mediante esta técnica es posible analizar las recombinaciones producidas a diferentes temperaturas, de una manera sencilla y con gran resolución, por lo que puede utilizarse de forma rutinaria para el análisis de las muestras tras su crecimiento.

En el caso de las muestras analizadas, el sistema elegido consta de un láser cuya línea de excitación es 514,5 nm y de detectores de Ge para recoger señales entre los 800 y los 1700 nm, además de un fotodiodo como accesorio para aumentar el espectro de análisis hasta 2,4 μm .

II.1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASADAS EN LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN ELECTRÓN-MATERIA

Con el fin de conocer la micro-estructura de los materiales crecidos, ya sea por MBE o por cualquier otra técnica, podemos acudir a diferentes técnicas de análisis. En nuestro caso nos valdremos básicamente de los efectos observados como consecuencia de la interacción que sufre un haz de electrones de alta energía al incidir sobre nuestro material. Debido al carácter onda-partícula de los electrones, existen numerosos efectos sobre el haz incidente, englobados dentro de lo que se conoce como la *interacción electrón-materia*. Durante el transcurso de dicha incidencia, los electrones son dispersados por los átomos de la red, y aunque parte de su energía se pierde en excitaciones fonónicas, el haz en general sufre dos tipos de dispersiones básicas: elástica e inelástica.

Durante un proceso de *dispersión elástica*, un electrón interfiere con un núcleo atómico, la trayectoria del electrón cambia tras la interacción, pero no cambia su energía cinética.

La dispersión del electrón con un solo átomo posee analogía con la dispersión Rutherford (véase la figura II.1.4.1). De manera que, para conocer el ángulo dispersado, nos valdremos del término sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$. Este no es más que el flujo de electrones que pasan a través del área $d\sigma$ hacia un cono definido por el ángulo sólido $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, y está relacionado con la

probabilidad de que un electrón al interactuar con un átomo sufra una dispersión. Dicha sección eficaz está relacionada con la amplitud compleja de dispersión $f(q)$ o amplitud de la onda del haz de electrones dispersado por un átomo aislado.

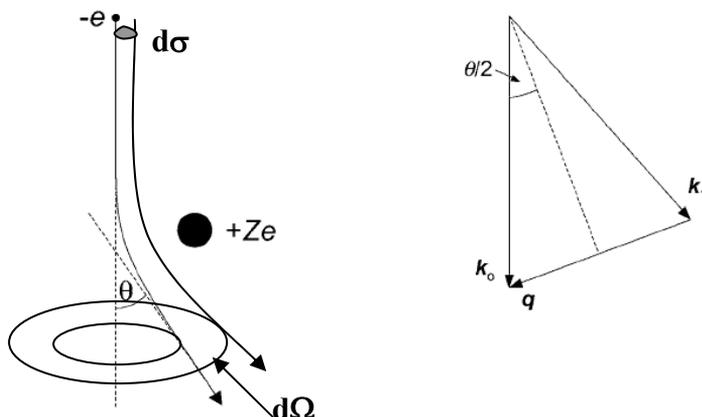


Figura II.1.4.1: Esquema de la dispersión elástica sufrida por el electrón tras interactuar con un átomo. En el diagrama de la cinética de la interacción (parte derecha) se observa que el vector de onda que identifica al electrón antes de la colisión (k_0) es igual en magnitud al vector (k_1) tras la colisión ($|k_1| = |k_0|$), por lo que la energía y el momento se conservan. El vector “ q ” no es más que el vector de dispersión.

Si seguimos la fórmula de Mott (Wang 1995), en el caso de ángulos de dispersión altos la sección eficaz transversal diferencial tendrá una dependencia con Z^2 , siendo Z el número atómico. Si además seguimos los modelos de Thomas-Fermi y Lentz-Wentzel para dispersión elástica, y nos valemos del llamado ángulo característico de dispersión elástica, relacionado con el vector de onda y el radio del átomo obtenido por el modelo estadístico de Thomas-Fermi, se llega a la expresión (Reimer 1984, Egerton 1996):

$$\sigma_{el} = \frac{4\pi\gamma^2}{k_0^2} Z^{4/3} \quad (\text{II.1.4.1})$$

donde $\gamma = \left(\frac{1-v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$ es un factor de corrección relativista, v la velocidad de los electrones, c la velocidad de la luz, k_0 es el vector de onda previo a la colisión y Z es el número atómico.

Esta formulación, aunque adecuada, no tiene en cuenta la existencia de otros átomos dentro de la red cristalina. La diferencia de fase de los electrones

dispersados por toda una red periódica puede provocar fenómenos de interferencia constructiva y destructiva, los cuales pueden explicarse mediante el modelo cinemático, cuantificando el factor de estructura de la red. Dicho fenómeno dará lugar a determinadas difracciones asociadas a la dispersión del haz por una familia de planos concretos del cristal. Esta difracción viene descrita por la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta_B \quad (\text{II.1.4.2})$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} es la distancia entre familias de planos identificado por los índices hkl (Williams et al. 1996) y $2\theta_B$ es el ángulo que forman el haz incidente y el difractado.

Alternativamente existe un modelo de aproximación dinámica (que expondremos brevemente) basado en resolver la ecuación de Schrödinger mediante una solución de ondas tipo Bloch. La intensidad de las ondas electrónicas dispersas, descritas como un campo de ondas de Bloch, estará altamente influenciada por la orientación del cristal y su espesor. Por ejemplo, en el caso de que un plano del cristal esté orientado próximo al ángulo de Bragg, las ondas de Bloch que tengan un vector de onda paralelo a una de las líneas de átomos de dicho plano se excitarán fuertemente, y los electrones se concentrarán alrededor de esta columna de átomos. Este efecto es conocido como “channeling” y guarda relación con las distribuciones electrónicas heterogéneas de la celda unidad dentro del cristal. Esta condición debe evitarse a la hora de utilizar determinadas técnicas de obtención directa de información química, ya que puede dar lugar a resultados erróneos.

Cabe mencionar por último el hecho de que en toda red cristalina existen las vibraciones térmicas reticulares cuyo cuanto es el fonón y que pueden alterar las dispersiones electrónicas dentro de la red. Estas alteraciones se consideran cuasi-elásticas por su bajo nivel de pérdida energética (0,1 eV), pero irán en aumento conforme lo haga el número atómico Z . La dispersión fonónica, también conocida como *dispersión térmica difusa*, y la difracción de Bragg son las principales responsables, respectivamente, de la formación de imágenes incoherentes y coherentes.

En el caso de la *dispersión inelástica* (véase la figura II.1.4.2), tanto la trayectoria como la energía se verán afectadas en el proceso, llegando incluso a motivar una retrodispersión del haz incidente. Un electrón de alta velocidad que posee un vector de onda \vec{k} y una energía inicial E_k choca con un electrón de la red cristalina transmitiéndole cierta cantidad de energía q_E y momento \vec{q} , de manera

que dicho electrón estará caracterizado ahora por el vector de onda \vec{k}' y la energía E_{k_f} .

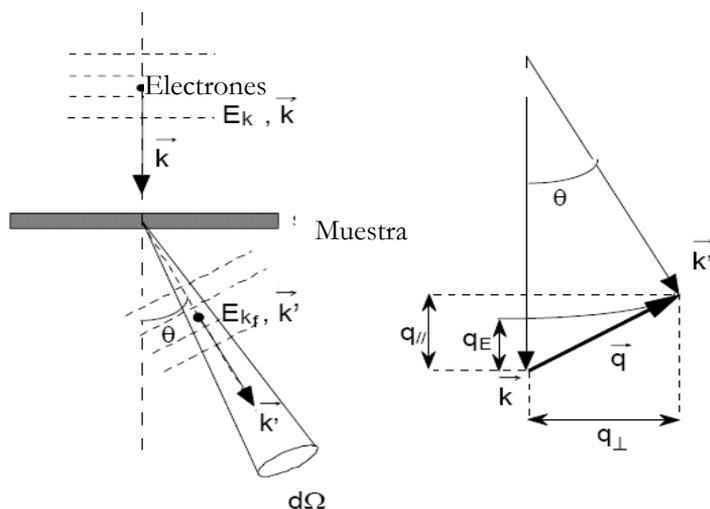


Figura II.1.4.2: Esquema de la dispersión inelástica sufrida por el electrón.

Nuevamente queremos analizar el ángulo dispersado, pero para este caso la expresión de la doble diferencial de la sección eficaz de electrones dispersados inelásticamente es:

$$\frac{d\sigma^2(E, q)}{dE d\Omega} \quad (II.1.4.3)$$

Para calcular esta doble diferencial se utilizan principalmente dos modelos que asocian la sección transversal de dispersión a un parámetro conocido como Fuerza del Oscilador Generalizado (Generalised Oscillator Strength GOS). Este término representa la probabilidad de que se produzca una determinada transición del electrón con el que colisiona el haz incidente desde un estado inicial a otro nivel continuo de energía por encima del nivel de Fermi. Como primera teoría desarrollada para el cálculo de la sección eficaz encontramos la llamada teoría de Bethe (Bethe 1930) donde se estudia la interacción con un átomo aislado. En ella la ecuación final de la doble diferencial de la sección eficaz tiene una distribución angular para pequeños ángulos de dispersión, como sigue:

$$\frac{d\sigma^2(E, q)}{dE d\Omega} \approx \frac{4\gamma^2 R}{Ek_0} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{df(q, E)}{dE} \quad (II.1.4.4)$$

donde γ es un factor relativista, θ_E es el ángulo característico de dispersión inelástica, k_0 es el vector de onda incidente, R es la energía de Rydberg y $f(q, E)$ es la fuerza del oscilador generalizado (GOS).

En los eventos energéticos más sencillos el valor GOS está tabulado, pero el problema se va complicando al tener una gran dependencia con el propio material, o con el haz incidente. En estos casos será necesario usar alguna aproximación que permita calcular dicho valor. Existen varias aproximaciones basadas en calcular la función de onda para los estados inicial y final de un proceso de ionización, que proporcionarán expresiones más o menos válidas dependiendo de la energía del orbital considerado.

Aunque la teoría de Bethe es útil para estudiar la colisión de electrones con átomos aislados, si queremos entender las excitaciones colectivas de la banda de valencia o la de conducción se hace necesario utilizar otra teoría que estudie la interacción de un electrón de gran velocidad con un conjunto de átomos. Este es el caso de la llamada teoría dieléctrica. En ella el fenómeno de interacción es analizado como una respuesta del sistema a una perturbación externa. Ritchie (1957) utiliza el caso análogo explicado por el modelo de Drude-Lorentz (Fink 1989) en el que un electrón, al incidir sobre un material, puede producir una polarización del mismo y un campo eléctrico. Con ello podremos expresar la sección eficaz diferencial en función de la constante dieléctrica del material de la forma:

$$\frac{d\sigma^2(E, q)}{dE d\Omega} = \frac{1}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, w)} \right\} \quad (\text{II.1.4.5})$$

donde a_0 es el radio de Bohr, m_0 la masa reducida de los haces incidentes, y n_a el número de átomos por unidad de volumen.

Si nos fijamos en la expresión anterior, existe una analogía con la teoría de Bethe si asociamos la última parte de la expresión II.1.4.5 con la fuerza del oscilador.

La base teórica de todas estas dispersiones es el principio básico de alguna de las técnicas experimentales usadas durante la realización de esta tesis, en las que volveremos a incidir con más detalle en apartados posteriores.

En la figura II.1.4.3 y en la tabla II.1.4.1 quedan reflejadas las señales más importantes que se producen al interaccionar un haz de electrones acelerado a varios cientos de kilovoltios con una muestra, así como algunas de las técnicas que aprovechan dichos efectos.

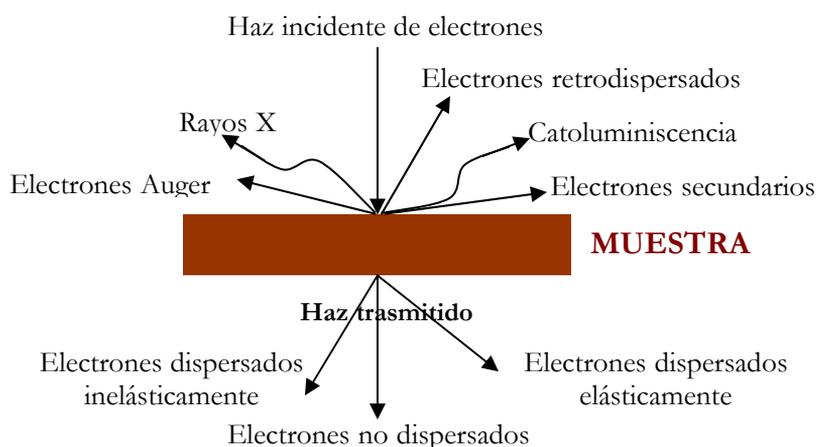


Figura II.1.4.3: Señales resultantes tras producirse la interacción electrón-muestra.

Algunas de las técnicas más utilizadas hoy en día para realizar análisis estructurales y de composición a micro y nanoescala, por su versatilidad y potencialidad, son las técnicas relacionadas con la Microscopía Electrónica. Ello se debe a que podemos estar observando conjuntamente la estructura cristalina mientras medimos la composición del material o recogemos información relacionada con sus bandas de energía. Dicho de otra forma, mediante estas técnicas podemos conocer aspectos del material analizado tan diferentes como la estructura cristalina, los posibles defectos y tensiones que puedan surgir en su interior, su composición o las posibles transiciones entre estados energéticos, todo ello a escala micro y nanométrica.

Tabla II.1.4.1: Relación de posibles interacciones de los electrones con la materia y los efectos sufridos por los mismos.

INTERACCIÓN DE UN ELECTRÓN CON:

	1 electrón	Muchos electrones	1 núcleo	Muchos núcleos	
Tipo de dispersión	Inelástica	Inelástica	Cuasi-elástica	Elástica	Inelástica
Efecto de la dispersión	Efecto Compton, excitación electrónica	Excitación de plasmones, efecto Cerenkov	Dispersión de Rutherford, dispersión de fonones	Dispersión de Bragg	“Bremstrahlung”

Al ser esta metodología la que se ha utilizado principalmente durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, vamos a detallar en los siguientes sub-apartados cada una de las técnicas empleadas.

II.1.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CONVENCIONAL Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN.

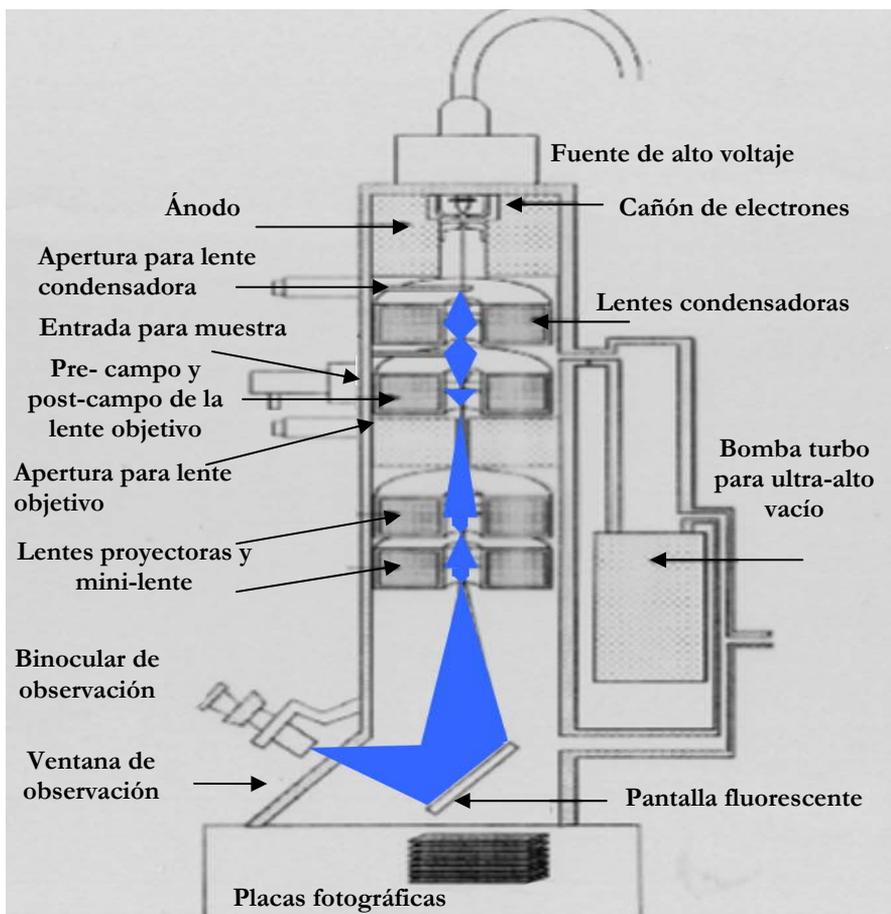


Figura II.1.4.1.1: Esquema concreto de la columna de un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo convencional, para cuyo caso la muestra se introduce entre el pre-campo y el post-campo de la lente objetivo. En otro tipo de microscopios la muestra se sitúa antes de dicha lente.

La lente objetivo (mostrada en la figura II.1.4.1.1) es la encargada de formar una imagen con el conjunto de haces provenientes de la muestra (Williams et al. 1996). Mediante el uso de una apertura de lente objetivo haremos que el haz transmitido contribuya o no a la formación de dicha imagen, trabajando en

condiciones de campo brillante (Bright Field BF) o campo oscuro (Dark Field DF) respectivamente, tal y como muestra el dibujo de la figura II.1.4.1.2.

En el caso de seleccionar con la apertura de lente objetivo un haz a la vez que orientamos el cristal para favorecer la difracción de los haces por una serie de planos, estaremos trabajando mediante la técnica llamada *Contraste de difracción*.

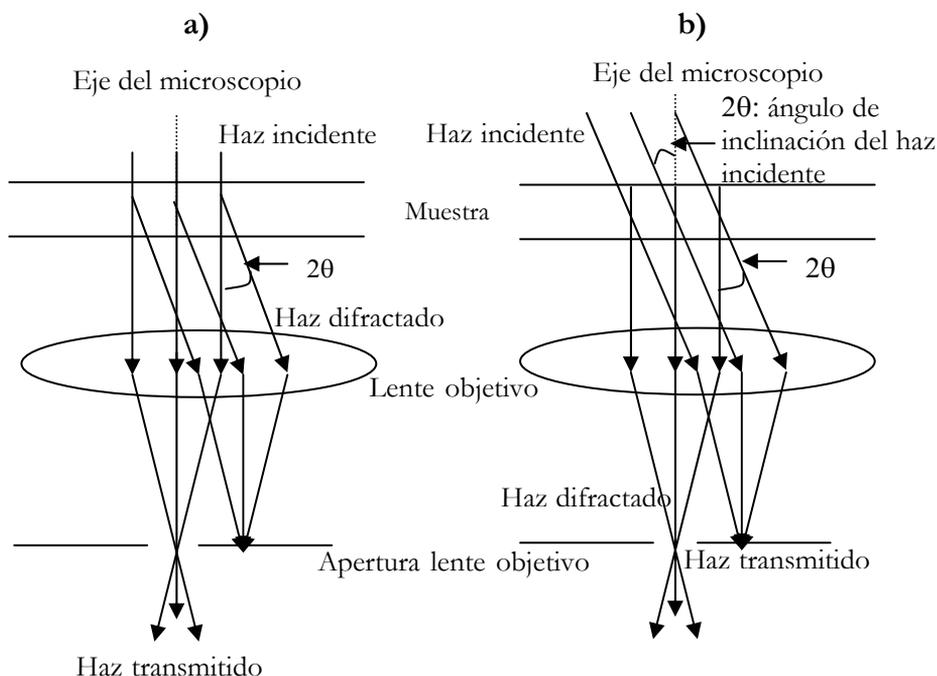


Figura II.1.4.1.2: Trayectoria de los electrones en las condiciones de campo brillante (a) y oscuro (b).

Por el contrario, si trabajamos con la técnica denominada *Contraste de fase*, interpretaremos la imagen formada a partir de la interferencia de las fases asociadas a las ondas de varios haces seleccionados por la misma apertura de lente objetivo. Estas condiciones nos permitirán registrar imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High Resolution Electron Microscopy HRTEM), en cuyo caso tendremos acceso a la información estructural, con resolución que puede llegar a distinguir una columna atómica del material objeto de estudio.

Esta técnica presenta también dificultades asociadas a la conocida como condición de electrón-transparentencia. Las muestras a analizar deben ser adelgazadas hasta el punto que los electrones puedan atravesarla para formar una imagen en la pantalla.

Combinando éstas y otras técnicas como la Espectrometría de Pérdida de Energía de los Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy EELS), la Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X-Ray EDX), la Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtro de Energía (Energy Filter Transmission Electron Microscopy EFTEM) o la Microscopía Electrónica de Transmisión-Barrido en condiciones de Campo Oscuro recogidas a Alto Angulo (High Angle Annular Dark Field –Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF-STEM), podremos obtener información química, física y estructural del material analizado.

No hay que olvidar tampoco que durante los últimos años, se han creado elementos adicionales que facilitan y mejoran la experimentación en el campo de la microscopía, por ejemplo, la introducción de las cámaras de barrido lento para la captura de imágenes, los escáneres de alta resolución (Russ 1995), e incluso las aplicaciones informáticas que permiten el análisis cuantitativo de las micrografías (Kret 2001, Hÿtch 1998, Robertson 1995).

II.1.4.2 ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

La Energía dispersiva de Rayos X (Reimer 1984, Goldstein et al 2003) consiste en medir la energía de los Rayos X provenientes de la muestra analizada tras producirse la incidencia de un haz de electrones de alta energía sobre la muestra (véase la figura II.1.4.2.1). La interacción inelástica de éstos con los átomos puede provocar la promoción de un electrón desde un orbital interno a la banda de conducción, tras ello otro electrón de otro orbital más externo pasa al orbital anterior y como consecuencia se genera una fotón (R-X) con energía asociada E_k , que será recogido por un detector EDX.

Los detectores de R-X (véase la figura II.1.4.2.2) suelen consistir en uniones semiconductoras p-i-n de Si dopado con Li o Ge intrínseco, enfriados con N₂ líquido para evitar señales asociadas a ruido térmico.

Los R-X provenientes de la muestra interaccionan con la región intrínseca del semiconductor. Ello provocará la formación de un par electrón-hueco, tras ello el electrón se difundirá a la región p, y los huecos a la región n, lo que derivará en una diferencia de potencial entre los contactos del detector. El número de pares electrón-hueco generados estará entonces relacionado con la energía de los R-X incidentes. Este pulso de carga genera una función potencial escalón cuya altura nos permite determinar la energía de los R-X incidentes, y dependiendo de su valor, éste será acumulado por un analizador de multi-canales en un determinado canal de energía del espectro.

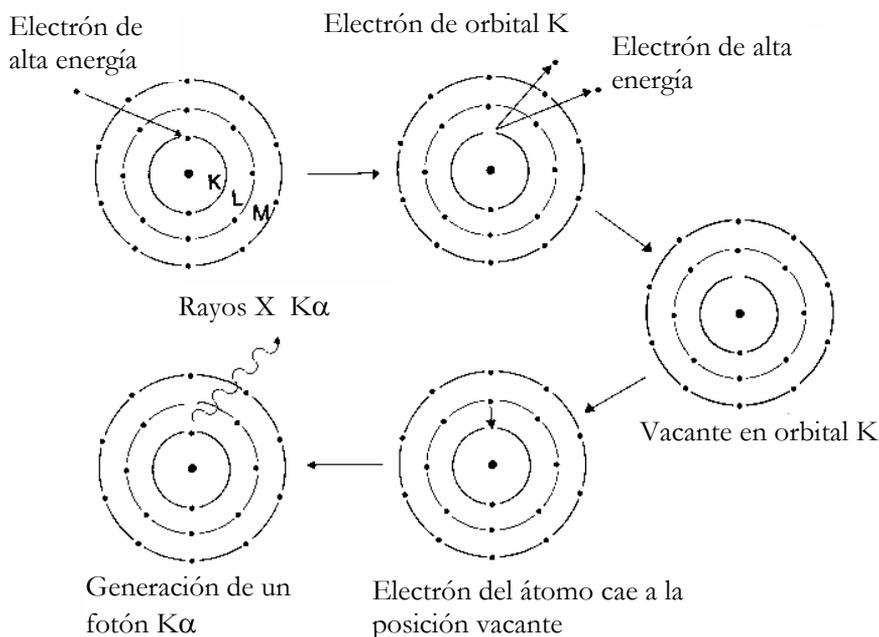


Figura II.1.4.2.1: Proceso de generación de Rayos X

La medida de estos fotones es un proceso de gran rapidez, por lo que pueden identificarse aisladamente las señales generadas de forma continua. Usando procesadores de pulso digital es posible detectar hasta 10.000 cuentas por segundo. Sin embargo, si durante la lectura de un fotón llegara otro, este sería rechazado. El tiempo que transcurre hasta la admisión de otro fotón se conoce como “tiempo muerto” y está definido por la siguiente expresión:

$$\text{Tiempo muerto} = \frac{\text{número de fotones rechazados}}{\text{número de fotones recibidos}} \times 100$$

Para llevar a cabo la adquisición de un espectro cuantificable, dicho valor debe estar comprendido alrededor de un 20%.

La forma del detector se traducirá en un ángulo sólido de detección Ω , que fijará la eficiencia del mismo. Por otro lado hay que definir el llamado ángulo α “takeoff” como factor geométrico que influirá sobre la cuantificación de los espectros.

La acumulación de cuentas de fotones en cada canal de energía se transformará en un espectro de EDX, del cual podremos extraer la composición del material que estemos analizando. La interacción de los electrones con los orbitales de los átomos que componen el material dará como consecuencia una serie de picos que

se distribuyen sobre un ruido continuo proveniente de los R-X conocidos como “Bremsstrahlung” provocados por la interacción con el núcleo.

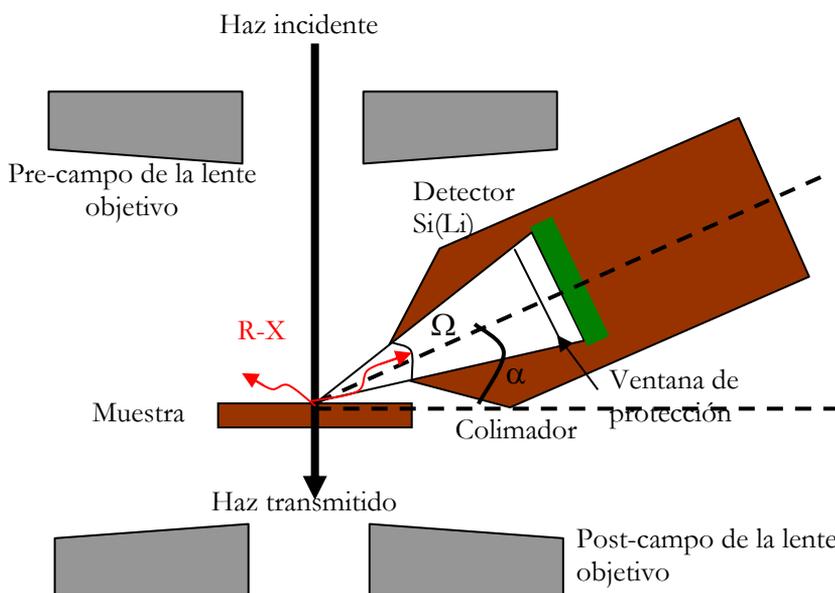


Figura II.1.4.2.2: Esquema de un detector de EDX dentro de una columna de microscopio

La cuantificación del espectro EDX está basada en la comparación de la intensidad integrada de dos picos sobre el fondo de la señal. La técnica del cociente Cliff-Lorimer compara la concentración relativa de dos elementos A y B (Cliff et al. 1975):

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (\text{II.1.4.2.1})$$

donde la constante k_{AB} es un factor de corrección que permite determinar las concentraciones de los elementos presentes con las intensidades relativas de los picos de ambos elementos A y B.

Dicho fondo presenta una forma relativamente sencilla y con bajo nivel de intensidad comparada con otras técnicas. Existe hoy en día un gran número de algoritmos optimizados para realizar la extracción del fondo de la señal para la espectroscopía EDX mediante un proceso relativamente sencillo (Goldstein et al. 1997, Watanabe et al. 1996).

A la hora de cuantificar un espectro es muy importante definir perfectamente la constante k_{AB} , la cual depende de los factores de corrección ZAP, es decir, el número atómico, el coeficiente de absorción por la muestra y la fluorescencia

Para muestras con un espesor bajo, como es el caso de las muestras TEM, podemos despreciar el factor F . Aunque se dispone de los valores k tabulados para los distintos elementos, a la hora de garantizar una precisa cuantificación de la composición de nuestro material, es deseable que previamente se cuantifiquen las constantes k a partir de muestras estequiométricas patrón cuya composición esté perfectamente determinada por alguna otra técnica fiable.

En cuanto a la resolución espacial en el análisis EDX, dos factores debemos considerar: el tamaño de la sonda de electrones incidente sobre la muestra y la dispersión de dicho haz causado por el espesor de la misma o la ventana del detector. Debido a estas causas, para la detección de elementos de bajo número atómico es más recomendable la utilización de otras técnicas con EELS. Aunque mediante la técnica de análisis de Monte-Carlo se realizan numerosos estudios sobre la dispersión tras la interacción volumétrica, existen algunas claves que ayudan a mejorar la resolución espacial: reducir el tamaño de la sonda, aumentar la energía del haz incidente y usar películas de bajo espesor. La utilización de estas claves puede provocar efectos no deseados sobre el espectro, como por ejemplo, empeoramiento en la detección de un elemento concreto debido a la disminución de la intensidad de los R-X medidos, o también, el daño local sobre la muestra por el uso de sondas con diámetro demasiado pequeño.

II.1.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN-BARRIDO CON DETECCIÓN DE ELECTRONES EN CAMPO OSCURO A ALTO ÁNGULO: TÉCNICA ANALÍTICA DE CONTRASTE Z.

Al igual que la microscopía TEM, la de transmisión-barrido se basa en los fenómenos de dispersión elástica de un haz de electrones al colisionar con los átomos de un material. Sin embargo la formación de las imágenes STEM sigue un principio diferente. Un artículo publicado por Nellist et al. (2000) presenta un excelente resumen de esta técnica. La imagen recogida a través de un detector anular es generada punto a punto a medida que movemos una sonda de electrones sobre la muestra y puede ser descrita como una simple convolución del perfil de intensidad de la sonda con la función objeto de la muestra (Watanabe et al. 2002). Hay que decir que la obtención de imágenes HAADF-STEM en alta resolución no se logró hasta que la tecnología de los microscopios no estuvo muy desarrollada en cuanto a instrumentación y estabilidad de la imagen (Browning et al. 2001, James et al. 1998, Muller et al. 2001, Pennycook et al. 1988). Cabe mencionar que recientemente se han producido importantes mejoras con el desarrollo de correctores de aberración esférica.

Entre los primeros trabajos relacionados con esta técnica cabe citar la descripción física de la microscopía STEM dada por Crewe en 1968 (Crewe et al. 1968) como un paso más en la microscopía de barrido.

Las imágenes STEM se consiguen a partir de la irradiación de la muestra con una sonda de electrones de alta energía que, a diferencia de la onda plana utilizada para CTEM, está compuesta de un frente de ondas convergente, el cual focalizaremos sobre el material, tal y como se muestra en el esquema de la figura II.1.4.3.1.

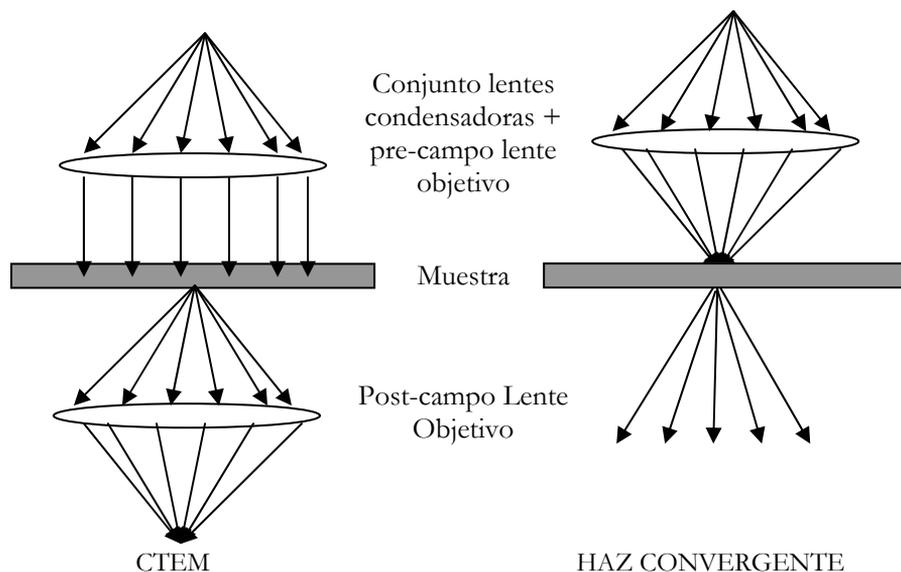


Figura II.1.4.3.1: Esquema del camino de los haces a través del microscopio según se trabaje en modo de transmisión convencional (CTEM) o con un haz convergente.

La señal que se produce a la salida de la muestra es recogida e integrada en una serie de detectores. Por un lado existe la posibilidad de recoger electrones en una cámara CCD atendiendo a la pérdida de energía que han sufrido los electrones en la colisión con el material, en cuyo caso estaremos hablando de la Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), que trataremos más detenidamente en el apartado siguiente. En el caso de ser recogida por un detector con geometría circular tendremos lo que se conoce como STEM en campo brillante (BF). Cuando el detector tiene forma anular, se habla de STEM con detección anular en condiciones de campo oscuro (ADF) (Nellist et al. 2000). En el caso que el detector cuente los electrones que son dispersados por encima de un cierto ángulo estaremos hablando de STEM con detección de electrones en campo oscuro a alto ángulo (HAADF). Además se pueden conjugar ambas técnicas (HAADF-STEM, EELS) para fabricar una potente herramienta de análisis químico del material a escala atómica (Browning et al. 1995, Browning 1997).

Las imágenes CTEM son consecuencia, en parte, de la dispersión elástica de Rutherford junto con la dispersión térmica difusa semi-elástica, pero principalmente se debe a procesos de difracción de Bragg, lo que provocará una distribución de intensidades coherente con amplitud compleja, que dependerá enormemente de factores como el espesor del material analizado, el desenfoque del microscopio o las aberraciones de las lentes (Krivanek et al. 1997).

En STEM sin embargo es posible recoger imágenes incoherentes dependiendo de la geometría del detector anular utilizado (Crewe et al. 1968), llegando incluso a depender los mecanismos de contraste y resolución en la imagen de su forma y geometría. Concretamente, al ir aumentando el radio interno del detector, se pasa de tener formación de imágenes coherentes a incoherentes. El fundamento de estas imágenes se atribuyó en un principio al filtrado de las ondas Bloch para electrones en estado 1-s en la muestra (Pennycook et al. 1990), pero cada vez fue tomando más peso atribuir la incoherencia a las características de la dispersión TDS del electrón con el fonón (Hall et al. 1965, Bird et al. 1990). Cuando el ángulo de los haces recogidos por el detector sólo es algo mayor que el cono de la sonda incidente, tendremos una imagen con bajo contraste si nos acercamos a condiciones de difracción de Bragg (Donald et al. 1979). Sin embargo, al aumentar el diámetro del detector no sólo se elimina la mayoría de esta difracción coherente, sino que además la imagen resultante de la dispersión térmica se asemeja a una dispersión Rutherford con dependencia cuadrática con el número atómico (Z^2) (Pennycook et al. 1983, Pennycook et al. 1986).

Gracias a las imágenes de HAADF, podemos obtener información estructural directa (Browning et al. 2001, Arslan et al. 2005) de los materiales analizados. También es posible la información cualitativa de la distribución de composiciones en el material (Carlino et al. 2003). No obstante, hay que decir que el análisis cuantitativo, aún más al nivel de columna atómica, no es sencillo si no se cuenta con la ayuda de la espectroscopía EELS. Si intentamos asociar directamente la intensidad de las imágenes con Z , encontramos que la relación es próxima a Z^2 pero no es exacta, ya que hay otras muchas contribuciones que entran en juego durante la formación de la imagen. Por eso, muchos estudios se han realizado para encontrar una relación intensidad de la imagen con el número atómico de los átomos dispersores. Kirkland (1987) o Watanabe (2001) pretendieron comparar imágenes simuladas de HAADF (obtenidas con una determinada dependencia relativamente sencilla de Z) con imágenes experimentales. Sin embargo los resultados no estaban libres de artefactos y el tiempo de cálculo para la obtención de estas imágenes era muy alto. Una de las aproximaciones más adecuadas realizadas hoy en día (Ishizuka 2002) utiliza la aproximación multislice y además incluye la contribución de la dispersión TDS

durante el proceso, que sabemos que es el factor principal responsable de la incoherencia de estas imágenes.

II.1.4.4 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES

Esta técnica (Colliex 1984, Reimer 1995, Disko et al. 1992, Thomas 2002, James et al. 1998) fue desarrollada para estudiar las interacciones inelásticas de los electrones al atravesar una fina capa de material, por lo que sigue los principios básicos ya mencionados en los sub-apartados anteriores. Dicha pérdida de energía da información sobre los procesos de excitación característicos de los electrones dentro de un sólido. Podremos detectar los átomos que forman un material, su composición y aleaciones constituyentes, así como los enlaces entre los mismos y su estructura electrónica. Tiene como ventaja sobre la espectroscopía EDX que permite detectar átomos ligeros y que al trabajar con haces transmitidos la resolución espacial alcanzada es mucho mayor llegando incluso a niveles de resolución atómica (Crewe et al. 1968, Colliex et al. 1985). Sin embargo hay que decir que los métodos clásicos de cuantificación de la señal EELS (Reimer 1984) no están tan optimizados como los de EDX, aunque ya existen numerosos estudios que proponen mejores procesos alternativos (Walther et al. 2001, Verbeeck 2002, Verbeeck 2004).

Ya en la primera mitad del siglo pasado comenzaron a construirse los primeros espectrómetros por Hillier, Baker o Leithäuser, de manera que hoy en día ya disponemos de una instrumentación muy avanzada para la colección y análisis de los electrones dispersados a muy diferentes energías. Existen diversos tipos de filtros de energía, los cuales pueden situarse dentro y fuera de la columna del microscopio. Los análisis EELS realizados en la presente Memoria de Tesis doctoral se han realizado utilizando una cámara de filtrado de imagen Gatan (GIF), por lo que a continuación vamos a mostrar únicamente el esquema de este tipo de cámaras (véase la figura II.1.4.4.1):

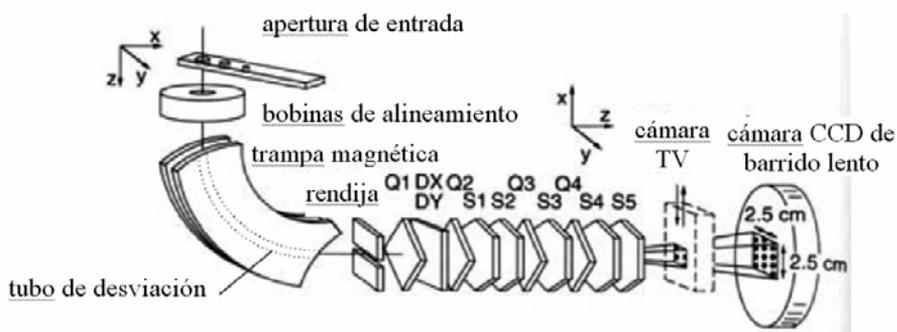


Figura II.1.4.4.1: Esquema de una cámara GIF (Goldstein et al. 2003).

Los haces de electrones directos y dispersados por la muestra son proyectados desde el cruce de las lentes proyectoras del microscopio hasta la entrada de la cámara GIF de filtrado de energía. A continuación atraviesan una trampa magnética. Esta tiene la función de dispersar los electrones según su energía cinética. A partir de este momento ya disponemos de un espectro de pérdida de energía donde la intensidad está relacionada con la variación de la energía respecto a una de referencia. Dicha señal es enfocada por una serie de lentes en una cámara CCD.

En la figura II.1.4.4.2 se presenta un espectro típico de EELS. En él se pueden apreciar una serie de picos para diferentes valores de pérdida de energía. Así por ejemplo vemos un pico de mayor intensidad llamado pico de pérdida cero (Zero Loss Peak ZLP) donde queda representada tanto la dispersión elástica de los electrones como ligeras dispersiones sufridas con los fonones de la red cristalina (pico A de la figura). A continuación aparecen pérdidas menores a 100eV. Los electrones que han sufrido esa pérdida han provocado en el material excitaciones colectivas de los electrones la red (plasmones) o transiciones individuales entre los estados ocupados de la banda de valencia y los no ocupados de la de conducción (zona B de la figura II.1.4.4.2). Este tipo de transiciones se usan para determinar entre otras cosas las propiedades ópticas del material. A pesar del carácter elástico del pico de pérdida cero, éste tiene una gran importancia en el espectro EELS durante la cuantificación de las especies químicas, además de dar a conocer el espesor de la zona de material analizada. Existe una gran diferencia en intensidad de todos los picos y el ZLP, por lo que deben aparecer con la escala correcta para apreciar sus características.

Estos dos primeros picos pertenecen a lo que se conoce como la región baja del espectro EELS. A continuación la región alta del espectro se compone de los picos asociados a la transmisión de energía de los haces incidentes tal que pueden

provocar promociones entre los niveles 1s y 2p del cristal a estados no ocupados de la banda de conducción.

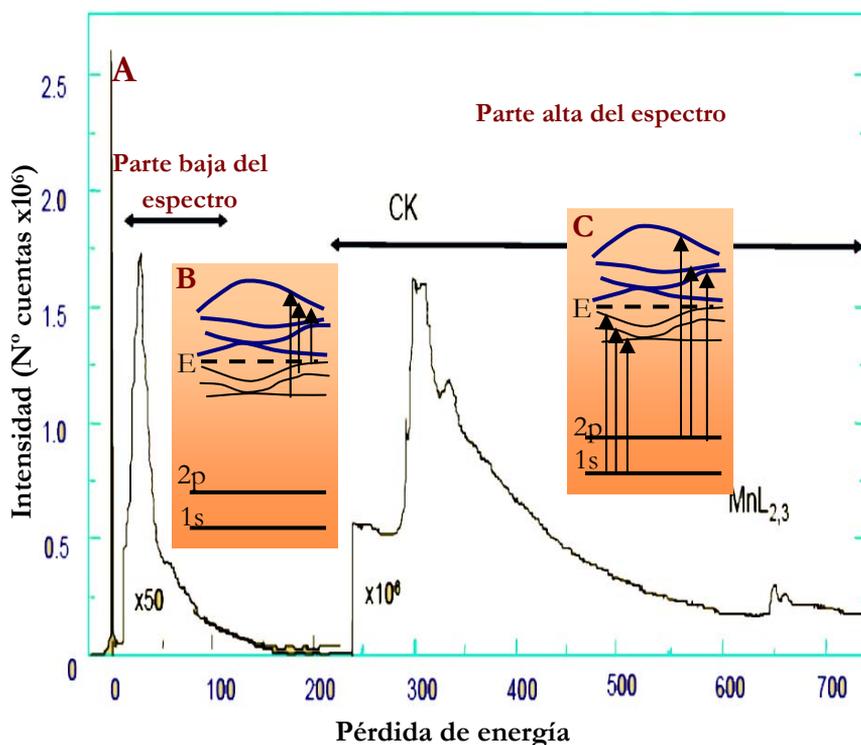


Figura II.1.4.4.2: Espectro característico de EELS donde se detallan los tipos de transiciones según la pérdida de energía involucrada.

El análisis químico de las estructuras a partir de las señales de la parte alta del espectro EELS (zona C de la figura II.1.4.4.2) se basa en el hecho de que la dispersión con los orbitales internos tiene unas energías características obligatorias, es decir, para ángulos de dispersión pequeños, como es el caso, existen reglas de selección energética que rigen las excitaciones. Estas se producirán sólo a costa de una determinada pérdida de energía de los electrones, y con una probabilidad que, como ya mencionamos en la teoría de Bethe del apartado II.1.4, está regida por la Fuerza del oscilador generalizado (GOS). Para la extracción experimental cuantitativa del espectro hay que conocer qué parámetros influyen en la intensidad de dicha señal. Estos son la intensidad del haz incidente, la sección eficaz σ propia de cada especie y otros aspectos geométricos como el ángulo de colección de la señal dispersada β (Egerton 1978), de forma que para un ángulo y un rango de energía ΔE particular

encontramos la siguiente expresión para determinar la intensidad I_k en un espectro EELS:

$$I_k(\Delta E, \beta) \propto I_0 n \sigma(\Delta E, \beta) \quad (\text{II.1.4.4.1.})$$

donde I_0 es el número total de electrones incidentes, n el número de átomos por unidad de volumen, y ΔE la ventana de energía de la intensidad en la zona alta del espectro. Para conocer en primer lugar la expresión de la sección eficaz será necesario aplicar diferentes modelos que definan la forma de la fuerza del oscilador. Son destacables principalmente dos modelos para este propósito, el modelo Hidrogenoide y el modelo Hartree-Slater (Reimer 1984). Con ello y conociendo perfectamente las condiciones experimentales de trabajo únicamente restará eliminar las señales de fondo que modifiquen la verdadera señal de dispersión. Ello se hará mediante diferentes ajustes a la curva que define la intensidad del espectro. Así se identifican las especies involucradas en el material, se cuantifica dicha composición e incluso se conoce información sobre los enlaces y la estructura electrónica.

Si nos valemos de la segunda señal más dominante del espectro, o sea, el pico asociado a la generación de plasmones, podremos definir entre otras cosas la densidad electrónica de un material, el espesor de la muestra (Egerton et al. 1987), o la constante dieléctrica del material utilizando las transformaciones de Kramers-Kronig (Johnson 1974) de forma muy aproximada.

II.1.5 SIMULACIÓN DE IMÁGENES DE HRTEM: MÉTODO “MULTISLICE”

Factores como el desenfoque, las aberraciones de las lentes, el voltaje, la posible amorfización y el espesor de la muestra afectarán apreciablemente a la interpretación de las imágenes de HRTEM (Walther et al. 1999 y Barna et al. 1999). Ello hace imprescindible, a veces, generar una serie de imágenes simuladas con condiciones lo más cercanas posibles a las utilizadas experimentalmente, controlando parámetros como el desenfoque y el espesor del material.

Existen en el mercado distintas aplicaciones para este fin. En nuestro caso hemos utilizado el software para microscopía electrónica EMS (Stadelmann 1987), dentro del cual encontramos herramientas para por ejemplo la simulación del potencial proyectado de la onda que ha atravesado un material totalmente fijado de antemano o de las imágenes que podríamos obtener a partir de ese potencial. Las dos aproximaciones teóricas principales para el cálculo de la función de onda en la cara de salida de la muestra son las basadas en Ondas de Bloch (Metherell 1973) y en el método “Multislice” (Cowley et al. 1957, Cowley et al. 1959). La

mayor diferencia entre ambas aproximaciones radica en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de manera directa (en la aproximación de Ondas de Bloch) o seccionando el cristal en láminas con espesor dz y realizando el cálculo anterior para cada una de ellas (en la aproximación “Multislice”).

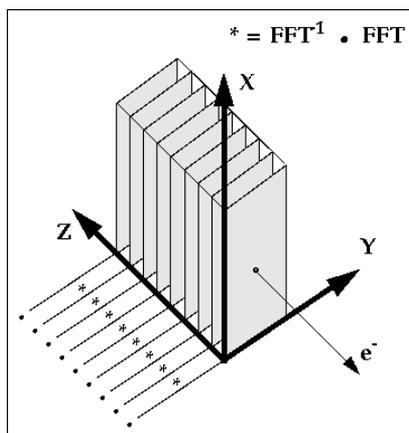


Figura II.1.5.1.1: Cristal seccionado en el que los rectángulos de color gris representan los planos de proyección del potencial en el método “Multislice”.

En la aproximación “Multislice”, que es la utilizada en el presente trabajo, se calcula el potencial del cristal proyectado en un plano para cada rebanada, utilizando las funciones de distribución de potenciales asociados a los átomos ubicados dentro de cada rebanada en cuestión.

A continuación, se asume que la dispersión del frente de onda incidente está localizada en el plano de proyección. La onda dispersada se transmitirá hasta la siguiente rebanada, atravesando una pequeñísima porción de vacío (figura II.1.5.1.1). Este proceso se repite rebanada a rebanada hasta llegar a calcular la función de onda en la cara de salida de la muestra. Una descripción más detallada de esta aproximación se presenta en la referencia Cowley 1992.

II.1.6 ANÁLISIS DEL CAMPO DE DEFORMACIONES DE LA RED CRISTALINA.

Como ya se ha mencionado en el apartado I.2.1, el crecimiento heteroepitaxial de estructuras con materiales de diferentes parámetros reticulares puede provocar, dependiendo entre otros factores del desajuste reticular, la relajación plástica de los materiales, derivando en dislocaciones, fallos de apilamiento y otros tipos de defectos, o la relajación elástica de la energía del sistema, formando estructuras tridimensionales auto-ensambladas. Para el caso de estas últimas, resulta de gran

interés conocer cuantitativamente el campo de tensión-deformación que sufre el cristal, ya que ello puede llevar a establecer la distribución de composiciones dentro y fuera de estas estructuras, lo cual contribuirá a la mejora del diseño en la implementación de los dispositivos, objetivo principal de algunas de las investigaciones llevadas a cabo en el campo de las comunicaciones a partir de diodos láser.

Existe un gran número de autores que han desarrollado métodos para el estudio de las distorsiones en materiales sea cual sea su naturaleza a partir de imágenes HRTEM. Estos métodos están basados en la utilización de la amplitud o la fase de la función de onda representada en imágenes HRTEM para el material estudiado. Gracias a ello, se localizan alteraciones en la red cristalina tanto en el espacio real (Byle et al. 1994, Seitz et al. 1998, Kret et al. 2001, Rosenauer et al. 1996, Walter et al. 1999, Galindo et al. 2005) como en el espacio de Fourier (Hýtch et al 2001). Concretamente vamos a detallar a continuación los métodos seguidos durante la realización de la presente tesis para obtener mapas de la deformación de la estructura, los cuales fueron llevados a cabo a través del software desarrollado por el Dr. Kret del Instituto de Física (PAS) de Varsovia y el Dr. Galindo del Dpto. de Lenguajes y Sistemas Informáticos de la Universidad de Cádiz.

II.1.6.1 MÉTODO DE BÚSQUEDA DE MÁXIMOS (“PEAK FINDING”).

Este método es utilizado para el estudio localizado de los campos de deformación (Kret et al. 1999). Se basa en los mismos principios definidos por Möbus en 1999 y consiste en realizar un primer filtrado en la imagen a través de la transformada de Fourier bidimensional de la imagen HRTEM que se desea analizar. A continuación se localizan los máximos de intensidad de la imagen asociados con la proyección de las columnas atómicas. Este paso se llevará a cabo, tanto en la zona de interés de la imagen donde se encuentre el motivo a analizar, como además en otra zona conocida como de referencia (no deformada). Como siguiente paso, a partir de la posición de los máximos de intensidad, se mide la deformación local asociada a cada zona analizada en la imagen.

Los pasos a seguir en el procedimiento de búsqueda de máximos son los siguientes:

- Elección del área de interés en la imagen: El principal criterio será la búsqueda de una zona delgada y de mínimo cambio de espesor y amorfización. Por supuesto el objeto a analizar (por ejemplo dislocaciones o un punto, hilo o pozo cuántico) debe quedar dentro de esta área.

- Reducción de ruido: Siguiendo los pasos del algoritmo diseñado por Rosenauer et al. (1996) y las recomendaciones de Bierwolf et al. (1993) se hace uso de un filtro Wiener en el espacio de Fourier. Dicho filtro sirve para concluir una estimación local del ruido en la imagen, y actúa como filtro de bajas y medias frecuencias. Este filtro no debe afectar a la información local en la imagen, únicamente debe aumentar la eficiencia de los algoritmos aplicados posteriormente. A continuación se reducen las fluctuaciones en los desplazamientos con una función bidimensional promedio en el espacio real.
- Se busca la localización exacta de los máximos de intensidad de la red en el espacio real, es decir en la imagen filtrada de la estructura analizada. En cuatro direcciones rotadas entre sí 45° en el plano de la imagen, se lleva a cabo el ajuste de la intensidad de estos máximos a curvas parabólicas. La determinación del máximo de intensidad coincide con el centro de masas de estas cuatro parábolas.
- Se define el área de referencia y se realiza cálculo de los vectores de la base de la red a propagar. Se busca en la propia imagen una zona no alejada del motivo para disminuir el efecto de las variaciones de espesor de muestra, pero donde tengamos la certeza de que no existe distorsión alguna. Se define a continuación, el punto origen (x_0, y_0) del sistema de referencia y los vectores básicos asociados al material de referencia. Usando los vectores de la base de la red de referencia (véase la figura II.1.6.1.1.b), ésta es extrapolada sobre la imagen completa. Localizando los máximos de la red real mediante un algoritmo de búsqueda, se encuentran las diferencias entre la red de referencia propagada y la real, como se indica para un ejemplo en la figura II.1.6.1.1.

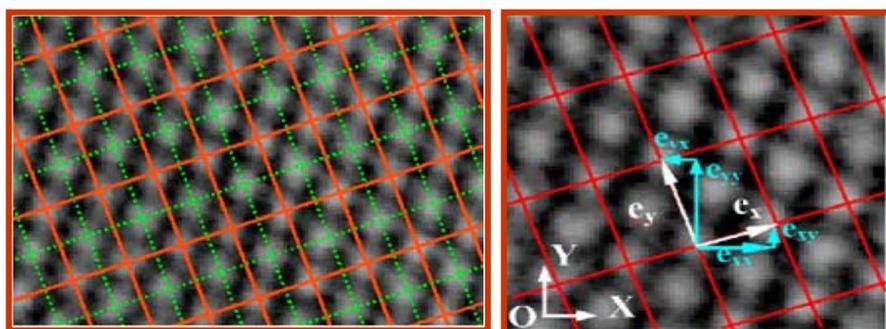


Figura II.1.6.1.1: a) Imagen de la red real (cuadros verdes) y de referencia (cuadros rojos) propagados a todo el cristal a partir de los vectores de la base vectorial de referencia (b) (Kret et al. 2003).

En el método de búsqueda de máximos definido por Kret, además de la definición de la zona de referencia, la reducción de ruido puede llevarse a cabo también en el espacio real, lo que permitirá procesar información asociada a características locales tales como las intercaras.

II.1.6.2 MÉTODO DE BÚSQUEDA DE PARES DE MÁXIMOS (“PEAK PAIRS”)

Este es un procedimiento (Galindo et al. 2005) que surge como más reciente alternativa para definir los campos de deformación en la red cristalina a lo largo de los motivos recogidos en una imagen HRTEM. Este método supone una mejora respecto a anteriores trabajos, en cuanto que demuestra una muy satisfactoria respuesta para materiales altamente deformados elástica o plásticamente (lo cual no ocurre en el caso del método “Peak Finding”) o en imágenes con elevado índice de ruido o de superficies no homogéneas. Por otro lado cabe mencionar que la implementación de este algoritmo permite también obtener los vectores de la red de referencia a partir del análisis espectral de una zona extensa del área no distorsionada, lo cual ayuda a evitar posibles heterogeneidades locales. Este método localiza pares o parejas de picos de intensidad asociados a la proyección de las columnas atómicas a lo largo de una dirección predefinida, y con ello la distancia definida por dos vectores base que definen la red en un espacio transformado afín. Al realizar esta transformación en el espacio afín se reduce enormemente el posible error en la determinación de la pareja asignada a cada punto.

Los pasos a seguir en el procedimiento de búsqueda de parejas de máximos son los siguientes:

- Disminuir el ruido de la imagen experimental aplicando un filtro de Wiener, y a continuación aplicar un filtro de Bragg (si fuera necesario), evitando eliminar elementos o introducir periodicidades no existentes en la imagen de partida.
- Se realiza la determinación de los máximos locales con una precisión menor a la del tamaño del píxel realizando el ajuste de una función cuadrática bidimensional a la matriz de intensidades que rodea cada máximo local, calculando de forma analítica la posición exacta del máximo de dicha función.
- Definición de los vectores de la base de la red, para realizar a continuación una transformación afín de dichas variables. Esta transformación mantendrá el origen de las mismas, la linealidad y paralelismo de los vectores. La transformación puntual de los vectores de una imagen (véase por ejemplo la

imagen HRTEM de la figura II.1.6.2.1) tiene la característica de que la aplicación de la misma en un área no distorsionada da lugar a una cuadrícula perfecta. Por el contrario, una red distorsionada resulta en una cuadrícula imperfecta, lo cual representa una herramienta de gran ayuda para la localización de zonas distorsionadas.

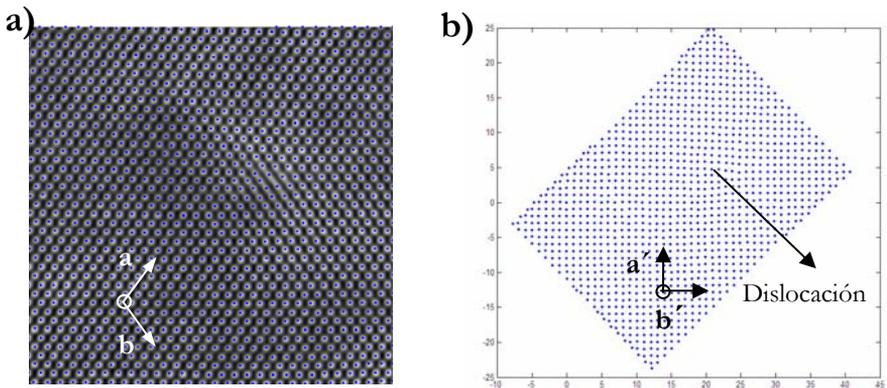


Figura II.1.6.2.1: Transformación afín de los vectores de la base $a(a_x, a_y)$ y $b(b_x, b_y)$. (a) Imagen HRTEM donde se señalan los vectores base elegidos. (b) Máximos de intensidad tras la transformación afín, en la que se aparece una dislocación con mayor claridad en la dirección x .

- Obtención de los “pares de picos” a partir de los vectores elegidos y los máximos de intensidad en el espacio afín, o dicho de otro modo, localización del elemento más cercano al primer pico, ya que de la transformación han resultado vectores unitarios ortogonales (figura II.1.6.2.2). Junto con esta ventaja existe el hecho de que en el espacio afín podemos utilizar la distancia euclídea como medida de la probabilidad de “vecino” más cercano a la hora de establecer los vectores de distorsión de la red.

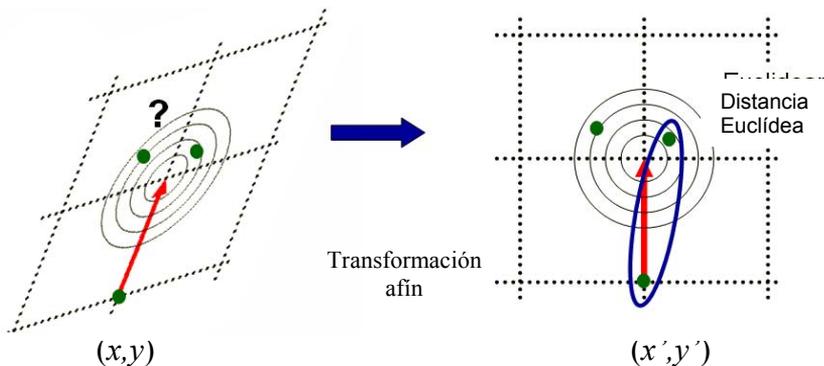


Figura II.1.6.2.2: Transformación afín definida por los vectores de referencia $a(a_x, a_y)$ y $b(b_x, b_y)$ de la figura II.1.6.2.1.

- Definición del campo de desplazamientos a partir de la elección adecuada de las parejas de picos en dos direcciones no colineales y establecimiento del campo de deformación de la red cristalina mediante la derivación de estos desplazamientos.

II.1.7 OBTENCIÓN DEL CAMPO SIMULADO DE DEFORMACIÓN MEDIANTE ANÁLISIS DE ELEMENTOS FINITOS

El análisis mediante elementos finitos fue introducido por Richard Courant en 1943, que utilizó el método de Ritz de análisis numérico para minimizar los cálculos variacionales (Gelfand et al. 2000), con el fin de obtener soluciones aproximadas para sistemas en vibración. Posteriormente este método se formalizó por Turner et al. (1956), pero no fue hasta 1960 cuando se definió el término “elementos finitos” en el estudio del comportamiento de un sistema (Clough et al. 1960). Las aplicaciones actuales del análisis de elementos finitos (en inglés FEA) son muy extensas e incluyen sistemas lineales y no lineales, estáticos o dinámicos, por ejemplo mecánica de sólidos o fluidos, teoría de la elasticidad, transmisión de calor, electromagnetismo, etc. (Cook et al. 1989).

El análisis de elementos finitos es un método matemático utilizado para estudiar el comportamiento de sistemas físicos bien a través de la resolución numérica de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales cuyas variables son el espacio y el tiempo o mediante la expresión de la energía del sistema (Zienkiewicz et al. 1967, Bathe 1982, Segerlind 1984). El principio del método se basa en la reducción de un problema con infinitos grados de libertad en otro con un número finito de variables asociadas a ciertos puntos característicos (nodos). En el caso de un sistema continuo éste se divide en una serie de elementos interconectados por dichos nodos. El comportamiento de cada nodo se resolverá mediante la utilización de muy diferentes tipos de aproximaciones (mínimos cuadrados, método Bubnov-Galerkin, método Rayghley-Ritz, etc.) (Fairweather 1978, Zienkiewicz et al. 2000). Este método se diferencia de otros numéricos en el hecho de utilizar una fórmula integral para encontrar los coeficientes del sistema de ecuaciones en dichos nodos, y por otro lado en que define el comportamiento de todo el sistema a partir de una adecuada función de interpolación entre los nodos. Con todo ello se estudia el comportamiento físico de cada una de las partes estableciendo las ecuaciones del sistema. Junto a ellas se impone una serie de condiciones iniciales y de contorno que definan de una manera aproximada el sistema analizado. Finalmente se consigue la convergencia del sistema a una solución muy aproximada a la real.

En el estudio realizado en la presente memoria de Tesis Doctoral se ha utilizado el método FEA para encontrar el campo de tensión-deformación en los materiales involucrados en las nanoestructuras (Chistiansen et al. 1994, Benabbas et al. 1999, Liu et al. 2002). El modelado físico se basa en que podemos definir la expresión general de movimiento del sistema a partir de la ecuación de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) + \frac{\partial D}{\partial q} + \frac{\partial U}{\partial q} = Q \quad \text{III.1.7.1}$$

donde T es la energía cinética del sistema, D la energía elástica o de deformación, U la función disipación, q son los desplazamientos generalizados y Q las fuerzas generalizadas. Al ser un problema elástico podemos desprestigiar la energía cinética. Además, si asumimos que el amortiguamiento estructural del material es desprestigiable, tampoco es necesario tener en cuenta la función de disipación.

La ley de la cinética relaciona las cargas externas, como pueden ser fuerzas volumétricas $(f_e)_i$, sobre un cuerpo con sus reacciones internas, es decir, esfuerzos σ_{ij} , por medio del axioma de equilibrio:

$$\sigma_{ij,i} + (f_e)_i = 0 \quad \text{III.1.7.2}$$

o también:

$$L^T \sigma + (f_e) = 0 \quad \text{III.1.7.3}$$

donde L^T es la matriz traspuesta del operador Laplaciano L.

En este caso la ley que rige el sistema es una ley elástica; por ello nos valdremos de la relación constitutiva de la ley de Hooke generalizada (Timochenko et al. 1968) para encontrar la deformación que sufre el material sometido a una fuerza externa

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{III.1.7.4}$$

donde se relacionan linealmente los tensores tensión σ_{ij} y deformación ε_{kl} a través del tensor de elasticidad E_{ijkl} .

La deformación que sufre el sistema en cada nodo está relacionada con el desplazamiento sufrido por los mismos y queda representada por la expresión:

$$\varepsilon = L \cdot u \quad \text{III.1.7.5}$$

Finalmente podemos expresar matricialmente la relación entre el desplazamiento para cada uno de los “e” nodos III.1.7.2 mediante:

$$[k]_e \{u\}_e = \{f\}_e \quad \text{III.1.7.6}$$

donde $[k]_e$ es la matriz de rigidez elemental, $\{u\}_e$ los desplazamientos de cada nodo y $\{f\}_e$ el vector de fuerzas elementales. Esta expresión puede escribirse también como una ecuación en derivadas parciales de segundo orden (en notación matricial) para el desplazamiento u_{ij} . Esta ecuación es conocida como ecuación de Lamé-Navier:

$$L^T E L u + f_e = 0 \quad \text{III.1.7.7}$$

En lugar de resolver el problema de contorno de la ecuación III.1.7.8 para cualquier coordenada del rango de definición, el método FEA resuelve la integral para la ecuación diferencial obtenida usando uno de los métodos variacionales, consiguiendo así una solución numérica aproximada. Esta solución es la que da una función de desplazamiento que minimiza la energía total del sistema cuyas componentes quedan expresadas en la expresión III.1.7.1.

La obtención del campo teórico de deformación mediante FEA ha sido realizada en colaboración con el grupo de investigación dirigido por el Dr. Galindo del Departamento de Lenguajes y Sistemas Informáticos de la Universidad de Cádiz. En nuestro caso se ha utilizado la utilidad COMSOL Multiphysics para la generación de los mapas simulados de tensión en las estructuras analizadas.

II.2 EQUIPOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.

Los Microscopios Electrónicos de Transmisión utilizados son:

- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010F, que trabaja a 200 kV, con filamento de emisión de campo. Dispone de un goniómetro de doble giro para las muestras de $\pm 24^\circ$, con entrada lateral y límite de resolución estructural de 1,9 Å. Este microscopio dispone además de diversos módulos físicos, tanto internos como externos, que permiten trabajar en modo transmisión-barrido para recoger conjuntamente imágenes de contraste Z así como espectros de pérdida de energía de electrones EELS y EDX.
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2011, que trabaja a 200 kV, con filamento termoiónico. Este microscopio permite aplicar técnicas de contraste de difracción. Debido a la configuración de la apertura de la lente objetivo, es un microscopio muy adecuado para la obtención de imágenes de HRTEM, especialmente si tienen como fin la obtención de mapas de deformación. Dispone de un goniómetro de doble giro para las muestras de $\pm 45^\circ$, con entrada lateral. Límite de resolución estructural: 2,3 Å.

- Equipo de STEM VG603 de emisión de campo que trabaja a 300 KV, con un tamaño de sonda de 0,6 Å. Especialmente diseñado para microscopía STEM-HAADF de alta resolución ya que tiene instalados un corrector de aberración esférica Nion 001-A (Borisevich et al. 2006) que le proporciona un valor para la misma de $C_s = -40 \mu\text{m}$. Posee además una cámara de filtrado de energía Gatan Enfina para espectroscopia EELS.
- Equipo STEM VG501 de emisión de campo que trabaja a 100 KV, con un tamaño de sonda de 1 Å, muy apropiado para espectroscopía EELS obtenida mediante la cámara de filtrado Gatan Enfina.
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 1200 EX, que opera a 120 kV. Dedicado a contraste de difracción. Goniómetro de doble giro de $\pm 60^\circ$ con entrada lateral.
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 3000F, que trabaja a 300 kV, con un goniómetro de $\pm 22^\circ$ con entrada lateral y límite de resolución de 1,7 Å.
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 4000EX, que trabaja a 400 kV, con entrada lateral y límite de resolución de ~ 1 Å.

La obtención de materiales electrón-transparentes para su observación en los microscopios electrónicos se llevó a cabo mediante adelgazamiento mecánico y posterior bombardeo de iones Ar^+ , utilizando adelgazadores iónicos Duo Mill (enfriando la muestra a la temperatura de nitrógeno líquido) y un adelgazador de precisión PIPS. Una descripción detallada de alguno de los procedimientos de preparación de muestras se ha presentado en (Pacheco 1996).

Todos los equipos de adelgazamiento de muestras electrón-transparentes y los microscopios electrónicos JEOL 1200EX, 2011 y 2010F pertenecen a la División de Microscopía Electrónica del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Los equipos JEOL 3000F y 4000EX pertenecen al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Por último los microscopios VG501 y VG603 están instalados en el centro Oak Ridge National Laboratory (ONRL), Oak Ridge, TN, EEUU.

II.3 REFERENCIAS

- Arslan I., Bleloch A., Stach E. A., Browning N. D., “Atomic and electronic structure of mixed and partial dislocations in GaN”, *Phys. Rev. Lett.* **94**(2) (2005) 025504.
- Barna A., Pécz B., Menyhrad M., “TEM sample preparation by ion milling amorphization”, *Micron* **30**(3) (1999) 267.
- Benabbas T., Androussi Y., Lefebvre A., “Finite-element study of strain fields in vertically aligned InAs islands in GaAs”, *J. Appl. Phys.* **86**(4) (1999) 1945.
- Bethe H., “Zur theorie des durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch materie”, *Ann. Phys.* **5** (1930) 325.
- Bird D. M., King Q. A., “Absorptive form factors for High-Energy Electron Diffraction”, *Acta Cryst. A* **46** (1990) 202.
- Bierwolf F., Hohenstein M., Phillip F., Brandt O., Crook G. E., Ploog K., “Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM”, *Ultramicroscopy* **49**(1-4) (1993) 273.
- Borisevich A. Y., Lupini A. R., Pennycook S. J., “Depth sectioning with the aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope”, *Phys. Sci. Phys.* **103**(9) (2006) 3044.
- Browning N. D., Pennycook S. J., “Atomic-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy in the Scanning Transmission Electron Microscope”, *J. Microsc. Oxford* **180** (1995) 230.
- Browning N. D., Wallis D. J., Nellist P. D., Pennycook S. J., “EELS in the STEM: Determination of materials properties on the atomic scale”, *Micron* **28**(5) (1997) 333.
- Browning N. D., Arslan I., Ito Y., James E. M., Klie R. F., Moeck P., Topuria T., Xin Y., “Application of atomic scale STEM techniques to the study of interfaces and defects in materials”, *J. Electron. Microsc.* **50**(3) (2001) 205.
- Carlino E., Modesti S., Furlanetto D., Piccin M., Rubini S., Franciosi A., “Atomic resolution composition analysis by Scanning Transmission Electron Microscopy High-Angle Annular Dark-Field imaging”, *Appl. Phys. Lett.* **83**(4) (2003) 662.
- Christiansen S., Albrecht M., Strunk H. P., Maier H. J., “Strained state of Ge(Si) islands on Si: Finite element calculations and comparison to convergent beam electron-diffraction measurements”, *Appl. Phys. Lett.* **64**(26) (1994) 3617.
- Cho A. Y., Arthur J. R., “Molecular Beam Epitaxy”, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 157.
- Cliff G., Lorimer G. W., “Quantitative analysis of thin specimens”, *J. Microsc. Oxford* **103** (1975) 203.

- Clough R. W., "The finite element methods in plane stress analysis", *ASGE, J. Struc. Div. Proc. 2nd Conf. Electronic Computation*, (1960) 345.
- Colliex C., "Advances in optical and electron microscopy", Ed. Cosslett & Barer, Academic Press, London 1984.
- Colliex C., "An illustrated review of various factors governing the high spatial resolution capabilities in EELS microanalysis", *Ultramicroscopy* **18**(1-4) (1985) 131.
- Cook R., Malkus D., Plesha M., "Concepts and Applications of the Finite Elements Method", Ed. Wiley, New York (1989).
- Cowley J. M., Moodie A.F., "The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach", *Acta Cryst.* **10**(10) (1957) 609.
- Cowley J. M., Moodie A.F., "The scattering of electrons by atoms and crystals. II. The effects of finite source size", *Acta Cryst.* **12**(5) (1959) 353.
- Cowley J. M., "Electron Diffraction Techniques", Oxford University Press, New York 1992.
- Courant R., "Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibration", *Bull. Amer. Maths. Soc.* **49** (1943) 1.
- Crewe A. V., Wall J., Welter L. M., "A High-Resolution Scanning Transmission Electron microscope", *J. Appl. Phys.* **39**(13) (1968) 5861.
- Disko M. M., Ahn C. C., Fultz B., "Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy in materials science", Ed. TMS, Warrendale, Pennsylvania 1992.
- Donald A. M., Craven A. J., "A study of grain boundary segregation in Cu-Bi alloys using STEM", *Philos. Mag. A* **39**(1) (1979) 1.
- Egerton R.F., "Formulas for light-element microanalysis by Electron Energy-Loss Spectrometry", *Ultramicroscopy* **3**(2) (1978) 243.
- Egerton R. F., Cheng S. C., "Measurement of local simple thickness by Electron Energy-Loss Spectroscopy", *Ultramicroscopy* **21** (1987) 231.
- Egerton R.F., "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the electron microscope", 2^a ed. Plenum Press, New York 1996.
- Fairweather G., "Finite Element Galerkin Methods for Differential Equations", Lecture Notes in Pure and Applied Mathematics, New York, 1978.
- Farrow R. F., "Molecular Beam Epitaxy: applications to key materials", William Andrew Publishing/Noyes Publications New Jersey, 1995.
- Fink J., "Recent development in electron microscopy", *Advances in Electronics and Electron Physics*, **75** (1989) 121.
- Floro J. A., Lucadamo G. A., Chason E., Freund L. B., Sinclair M., Twisten R. D., Hwang R. Q., "SiGe island shape transitions induced by elastic repulsion", *Phys. Rev. Lett.* **80**(21) (1998) 4717.

- Galindo P. L., Yáñez A., Pizarro J., Guerrero E, Ben T., Molina S. I., “Strain mapping from HRTEM images”. *Springer Proc in Phys* **107** (2005) 191.
- Gelfand I.M., Fomin S.V., “*Calculus of variations*”, Dover Publications Inc., New York 2000.
- Goldstein J., Costley J., Lorimer G., Reed S., “Quantitative X-Ray analysis in the electron microscope”, *10th Annu. Scanning Electron Microscopy Symp.* Chicago (1997).
- Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin, P., Lifshin E., Sawyer L.C., Michael J.R., “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis*“, Ed. Kluwer Academic/Plenum Press, New York 2003.
- Gunther K. G., “Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V verbindungen”, *Z. Naturforsch A.* **13**(12) (1958) 1081.
- Hall C. R., Hirsch P. B., “Effect of thermal diffuse scattering on propagation of high energy electrons through crystals”, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **286**(1405) (1965) 158.
- Herman M. A, Ditter H., “*Molecular Beam Epitaxy, fundamentals and current status*“, Ed. Springer, Jena 1996.
- Hýtch M. J., Snoeck E., Kilaas R., “Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs”, *Ultramicroscopy* **74**(3) (1998) 131.
- Hýtch M. J., Plamann T., “Imaging conditions for reliable measurement of displacement and strain in high-resolution electron microscopy”, *Ultramicroscopy* **87**(4) (2001) 199.
- Ishizuka K., “A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method”, *Ultramicroscopy* **90**(2-3) (2002) 71.
- Ibach H., “The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures”, *Surf. Sci. Rep.* **29**(5-6) (1997) 195.
- James E. M., Browning N. D., Nicholls A. W., Kawasaki M., Xin Y., Stemmer S., “Demonstration of atomic resolution Z-contrast imaging by a JEOL JEM-2010F scanning transmission electron microscope”, *J. Electron. Microsc.* **47**(6) (1998) 561.
- Johnson D. W., “A Fourier series method for numerical Kramers-Kronig analysis”, *J. Phys.* **8**(4) (1975) 490.
- Kirkland E.J., Loane R.F, Silcox J., “Simulation of Annular Dark Field STEM images using a modified multislice method”, *Ultramicroscopy* **23**(1) (1987) 77.
- Koch R., “The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films”, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**(45) (1994) 9519.
- Kret S., Benabbas T., Delamarre C., Androussi Y., Dubon A., Laval J. Y., Lefebvre A., “High resolution electron microscope analysis of lattice distortions

- and In segregation in highly strained $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ coherent islands grown on $\text{GaAs}(001)$ ”, *J. Appl. Phys.* **86**(4) (1999) 1988.
- Kret S., Ruterana P., Rosenauer A., Gerthsen D., “Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy”, *Phys. Stat. Sol.* **227**(1) (2001) 247.
 - Kret S., Ruterana P., Delamarre C., Benabas T., Dluzewski P., “Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices”, P. Ruterana, M. Albrecht, I. Neugebauer. Edt. Willey Vch (2003), pag. 439-488.
 - Krivanek O. L., Dellby N., Spence A. J., Camps R. A., Brown L. M., “Aberration correction in the STEM”, *Proc. EMAG 97*, Cambridge (1997) 35.
 - Lagally M. G., Savage D. E., Tringides H. G., “Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces”, Ed. P. K. Larsen and P. J. Dobson, Plenum, New York 1988.
 - Liu G. R., Jerry S. S. Q., “A finite element study of the stress and strain fields of InAs quantum dots embedded in GaAs ”, *Semicond. Sci. Technol.* **17**(6) (2002) 630.
 - Metherell A. J. F., “Electron Microscopy in Material Science”, *Third course of the International School of Electron Microscopy*, Ettore Majorana (1973).
 - Möbus G., Wagner T., “Direct versus iterative structure retrieval for a Cu/Ti misfit dislocation: a comparison of various 1 angström HREM technologies”, *J. Microsc.* **194** (1999) 124.
 - Muller D. A., Grazul J., “Optimizing the environment for sub-0.2 nm Scanning Transmission Electron Microscopy”, *J. Electron Microsc.* **50**(3) (2001) 219.
 - Nellist P. D., Pennycook S. J., “The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging”, *Advances in imaging and electron physics*, Ed. Academic Press **113** (2000) 147.
 - Pacheco F. J., “Influencia del desajuste reticular sobre el estado de relajación en heteroepitaxias semiconductoras”, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz (1996).
 - Pennycook S. J., McMullan D., “A new high-angle annular detector for STEM”, *Ultramicroscopy* **11**(4) (1983) 315.
 - Pennycook S. J., Berger S. D., Culbertson R. J., “Elemental mapping with elastically scattered electrons”, *J. Microscopy* **144** (1986) 229.
 - Pennycook S. J., Boatner L. A., “Chemical sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope”, *Nature* **336**(6199) (1988) 565.
 - Pennycook S. J., Jesson. D. E., “High-resolution incoherent imaging of crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **64**(8) (1990) 938.
 - Reimer L., “Transmission Electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis”, Ed. Springer-Verlag, Berlin 1984.
 - Reimer L., “Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy”, Ed. Springer, Berlín 1995.

- Ritchie R. H., "Plasma losses by fast electron in thin films", *Phys. Rev.* **1**(5) (1957) 874.
- Robertson M. D., Currie J. E., Corbett J. M., Webb J. B., "Determination of elastic strains in epitaxial layers by HREM", *Ultramicroscopy* **58**(2) (1995) 175.
- Rosenauer A., Kaiser S., Reisinger T., Zweck J., Gebhardt W., Gerthsen D., "Digital analysis of High-Resolution Transmission Electron microscopy lattice images", *Optik* **102**(2) (1996) 63.
- Russ J. C., "*The Image Processing Handbook*", CRC Press, North Carolina 1995.
- Schell-Soroki A.J., Tromp R.M., "Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial films", *Phys. Rev. Lett.* **64**(9) (1990) 1039.
- Segerlind L. J., "*Applied finite element analysis*". John Wiley and Sons, inc, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1984).
- Seitz H., Ahlborn K., Seibt M., Schroter W., "Sensitivity limits of strain mapping procedures using High-Resolution Electron Microscopy", *J. Microscopy* **190** (1998) 184.
- Stadelmann P. A., "EMS A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science", *Ultramicroscopy* **21**(2) (1987) 131.
- Thomas P. J., "*Energy-Filtered Imaging in the Transmission Electron Microscope: novel techniques and applications*", Tesis doctoral, University of Cambridge 2002.
- Timoshenko S., Goodier J., "*Teoría de la Elasticidad*", Ed. Urmo, Bilbao, España 1968.
- Turner M. J., Clough R. W., Martin H. C., Topp L. J., "Stillness and deflection analysis of complex structures". *J. Aeronaut Sci.* **23**(9) (1956) 805.
- Verbeeck J., "Electron Energy Loss Spectroscopy of nanoscale materials", Tesis doctoral, University of Antwerpe 2002.
- Verbeeck J., Van Aert S., "Model based quantification of EELS spectra", *Ultramicroscopy* **101**(2-4) (2004) 207.
- Vogt P., Frisch A. M., Hannappel T., Visbeck S., Willing F., Jung C., Follath R., Braun W., Richter W., Esser N., "Atomic structure and composition of the P-rich InP(001) Surfaces," *Appl. Surf. Sci.* **166**(1-4) (2000) 190.
- Walther C., y Humphreys C. J., "A quantitative study of compositional profiles of chemical vapour deposited strained silicon-germanium / silicon layers by Transmission Electron Microscopy", *J. Cryst. Growth* **197**(1-2) (1999) 113.
- Walther T., Cullis A. G., Norris D. J., Hopkinson M., "Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs", *Phys. Rev. Lett.* **86**(11) (2001) 2381.
- Wang Z. L., "*Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging*", Plenum Press, New York, 1995.

- Watanabe M., Horita Z., Nemoto M., “Absorption correction and thickness determination using the ζ factor in quantitative X-ray microanalysis”, *Ultramicroscopy* **65** (3-4) (1996) 187.
- Watanabe F., Yamazaki T., Kikuchi Y., Kotaka Y., Kawasaki M., Hashimoto I., Shiojiri M., “Atomic-resolution incoherent High-Angle Annular Dark Field STEM images of Si(011)”, *Phys. Rev. B* **63**(8) (2001) 085316.
- Watanabe K., Kotaka Y., Nakanishi N., Yamazaki T., Hashimoto I., Shiojiri M., “Deconvolution processing of HAADF-STEM images”, *Ultramicroscopy* **92**(3-4) (2002) 191.
- Williams D. B., Barry Carter C., “*Transmission Electron Microscopy: basis*”, Ed. Plenum Pub. Corp., New York 1996.
- Zienkiewicz O. C., Cheung Y. K., “*The finite element method in structural and continuum mechanics*”, Ed. McGraw Hill, London, 1967.
- Zienkiewicz O. C.; Taylor R. L., “*The Finite Element Method Set*”, Vol. 1) The Basis, 2) Solid Mechanics, 3) Fluid Dynamics, 5ª edición, Butterworth-Heinemann, Oxford 2000.

CAPÍTULO III:

HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001)

III.1	INTRODUCCIÓN.....	91
III.2	ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE HILOS CUÁNTICOS.....	93
	III.2.1 Descripción de las muestras.	93
	III.2.2 Influencia de la temperatura durante el crecimiento de la capa de InP	95
	III.2.2.1 Caracterización estructural mediante CTEM.....	95
	III.2.2.2 Morfología y distribución de composiciones obtenidas mediante STEM-HAADF, EELS y EDX.....	97
	III.2.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos.....	105
	III.2.2.4 Medida de fotoluminiscencia para capas simples	105
	III.2.2.5 Análisis de los procesos de intercambio As/P según la temperatura de crecimiento de las capas de InP.....	108
III.3	ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE HILOS CUÁNTICOS.	108
	III.3.1 Descripción de las muestras.	111
	III.3.2 Influencia del espesor de la capa espaciadora de InP.	112
	III.3.2.1 Formación tridimensional de los hilos: resultados de RHEED y de tensión in situ.	112
	III.3.2.2 Caracterización mediante CTEM de la morfología y el ordenamiento vertical	112
	III.3.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos.....	122
	III.3.2.4 Simulación del campo de tensiones mediante FEA.....	127
	III.3.2.5 Distribución de composiciones obtenida mediante STEM-HAADF.....	134
	III.3.3 Influencia de la deposición de InAs.	137
	III.3.3.1 Caracterización estructural mediante CTEM.....	139
	III.3.3.2 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos.....	142
	III.3.4 Influencia de la temperatura de crecimiento de la capa de InP sobre el campo de tensiones.....	144
	III.3.4.1 Caracterización mediante TEM.....	144
	III.3.5. Fotoluminiscencia de capas de hilos apilados.....	146
III.4	REFERENCIAS.....	151

III.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los láseres semiconductores para el campo de las telecomunicaciones ha sufrido un gran cambio a partir de la generación de diodos con zonas activas compuestas de motivos denominados de baja dimensión (véase apartado I.2.1). Estos motivos aprovechan el efecto de los fenómenos cuánticos en los niveles energéticos de los portadores de carga dentro de la estructura consiguiéndose un aumento de la eficiencia de la emisión luminiscente.

Dentro de los objetos de baja dimensión cabe destacar las estructuras auto-ensambladas o auto-ordenadas (véase apartado I.3), las cuales se denominan así porque se forman espontáneamente dentro de la cámara de crecimiento como resultado de la minimización de la energía total del sistema. El diseño y la caracterización de estas estructuras así como su proceso de formación ha sido el centro de atención de numerosos trabajos en el campo de los diodos semiconductores. Aunque los puntos cuánticos son los elementos más analizados para su utilización en dispositivos emisores (Henini et al. 2005, Heinrichsdorff et al. 2000, Grundmann 1999), otras estructuras como por ejemplo los hilos cuánticos están centrando la atención de los investigadores en los últimos años.

Al igual que ocurre con otras nanoestructuras, en la carrera por optimizar los dispositivos optoelectrónicos, se ha analizado también la posibilidad de amplificar la señal luminiscente aumentando la densidad de los nano-motivos. Con ello se incrementa la densidad de estados y también las posibles transiciones energéticas (Wang et al. 1998). Este proceso está limitado físicamente en la superficie, ya que un aumento de objetos en la superficie lleva irremediablemente al colapso entre ellos, por lo que es necesario recurrir además a la estrategia de apilar capas de hilos separándolas por un material barrera de determinado espesor (Zhukov et al. 1999). Esta necesidad es aún mayor en el caso de los hilos ya que presentan una densidad superficial alta.

Varios autores han investigado algunos de los factores que pueden influir en la deposición de estas formaciones apiladas. Un ejemplo de ello lo tenemos en la composición de la capa espaciadora (Brault et al. 2000, Wu et al. 2000), el campo de tensión que se generan en los hilos (Wang et al. 2001), o la dirección del sustrato (Li et al. 1999, Wu et al. 2002, Bierwagen et al. 2005).

El interés por estas estructuras ha llevado a numerosos investigadores a caracterizar estas propiedades mediante técnicas de medida *in situ* de la variación de la tensión (González et al. 2004), fotoluminiscencia (Li et al. 1999, Alén et al. 2001), RHEED (Gutiérrez et al. 2001), Difracción Anómala en Incidencia Rasante (Grazing Incidence Diffraction Anomalous Fine Structure GIDAFS)

(Grenier et al. 2002), medidas de transporte (Walther et al. 2000), mediante Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy AFM) (Brault et al. 2000, Li et al. 1999) y microscopía electrónica (Brault et al. 2000, Wu et al. 2000, Wang et al. 2005).

Todos estos trabajos han sentado las bases para el diseño y fabricación de estas estructuras, sin embargo todavía hay factores que requieren un análisis más exhaustivo. Hasta la fecha se han realizado muy pocos trabajos para cuantificar el campo de tensiones y la distribución de composiciones de hilos cuánticos a escala nanométrica y ello es necesario para entender el crecimiento y comportamiento de los mismos.

En el presente capítulo se realiza el estudio de hilos cuánticos de InAs crecidos mediante MBE sobre sustratos de InP (001) en el Instituto de Microelectrónica de Madrid bajo la dirección de las doctoras Luisa González y Yolanda González. Dicho estudio se divide principalmente en dos bloques que han quedado reflejados en los apartados III.2 y III.3. El primero está dedicado al análisis de una capa simple de hilos de InAs enterrada bajo InP que actúa como barrera de confinamiento. En dicho apartado se muestra el efecto de la temperatura de crecimiento de las capas de InP sobre la morfología, la distribución superficial de los hilos dentro de una capa, el campo de tensiones generado por los mismos y sobre la distribución de composiciones.

En el segundo apartado se extiende el análisis del comportamiento de los hilos a estructuras de capas apiladas, es decir, estructuras donde se ha repetido un número determinado de veces el proceso de crecer una capa de hilos y cubrirlos por una capa de InP. En este caso, además de analizar el efecto de la temperatura, se estudian otros elementos claves como son el espesor de la capa separadora de InP o la cantidad de InAs depositado para crecer los hilos. Con la investigación de estas características se pretenden definir las condiciones óptimas para generar estructuras apiladas con una adecuada distribución morfológica y de composiciones.

Para el análisis de los hilos se utilizan técnicas de haces de electrones tales como CTEM, HRTEM, STEM-HAADF, EDX o EELS, las cuales permiten conocer la morfología o distribución de los hilos, el campo de deformación de la red cristalina como consecuencia del crecimiento epitaxial o la distribución de composiciones en los hilos. Con las imágenes CTEM podemos examinar la morfología y la distribución de los hilos en la estructura. Las metodologías de interpretación de las imágenes HRTEM como los *métodos de búsqueda de máximos* construyen mapas de la distribución del campo de deformaciones en la estructura. Por otro lado, el análisis de deformaciones y tensiones mediante elementos finitos

(Finite Element Analysis FEA) es una potente herramienta para conocer la transmisión del campo de deformaciones y además puede usarse para complementar la información extraída con los métodos de interpretación de imágenes HRTEM para cuantificar la distribución de composiciones. En nuestro caso se define la composición en los hilos mediante la interpretación de las imágenes HAADF-STEM y técnicas de espectroscopía analítica como EDX o EELS. Estos estudios se realizaron conjuntamente con los experimentos realizados mediante RHEED, medidas in situ de la tensión acumulada y fotoluminiscencia en el Instituto de Microelectrónica de Madrid.

III.2 ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE HILOS CUÁNTICOS

Durante el crecimiento de hilos de InAs/InP(001) mediante MBE, la formación de los mismos está regido por el intercambio de los elementos del grupo V. Condiciones de crecimiento como la temperatura, la velocidad de la deposición de los materiales o la tensión asociada al desajuste reticular controlan los procesos de intercambio entre el arsénico y el fósforo (Hollinger et al. 1990, Sobiesierski et al. 1997, Yang et al. 1996, Fuster et al. 2004b, Kobayashi et al. 1992). El control de los parámetros involucrados en el intercambio As/P durante el crecimiento permitirá formar estructuras $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ con diferentes tamaños y composiciones.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del estudio de alguno de estos parámetros de crecimiento. Como ya indicamos anteriormente consideramos primero una capa simple de hilos cuánticos. Mediante diferentes técnicas de haces de electrones (CTEM, HRTEM, STEM-HAADF, EDX, EELS) y medidas in situ de la tensión acumulada se realiza una completa caracterización estructural, morfológica y química. Se examinan dos muestras con una capa simple de hilos, las cuales se han crecido en condiciones similares, pero que se diferencian en la temperatura del sustrato durante la fase de crecimiento de la capa de InP. Todo ello ha permitido comprender el proceso de intercambio As/P en la intercara InAs/InP durante el proceso de recubrimiento de los hilos

III.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

En las muestras que estudiamos a continuación se creció, a lo largo de la dirección [001] y a una temperatura $T_s = 515$ °C, una capa adaptadora de InP sobre un sustrato del mismo material. Estas condiciones permitieron asegurar la formación de una superficie plana previa al crecimiento de los hilos que favorece la formación de los mismos (González et al. 2000b). A continuación la capa de hilos se formó a partir de 1,7 MCs de InAs. Sobre los hilos, y como último paso,

se creció una capa de InP (véase figura III.2.1.1), la cual actúa como segunda barrera de confinamiento para realizar análisis de fotoluminiscencia.

El espesor de dicha capa de cubrimiento es 20 nm. La temperatura del sustrato a la cual se introdujo el InAs en la cámara fue 515 °C, mientras que el InP de recubrimiento se introdujo a 380 °C (muestra CST_A) ó 515 °C (muestra CST_B). La capa de InAs se depositó a una velocidad de 0.1 MCs. De este modo se produjo la formación inmediata de los hilos sin necesidad de procesos de recocido. En nuestro caso la cantidad de InAs depositada corresponde con el *espesor crítico* θ_c . El espesor crítico define el número de monocapas de material depositado donde el crecimiento de una superficie 2D pasa a ser el de una superficie no plana como consecuencia de la relajación de la energía elástica, la cual se ha visto incrementada por el desajuste reticular entre los parámetros de los dos materiales involucrados en el crecimiento (3,2%). En otras palabras, está asociado al momento en el que el crecimiento cambia de régimen bidimensional (2D) a tridimensional (3D). Esta transición queda establecida por la evolución de los diagramas de difracción RHEED.

Llegado este punto debemos aclarar que los hilos analizados en la presente Memoria de Tesis crecen depositándose a lo largo de la superficie, como se muestra en la figura III.2.1.1 y no perpendicularmente a ella. Como ya se menciona en el apartado I.6., ejemplos de este último tipo de hilos los podemos encontrar en los trabajos de otros autores que crecen nanohilos verticales (Mikkelsen et al. 2005, Zhi et al. 2004).

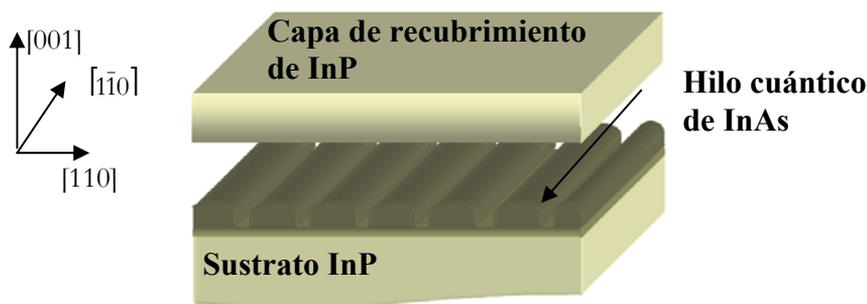


Figura III.2.1.1: Esquema de la distribución de capas en las muestras con una capa simple (muestras CST) de hilos.

III.2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DURANTE EL CRECIMIENTO DE LA CAPA DE InP

Vamos a centrarnos ahora en el estudio del efecto que tiene la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la capa de InP de cubrimiento sobre la morfología y distribución de composición de los hilos. Mostraremos en primer lugar los resultados obtenidos mediante CTEM para examinar la morfología y distribución de los hilos en la capa, y a continuación mostraremos los resultados obtenidos mediante STEM-HAADF para llevar a cabo una mejor caracterización de la morfología. Además analizaremos conjuntamente las imágenes obtenidas mediante esta última técnica con medidas directas de composición a través de EDX o EELS. Por último se presentarán los mapas de la deformación del parámetro reticular, determinados a través de los métodos de búsqueda de máximos de intensidad en las imágenes HRTEM. Todos estos resultados analizados, conjuntamente con los espectros de fotoluminiscencia y las medidas *in situ* de la variación de la tensión realizados en el IMM de Madrid, nos han permitido analizar los procesos de intercambio As/P en las intercaras de los hilos para estas muestras.

III.2.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE CTEM

Como ya comentamos en el apartado previo vamos a presentar los resultados obtenidos mediante CTEM en la serie CST. Con el fin de definir la morfología de los hilos, se emplearon condiciones de trabajo que permiten maximizar el contraste químico entre el InAs y el InP en las imágenes TEM. Esto se logra recogiendo las imágenes bajo condiciones de campo oscuro con la reflexión 002 fuertemente excitada (g_{002DF}). En último lugar se recogieron imágenes de la sección transversal de las muestras en el eje de zona $[1\bar{1}0]$ con el fin de analizar el grado de ordenamiento de los hilos y medir las dimensiones de los mismos. Por otro lado, para obtener información cualitativa del estado de tensión en la estructura como consecuencia del crecimiento epitaxial de dos materiales desajustados reticularmente se obtuvieron imágenes excitando la reflexión g_{220} en campo brillante (g_{220BF}).

Como ya mostraremos en apartados posteriores (apartado III.3.2.2 y III.3.3.2), donde se analizan muestras con una capa de hilos en la superficie, éstos crecen a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ con una longitud mayor a 500 nm y se distribuyen en la superficie ordenándose a lo largo de la dirección $[110]$.

El análisis de las imágenes CTEM de la muestra CST_A (a), donde la capa de InP se ha depositado a 380 °C, y de la muestra CST_B (b), en la que el InP se ha

depositado a 515 °C (véase figura III.2.2.1.1), revelan que los hilos de ambas muestras se distribuyen lateralmente dentro de la capa de una manera muy compacta y homogénea. La separación entre los mismos está entre 20 y 30 nm. A primera vista el incremento de la temperatura durante la deposición de la capa de cubrimiento entre 380 °C (muestra CST_A) y 515 °C (muestra CST_B) provoca una disminución del tamaño de los hilos. A partir de imágenes en eje de zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ se ha medido la altura y base de los mismos. Concretamente en el caso de la muestra CST_A podemos medir que la altura de éstos ronda los 3 nm y la longitud de la base los 13 nm. En el caso de la muestra CST_B, la longitud de la base no sufre gran variación (~10 nm), pero la altura pasa a ser alrededor de 1,5 nm.

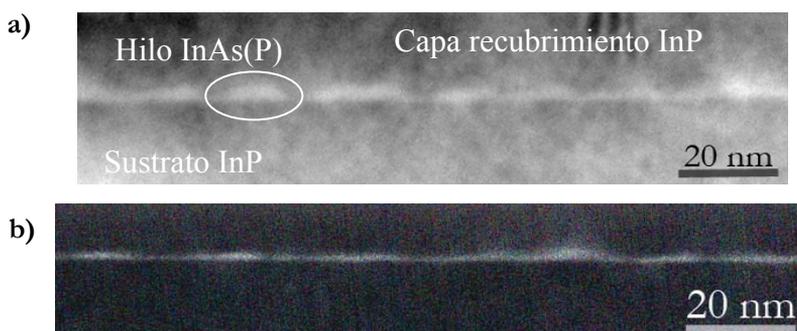


Figura III.2.2.1.1: Imágenes CTEM g002DF de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de una capa simple de hilos cuánticos de la muestra CST_A ($T_s = 380$ °C) (a) y la muestra CST_B ($T_s = 515$ °C) (b).

Como siguiente paso en el análisis de las capas simples de hilos cuánticos estudiamos la existencia de dislocaciones en la estructura. En la figura III.2.2.1.2 se muestra una imagen g220BF de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de los hilos. En ella pueden apreciarse unos contrastes oscuros distanciados algo más de 20 nm. Dichos contrastes se deben al estado de tensión del cristal en la zona alrededor de los hilos. En ningún caso aparecen los contrastes característicos asociados a dislocaciones, por lo que puede afirmarse que durante la deposición de las monocapas de InAs sobre el sustrato de InP se produce únicamente relajación elástica (y no plástica) de la estructura. Siguiendo además los pasos mostrados en la referencia de Pierrot et al. (1999) para muestras de hilos de InGaAs/InAlAs/InP estudiamos la existencia de dislocaciones a partir de imágenes PVTEM. Para ello excitamos la reflexión 220BF y levemente la reflexión g400. Nuevamente se comprueba la inexistencia de dichas dislocaciones.

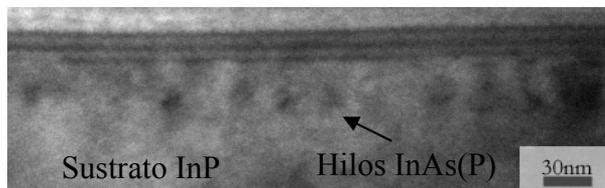


Figura III.2.2.1.2: Imagen CTEM g220BF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ de una capa simple de hilos cuánticos de la muestra CST_A ($T_S = 380$ °C).

III.2.2.2 MORFOLOGÍA Y DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIONES OBTENIDAS MEDIANTE STEM-HAADF, EELS Y EDX

A continuación vamos a exponer los resultados obtenidos para esta misma serie de muestras mediante las técnicas de HAADF-STEM, EELS y EDX.

Antes de seguir adelante vamos a aclarar ciertos aspectos asociados a las técnicas utilizadas. En primer lugar las imágenes HAADF van a aportar información sobre la distribución de As en estas estructuras, distribución que va a ser confirmada a través de medidas químicas directas de espectros EDX y EELS. La interpretación de las imágenes de HAADF se realiza teniendo en cuenta el hecho de que la onda de salida de la muestra es el resultado de la convolución de la función asociada a la sonda, es decir, al haz incidente sobre la muestra, con la función del potencial proyectado del cristal (Ishizuka et al. 2002, Nellist et al. 2000, Kopt et al. 1981).

El diámetro del detector anular de campo oscuro es un factor muy importante a la hora de cuantificar la información contenida en imágenes de HAADF. Este detector recoge los electrones dispersados a muy diversos ángulos por las columnas del material. Sólo para ciertos valores del ángulo de colección tendremos la certeza de que estamos utilizando la técnica HAADF-STEM en contraste Z (véase apartado II.1.6.3), es decir, de forma que la intensidad recogida en las imágenes está relacionada de una forma directa con los números atómicos de los componentes de la aleación, despreciándose su dependencia con las deformaciones del material. En nuestro caso las imágenes HAADF de alta resolución obtenidas en los microscopios VG-HB603 y VG-HB501 se formaron a partir de electrones dispersados a ángulos entre 50 y 200 mrad, mientras que las recogidas a través del detector JEOL EM-24130 instalado en el microscopio JEOL 2010F utilizado corresponden a un ángulo de dispersión entre 70 y 200 mrad. En las imágenes que observamos más adelante la intensidad de cada píxel está relacionada con la suma de los electrones dispersados en cada punto del material. La definición total de la imagen se realiza a medida que un haz de electrones barre la muestra.

Los espectros EDX son el resultado de la colimación de rayos X retrodispersados desde la muestra analizada, mientras que los espectros EELS son el resultado de recoger electrones dispersados inelásticamente al atravesar la muestra. El proceso de interpretación de los espectros EELS es un proceso mucho más complicado que para EDX, pero en muchos casos más fiable, por lo que para nuestro análisis de los hilos cuánticos nos hemos valido conjuntamente de ambas técnicas. Por otro lado en EELS los efectos de fluorescencia no suponen un problema (Collett et al. 1983) y se obtiene una mayor resolución espacial.

En cada caso hemos trabajado en condiciones diferentes. Por ejemplo, a la hora de recoger espectros EDX debemos evitar el efecto conocido como “channeling” (Lyman et al. 2000). Este efecto, ya mencionado en el apartado II, consiste en que cuando observamos un cristal orientado en eje de zona, los electrones del haz incidente viajan preferentemente a través de caminos que involucren potenciales de menor energía. Ello provocará dispersiones de los electrones a lo largo de caminos preferentes del haz. Si no tenemos en cuenta ese efecto, estaremos interpretando erróneamente la información obtenida en los experimentos. Ello es el caso de los espectros EDX o las imágenes EFTEM (Moore et al. 2002). Por ello, durante la realización de estos experimentos, es aconsejable inclinar el cristal algunos grados alejándonos del eje de zona. Contrariamente, muchos autores defienden la mejora de la resolución espacial de las imágenes HAADF (Liu 2005) y de los espectros EELS (Browning et al 1997) aprovechando dicho efecto.

De cualquier manera los espectros EELS obtenidos durante la realización de la presente Tesis, han tenido únicamente como fin conocer la distribución de composiciones de nuestra estructura y no caracterizar transiciones electrónicas dentro del material, por lo que estos espectros EELS se han obtenido mientras se analizaba el cristal orientado en eje de zona, para así mejorar la interpretación de las imágenes HAADF (Liu et al. 1998).

En la figura III.2.2.2.1 se muestran las imágenes obtenidas por contraste Z para las muestras CST_A y CST_B . Las zonas más intensas están asociadas a mayor composición de As. En ellas se ha comprobado la disminución de la altura de los hilos cuando aumenta la temperatura de crecimiento de la capa de InP desde un valor de $(3,2 \pm 0,6)$ nm hasta $(1,7 \pm 0,6)$ nm.

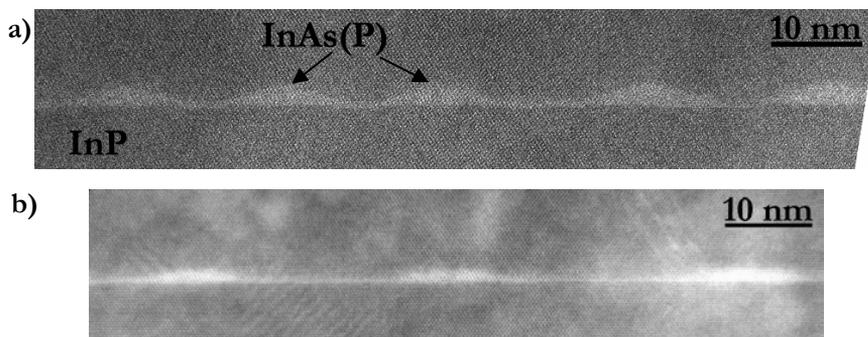


Figura III.2.2.2.1: Imágenes HAADF-STEM de bajo aumento de las muestras CST_A (a) y CST_B (b).

Concentrémonos ahora en la muestra crecida a baja temperatura CTS_A para estudiar su morfología y distribución de composiciones. En la figura III.2.2.2.2 se muestra un conjunto de imágenes HAADF-STEM para un grupo seleccionado de hilos. En ellas podemos observar una serie de máximos asociados a las columnas del cristal, ya que en este caso tenemos resolución de columna atómica. La intensidad de las columnas tiene relación directa con el número atómico promedio de la zona barrida por el haz de electrones. En el caso de los hilos $Z(\text{In}) = 49$, $Z(\text{As}) = 33$ y $Z(\text{P}) = 19$, por lo que veremos con mayor intensidad las columnas atómicas de In repartidas por toda la muestra, una zona central con las proyecciones promedio de As y muy difícilmente las de P. Si por ejemplo trazamos un perfil de intensidades a lo largo del hilo podemos observar como se definen las intensidades asociadas a cada columna (véanse las figuras III.2.2.2.2.a y III.2.2.2.3). Este perfil denota una mayor intensidad en las columnas situadas cerca del centro del hilo. Esta intensidad decae a medida que nos alejamos del mismo. De ello se deduce una mayor concentración de As en la zona central, la cual por lo tanto disminuye en las zonas más externas del hilo.

Por otro lado se ha delimitado en la figura III.2.2.2.2, mediante líneas punteadas, el contorno aproximado de los hilos en la intercara con InP. Esta intercara se ha definido como la última columna de In donde se pudieran observar claramente la columna de As (véase figura III.2.2.2.2.a). Del análisis de este contorno se desprende que en la mayoría de los casos los hilos presentan una morfología que podría simplificarse mediante un prisma de base triangular, donde los lados del hilo mantienen un ángulo de aproximadamente 20° con el plano (001). Este ángulo está asociado con facetas $\{114\}$, lo cual indica un transporte preferente de los átomos de In enlazados a As para formar estos planos. Este resultado coincide con otros casos encontrados en la bibliografía (Gutiérrez et al. 2005, Wang et al. 2005). Esta definición de facetas no impide que en algunos casos los hilos tengan una morfología similar a un cono truncado, con lomas (001), más

que a un triángulo (véase figura III.2.2.2.b) (Wang et al. 2005). Esta morfología suele aparecer como estado intermedio en la formación de elementos con facetas $\{114\}$. Ello indica que en ese estado los hilos ya están facetados, con un perfil de potencial químico (Barabási et al. 1997) que provoca un rápido movimiento de átomos desde las esquinas de la loma hacia el centro (Gutiérrez et al. 2002).

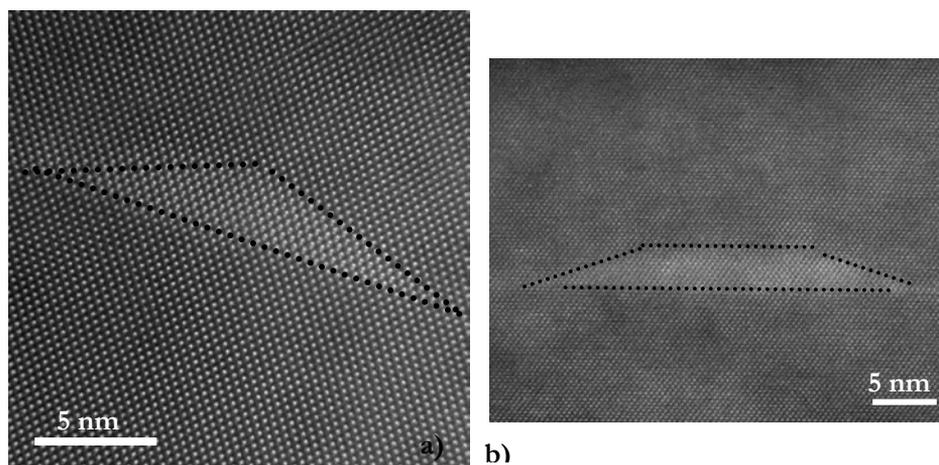


Figura III.2.2.2.2: Imágenes HAADF-STEM de alta resolución para los hilos de muestra CTS_A. Las líneas punteadas delimitan los planos de facetación. a) y b) corresponden a diferentes hilos de la misma muestra.

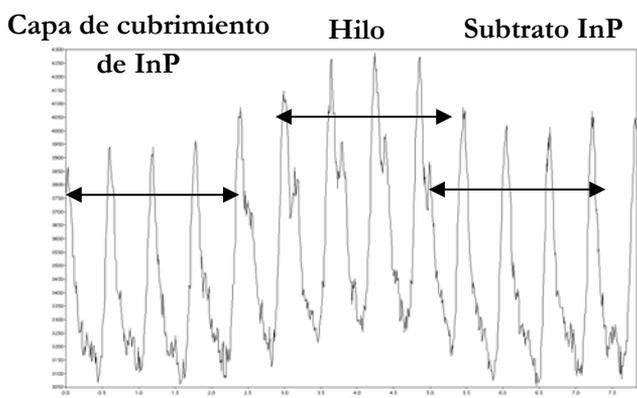


Figura III.2.2.2.3: Perfil de intensidad trazado sobre el centro del hilo en la imagen izquierda de la figura III.2.2.2.2. En la zona correspondiente al hilo podemos observar los máximos asociados a las columnas que contienen As.

En algunos casos se ha podido observar la existencia de escalones en la base de los hilos. Este hecho podría confirmar la suposición de que los hilos de una

primera capa se forman preferentemente sobre fallos o escalones en el plano de crecimiento.

Para cuantificar la distribución de composiciones en los hilos de la muestra CST_A se ha realizado un mapa elemental de espectros EELS (Colliex et al. 1994, Jeanguillaume et al 1989), los cuales han sido recogidos a través de una cámara GIF con ángulo de apertura de $\beta=12$ mrad asociada a un microscopio VG HB501 con voltaje 100 KV. El rango de energía elegido barre hasta 400 meV. Los espectros fueron adquiridos en una zona que incluye un hilo (véase figura III.2.2.2.4.a)). Con estos espectros se construye una imagen donde cada píxel tiene asociado un espectro EELS. El procedimiento general seguido para la obtención de cada espectro consiste en obtener una señal a la cual se le resta el fondo del espectro, se integra la señal sustraída en el rango de energías entre aproximadamente 130 y 140 eV, justo antes del pico de fósforo asociado a la transición $L_{2,3}$ (132 eV), y por último se normaliza la señal respecto a la señal de fondo. Con todo ello se obtiene un mapa asociado a la composición de P como el que vemos en la imagen de la figura III.2.2.2.4.b.

En cada píxel de esta imagen pueden extraerse espectros EELS puntuales de las distintas zonas de material. Concretamente en la gráfica se muestran dos espectros obtenidos a partir de la suma de la señal integrada proveniente de nueve píxeles de dos zonas en la imagen. La curva de color rojo corresponde al espectro EELS (en la zona de pérdidas de energía asociadas al P) en el centro del hilo y la curva negra en una zona de sustrato. Como puede apreciarse existe un desplazamiento entre las dos señales (propio del pico de P) y además una clara disminución de la intensidad integrada en la zona de hilo.

A continuación se aplica un filtro tipo paso-bajo sobre la imagen con el fin de reducir el ruido de la misma. Del análisis del mapa EELS se deduce que los hilos poseen un núcleo rico en As (85%-95%) (véase figura III.2.2.2.5) y que la composición va disminuyendo a medida que nos alejamos del centro del hilo, tal y como se puede apreciar en la variación del pico de fósforo en los dos espectros EELS de la gráfica en la figura III.2.2.2.4 y en las imágenes HAADF-STEM. Este resultado está de acuerdo con las medidas GID sobre hilos crecidos en condiciones similares (Mazuelas et al. 2006).

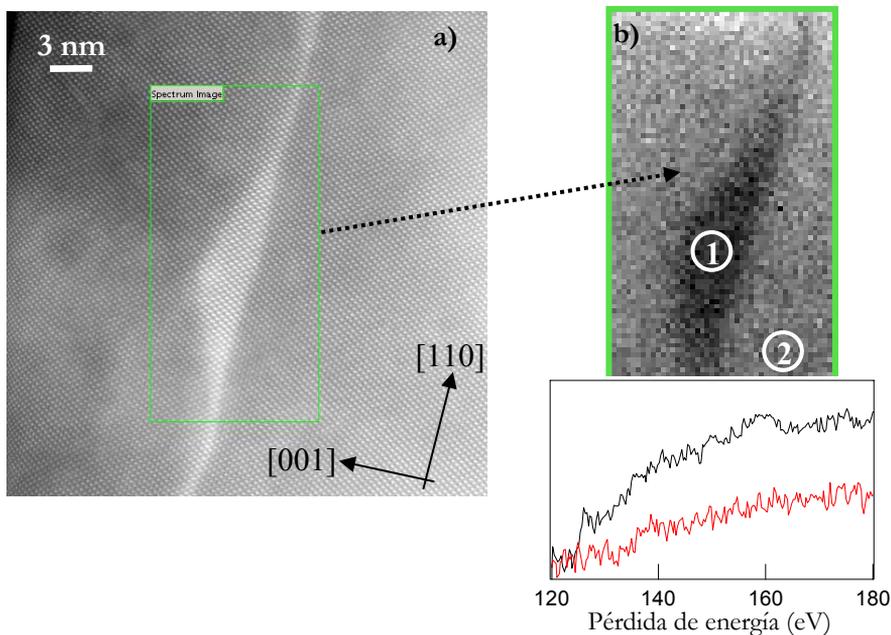


Figura III.2.2.2.4: a) Imagen HAADF-STEM de alta resolución de un hilo obtenida en el microscopio VG HB501. b) Imagen de espectros EELS. Los espectros EELS rojo y negro se han extraído de las zonas 1 y 2 respectivamente.

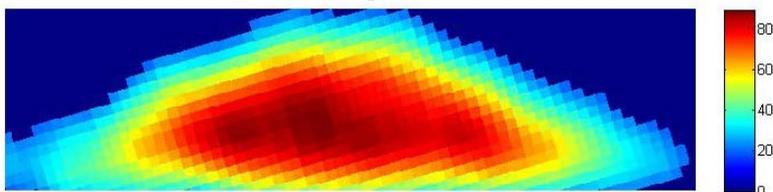


Figura III.2.2.2.5: Mapa de composición de As del hilo de la figura III.2.2.3.4.a.

Para estudiar el efecto de la temperatura de la capa de InP se han obtenido también espectros EELS de la muestra CST_B ($T_s = 515$ °C) (véase figura III.2.2.2.6). En este caso se han obtenido únicamente espectros puntuales para diferentes zonas de la estructura. Estos se recogieron a través de una cámara GIF instalada en el microscopio JEOL 2010F con ángulo de colección $\beta=87$ mrad. La cuantificación de estos espectros con respecto a la señal de fondo da como resultado que existe una zona central donde la composición de As es de aproximadamente 90%, pero otras zonas donde la composición disminuye hasta el 40%. Al normalizar el espectro extraído del mapa EELS para la muestra CST_A con el espectro puntual de la muestra CST_B se ha observado que mientras que las señales para la zona de InP coinciden perfectamente, se aprecian un ligero

aumento del pico de P en la muestra CST_B . Sin embargo debido a la diferencia de condiciones de trabajo para ambos espectros no puede considerarse significativo dicho aumento. Al no ser completamente concluyente la comparación de los dos tipos de medidas se llevaron también a cabo medidas de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) en ambas muestras.

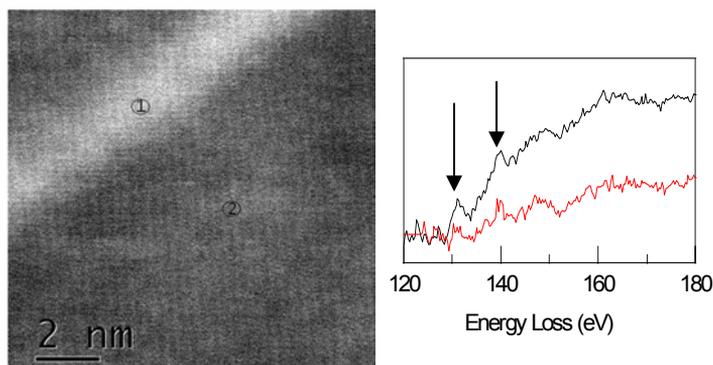


Figura III.2.2.2.6: Imagen HAADF y espectro EELS recogidos en el microscopio JEOL 2010F en dos zonas de la muestra donde se señala el pico de P. Zona 1) espectro color rojo, zona 2) espectro color negro. Se observa una clara disminución de la intensidad del pico de P para la zona central del hilo.

En este caso se han obtenido medidas puntuales en una serie de hilos para cada muestra. Los espectros se recogen barriendo diferentes líneas verticales de los hilos de manera similar a la utilizada por Zhi et al. (2001) o en posiciones puntuales (véase figura III.2.2.2.7). Hay que decir que no es posible realizar una comparación cuantitativa entre las medidas de los espectros EELS y EDX, ya que las condiciones de trabajo no fueron las mismas. El tamaño de la sonda entre otros factores no permitió obtener la misma resolución en la medida. Para solventar esta dificultad hemos recogido espectros EDX, como los que se muestran en las imágenes a, b, c, d de la figura III.2.2.2.7, bajo las mismas condiciones para las dos muestras, de manera que podamos utilizar esta técnica como medida comparativa. Las composiciones de As y P medidas en diferentes puntos utilizando el procedimiento estándar de análisis para una película delgada de la muestra, permite proponer un modelo de composición como el que se representa en la figura III.2.2.2.7.e para la muestra CST_A .

Como esperábamos los valores obtenidos son menores que para los espectros EELS. Del mismo modo se modela un mapa de composición para los hilos de la muestra CST_B . Al fijarnos en el intervalo de valores de la composición media de As para el centro de los hilos vemos que dicho valor experimenta una disminución de casi un 10%. Sin embargo esta disminución puede venir

provocado por la falta de resolución espacial en espectros puntuales de EDX sobre elementos tan pequeños. Estas medidas, consideradas conjuntamente con el análisis de los espectros EELS anteriormente realizado, permiten concluir que al aumentar la temperatura de la capa de InP la composición del núcleo de hilo prácticamente se conserva. .

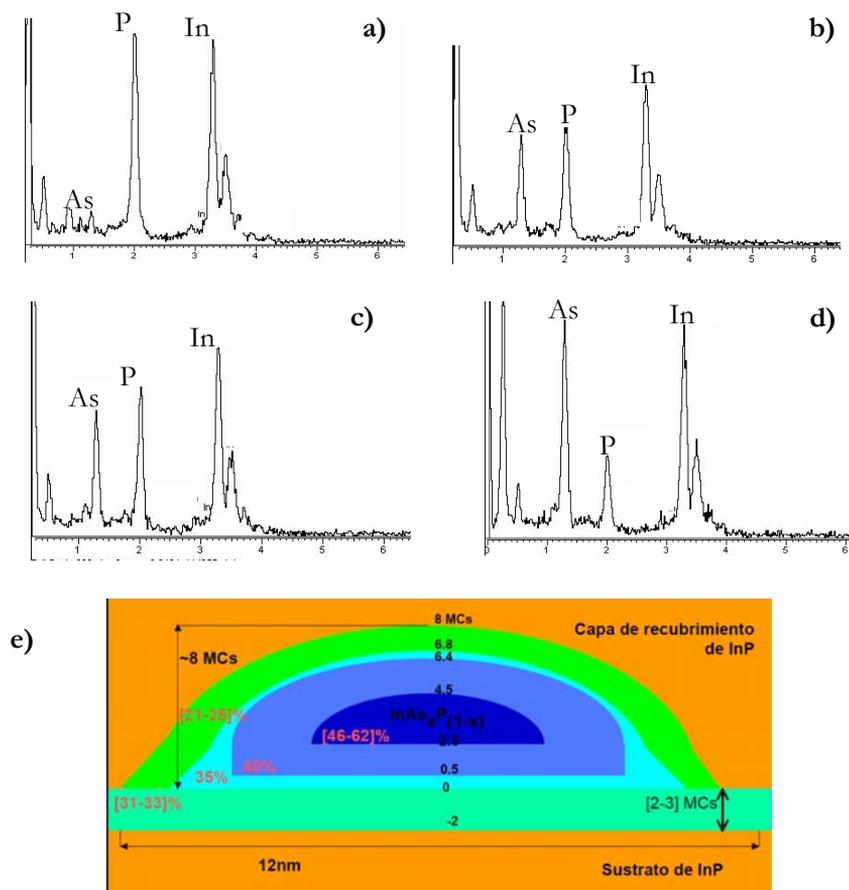


Figura III.2.2.2.7: Espectros EDX recogidos en la zona del sustrato a), en la capa de mojado b), en el borde superior del hilo c) y en el centro del mismo d). e) El número de cuentas para el pico de arsénico es 208, 1406, 1297 y 2697 respectivamente. Modelo simplificado de la distribución de composición de As en hilos crecidos a baja temperatura a partir de los espectros EDX para la muestra CST_A . Las composiciones indicadas corresponden a valores medios en las zonas analizadas que pueden estar afectadas por la composición de las zonas colindantes.

ⁱ En los espectros representados en esta figura se muestra únicamente el intervalo de energías (eje abscisas) alrededor de los picos de In, As y P.

Resumiendo, en relación al estudio de la morfología y distribución de los hilos a diferentes temperaturas, podemos decir que los hilos disminuyen su altura en casi un 50% cuando la temperatura de la capa de InP aumenta. Se ha encontrado morfología facetada en direcciones $\{114\}$ para las caras de los hilos crecidos para $T_s = 380$ °C. Se ha definido mediante STEM-HAADF, EELS y EDX la distribución de composiciones de los hilos, destacando en esa distribución un núcleo rico en As. Por último mencionar que no se han encontrado diferencias significativas en la composición del núcleo en los hilos cubiertos con capas de InP crecidas a alta y baja temperaturas

III.2.2.3 DISTRIBUCIÓN DEL CAMPO DE DEFORMACIONES OBTENIDA MEDIANTE MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE MÁXIMOS

Las condiciones de adquisición de las imágenes HRTEM deben ser muy específicas para que a partir de ellas pueda extraerse información local de los desplazamientos de las columnas atómicas del material estudiado. En general la definición de adquisición de las imágenes HRTEM está altamente influenciada por las condiciones de trabajo. Factores como el desenfoque, las aberraciones de las lentes, el voltaje, la posible amorfización y el espesor de la muestra afectarán apreciablemente a la interpretación de las imágenes de HRTEM (Walther et al. 1999 y Barna et al. 1999). Por ello el estudio de estas imágenes debe realizarse analizando la influencia de los factores mencionados.

Para conocer las posibles variaciones que puedan sufrir los máximos de intensidad en una imagen HRTEM, hemos generado múltiples imágenes simuladas a través de la aplicación del código EMS (Stadelmann 1987). En ellas hemos variado las condiciones de espesor de la muestra y desenfoque del microscopio. Las simulaciones se realizaron partiendo de celdas unidades de InAs e InP. Para la definición de imágenes se han utilizado los parámetros del microscopio JEOL 2011 (voltaje de aceleración 200 kV, coeficiente de aberración esférica $C_s = 1\text{mm}$ y tamaño de apertura de objetivo 5 nm^{-1}). La causa de la elección radica en que generalmente ha sido la herramienta utilizada para la obtención de imágenes HRTEM por sus adecuadas condiciones. Como resultado de la simulación hemos comprobado que los cambios de desenfoque para un mismo espesor y viceversa pueden llegar a provocar inversiones en la intensidad-proyección de las columnas y desplazamientos desiguales para InAs e InP de las mismas. Además estos contrastes no tienen por qué ser iguales para los dos materiales. En el mapa espesor-desenfoque construido a partir de la unión de las imágenes simuladas podemos apreciar que existen áreas, barriendo un conjunto

de espesores y desenfoques, donde los mapas para las celdas de InAs e InP presentan condiciones similares de máximos de intensidad. Ello ayudó a definir unas condiciones de partida, de manera que para un espesor dado se buscara el desenfoque óptimo a la hora de obtener imágenes HRTEM de esta estructura (Kret et al. 1999b) para determinar el campo de deformación.

Siguiendo ahora con el caso que nos atañe, queremos aclarar que en todas las situaciones en las que hemos obtenido mapas del campo de deformación a partir de imágenes HRTEM, se ha seleccionado una zona de la muestra donde se encuentran los elementos de interés, en nuestro caso los hilos cuánticos. De entre esas zonas de hilos se elige aquella en la imagen donde no existan cambios de espesor que den lugar a inversión de los máximos.

En la figura III.2.2.3.1.a se muestra una imagen HRTEM de un hilo de la muestra CST_A . La imagen se encuentra rotada de manera que la dirección de crecimiento [001] es la dirección horizontal. Si nos movemos desde la zona izquierda a la zona derecha de la imagen podremos observar en primer lugar una zona oscura donde se definen perfectamente los máximos de intensidad relacionados con el potencial proyectado de las columnas de la red del sustrato de InP. A continuación, en la zona señalada con las dos líneas continuas (una recta y otra curva), encontramos la sección transversal de un hilo de In(As)P, y por último nuevamente una zona de InP correspondiente a la capa de cubrimiento. Si tomamos como zona de referencia la parte más alta de la capa de recubrimiento (en la zona derecha de la imagen), el mapa de la componente ϵ_z del campo de deformaciones, determinado a partir de la imagen de HRTEM de la parte a) de la figura, queda representado en la imagen III.2.2.3.1.b. En este mapa se presentan las zonas de diferente deformación en la dirección [001]. La deformación aquí medida corresponde a la sufrida por un material en la dirección [001] al acoplarse en el plano (001) a un sustrato de distinto parámetro reticular. En nuestro caso el parámetro reticular del InAs es mayor que el del InP (3,2%), por lo que las zonas de mayor deformación corresponden con mayor riqueza de As.

De la misma manera hemos obtenido el mapa de deformaciones para la muestra CST_B (véase figura III.2.2.3.2). Al comparar los mapas vemos que los dos tipos de hilos tienen como máximo de deformación valores similares (entre 4 y 5%), lo que corrobora los resultados de espectroscopía donde se observaba que la composición máxima es similar. Ahora medimos el número de monocapas y tomamos como medida comparativa las líneas de isodeformación con valor $\epsilon_z \geq 3\%$. En este caso vemos que en la muestra CST_A el número de monocapas que alcanza como mínimo esa deformación es 8, sin embargo, en la muestra CST_B podemos medir sólo 5MCs con esa deformación. Este resultado

nos da una medida aproximada de la disminución de las capas de arsénico al cambiar la temperatura.

Con estas medidas hemos confirmado la disminución de tamaños y estabilidad de riqueza de As en el núcleo del hilo cuando aumenta la temperatura en la capa de recubrimiento.

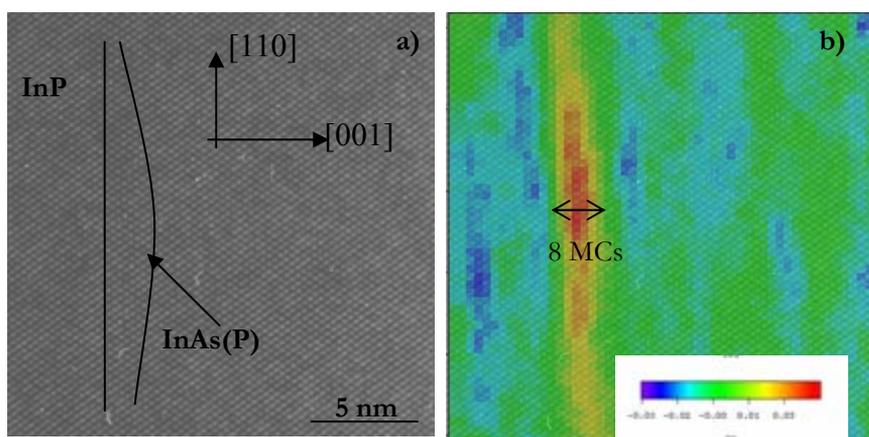


Figura III.2.2.3.1: a) Imagen HRTEM de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de un hilo de la muestra CST_A . b) Mapa de la componente ϵ_z del campo de deformaciones obtenido por el método de búsqueda de máximos.

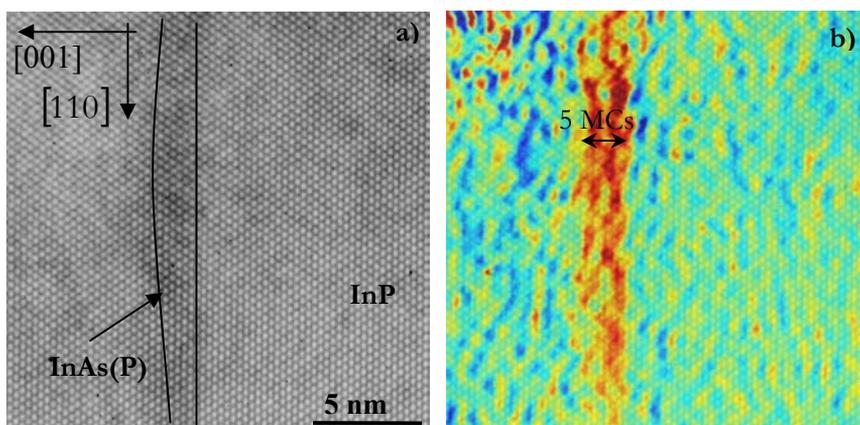


Figura III.2.2.3.2: a) Imagen HRTEM de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de un hilo de la muestra CST_B . b) Mapa de la componente ϵ_z del campo de deformaciones obtenido por el método Peak Pairs.

III.2.2.4 MEDIDA DE FOTOLUMINISCENCIA PARA CAPAS SIMPLES

Para conocer la influencia de la temperatura de recubrimiento de InP sobre la emisión de los hilos cuánticos, se han adquirido una serie de espectros de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas de trabajo y potencias de excitación. De ellos vamos a presentar únicamente los espectros PL de las muestras analizadas medidos a 12 K, los cuales se muestran en la figura III.2.2.4.1. Como podemos observar, existe un desplazamiento en el pico de emisión hacia longitudes de onda más cortas cuando aumenta la temperatura de la capa de recubrimiento entre 380 °C (CST_A) y 515 °C (CST_B). Este desplazamiento, asociado a una disminución de altura de aproximadamente 5 MCs (Fuster et al. 2004c), está en concordancia (teniendo en cuenta el error de 1-2 MCs propuesto por el autor) con los resultados de microscopía mostrados en los apartados anteriores donde se indica que existe una disminución en la altura de los hilos cuando aumenta la temperatura, lo que se traduce en un aumento de la energía del pico PL (Hopkinson et al. 1992). Ello constituye una gran herramienta en el control de la emisión de las estructuras para la construcción de diodos láser, ya que permite variar el tamaño de los hilos posteriormente a su crecimiento (Wang et al. 1998, Sutter et al. 1998).

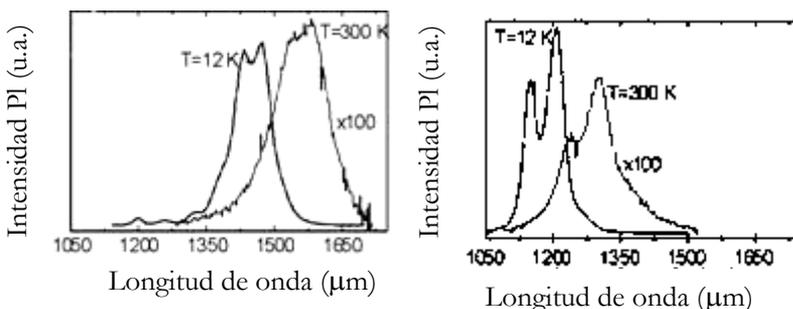


Figura III.2.2.4.1: Espectros PL de las muestras CST_A (izquierda) y CST_B (derecha).

III.2.2.5 ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE INTERCAMBIO As/P SEGÚN LA TEMPERATURA DE CRECIMIENTO DE LAS CAPAS DE InP

Las medidas de composición y deformación han dejado patente la disminución de tamaños de los hilos cuando las capas intermedias de InP son depositadas a diferentes temperaturas. El análisis de las medidas de la tensión acumulada para estas dos muestras ayuda a entender qué ocurre durante la formación de la capa de InP.

Las medidas de tensión acumulada se han realizado en el IMM de Madrid para esta serie de hilos y para pozos de InAs (Fuster et al. 2004a, 2004b, 2006). Los resultados de tensión acumulada se presentan en la figura III.2.2.5.1. En todos los casos de este experimento se parte de la misma situación que es tener la célula de As abierta. En un punto de partida las células de arsénico y fósforo se conmutan y posteriormente se mantiene la superficie de arsénico expuesta durante unos segundos al flujo de fósforo. En todos los casos se observa un intervalo muy corto donde el cambio de tensión indica una incorporación de fósforo a los átomos de In que han quedado desenlazados por la salida de arsénico a la cámara tras la conmutación. Es el intervalo siguiente donde se observan las diferencias en el proceso de intercambio As/P ya que el fósforo pasa a formar nuevos enlaces a costa del desplazamiento de átomos de arsénico.

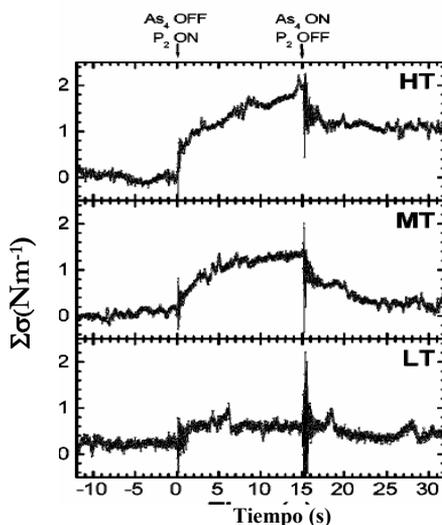


Figura III.2.2.5.1: Medidas de la tensión acumulada en la oblea durante el crecimiento de la capa de InP para diferentes temperaturas de la capa.

Para el caso de menor temperatura ($T_s = 380 \text{ }^\circ\text{C}$) la superficie está estabilizada en una configuración $\gamma(2 \times 4)$, rica en arsénico, y como se extrae de la medida de tensión $\Sigma\sigma$ en la figura III.2.2.5.1 (caso LT), no se experimenta cambio de tensión en la oblea, por lo que los átomos de fósforo no han desplazado prácticamente a los de arsénico y casi no se formarán monocapas de InP a costa del arsénico. Por el contrario cuando se cierra la célula a una temperatura mayor ($T_s = 515 \text{ }^\circ\text{C}$) la superficie de arsénico está ahora estabilizada en una configuración $\alpha(2 \times 4)$, pero tras pasar al introducir fósforo la temperatura provoca que la superficie pase rápidamente a la configuración (4×2) rico en indio, y como se observa en la figura (zona HT) la muestra sufre un cambio de tensión asociada

a la formación de gran cantidad de InP, que luego no se recupera tras volver a abrir la célula de arsénico.

En el caso de los hilos cuánticos estos cambios de tensión han sido aún más pronunciados debido a que son estructuras tensadas. Todo este proceso da como consecuencia que se produzca un cambio de morfología en los hilos, ya que se elimina As de las capas de InAs para sustituirse por InP.

Como resumen podemos decir que en este apartado se han caracterizado estructural y morfológicamente capas de hilos de InAs crecidos sobre sustratos de InP y además se ha determinado la distribución cuantitativa de composiciones para los mismos. Todo ello ha permitido definir la influencia de la temperatura de la capa de recubrimiento de InP sobre la morfología y composición de los hilos. Se concluye que cuando la temperatura aumenta de 380 °C a 515 °C los hilos disminuyen su altura hasta un 50% en determinados casos, y sin embargo no hay cambio de composición apreciable en el núcleo de los mismos. Estos resultados, junto con las medidas de tensión acumulada, han permitido entender los procesos de intercambio As/P en la superficie de los hilos.

III.3 ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE HILOS CUÁNTICOS

Como paso siguiente nos planteamos el estudio de capas de hilos cuánticos apilados. El estudio descrito en este capítulo muestra la influencia de alguno de los parámetros clave de diseño para lograr estructuras con alta densidad de nanoelementos. Más concretamente elementos cuya morfología y distribución espacial y de composiciones permita la sintonización de la emisión de los mismos. Los problemas a analizar en este grupo de muestras son la influencia del espesor de la capa espaciadora sobre la mencionada morfología, la distribución de composiciones y ordenación de los hilos, el efecto que resulta de variar la cantidad de InAs depositada para formar los hilos y el comportamiento de la estructura apilada cuando se modifica la temperatura de la capa de InP. Cada uno de estos aspectos será tratado independientemente en los subapartados III.3.2, III.3.3 y III.3.4.

III.3.1. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras de capas apiladas analizadas en el presente capítulo se dividen principalmente en tres series: A7T_A, A7T_B y A4T_A. La temperatura y velocidad de deposición de los hilos de InAs fue siempre 515 °C y 0,1 MCs/s respectivamente. Las dos primeras series consisten en seis capas de hilos de InAs crecidas mediante MBE y enterradas bajo InP (que actúan como elemento barrera), todo ello crecido sobre un sustrato del mismo material. En este conjunto de muestras se ha crecido una séptima capa de hilos no enterrados para estudios superficiales. La diferencia entre las dos primeras series es la temperatura del sustrato durante la deposición de las capas espaciadoras de InP, concretamente para la serie A7T_A la temperatura fue 380 °C y para la serie A7T_B fue 515 °C. En el caso de la serie A4T_A se crecieron sólo cuatro capas de hilos bajo las mismas condiciones de temperatura que la serie A7T_A.

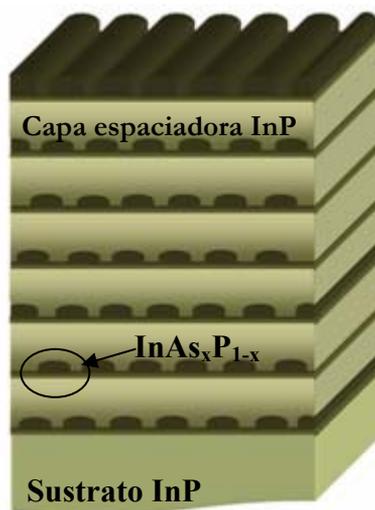


Figura III.3.1.1: Esquema ejemplo de las muestras A7T; la serie A4T tiene la misma configuración pero con cuatro capas.

En la tabla III.3.1.1 se detallan las diferencias entre las muestras de cada una de las series. Salvo alguna excepción que se indica en la tercera columna de dicha tabla, la singularidad que tienen estas muestras con respecto a otras series de hilos reportadas en la bibliografía es que para la formación de los hilos de cada capa, se han introducido en la cámara de crecimiento la cantidad de InAs correspondiente al llamado espesor crítico θ_c . Dicha transición se determina analizando las medidas de RHEED excepto para la muestras A4T_A-2, para la cual fue medida a través de la tensión *in situ* acumulada (técnica de la micropalanca). En los apartados posteriores volveremos en algún caso a resaltar las diferencias entre las muestras.

Tabla III.3.1.1: Valores de espesor de capa espaciadora de InP y de la deposición de InAs para lograr el crecimiento de los hilos cuánticos.

Muestra	Espesor capa separadora (nm)	Deposición de InAs
A7T _{A1}	20	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{A2}	10	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{A3}	5	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{B1}	20	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{B2}	10	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{B3}	5	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A7T _{B4}	3	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A4T _{A1}	5	$\theta_{c(\text{RHEED})}$
A4T _{A2}	5	$\theta_{c(\text{microp})}$
A4T _{A3}	5	$\theta = 1,9 \text{ MCs}$

III.3.2 INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA CAPA ESPACIADORA DE InP

Como ya hemos adelantado vamos a comenzar mostrando los resultados obtenidos mediante TEM para analizar el efecto que tiene crecer capas apiladas con diferentes valores de espesor de capa separadora entre los hilos. A continuación mostraremos los resultados obtenidos mediante RHEED, medidas de tensión *in situ*, así como por microscopía electrónica convencional. Por otro lado analizaremos mapas del campo de deformación obtenidos a partir de imágenes HRTEM y los compararemos con mapas simulados obtenidos mediante Análisis de Elementos Finitos (FEA).

III.3.2.1 FORMACIÓN TRIDIMENSIONAL DE LOS HILOS: RESULTADOS DE RHEED Y DE TENSIÓN *IN SITU*

Durante el crecimiento en el CNM-IMM de Madrid de las capas de hilos cuánticos descritos en la presente Memoria de Tesis se realizó un control riguroso de los parámetros de crecimiento en la cámara de MBE. Concretamente queremos referirnos al control de la cantidad de los materiales depositados para crecer cada una de las capas de hilos. Como se aclara en el apartado III.2.1, dicho procedimiento se llevó a cabo mediante RHEED y midiendo la tensión acumulada *in situ*. Estas técnicas permiten conocer el número de monocapas depositadas y la cantidad de material incorporado en superficie, el tipo de

reconstrucción que se produce en la superficie y cuándo se produce la transformación tridimensional de los hilos.

Durante el crecimiento de la serie de muestras apiladas, las medidas RHEED obtenidas arrojaron un resultado muy sorprendente en relación con el espesor crítico para cada capa de hilos. Si observamos la figura III.3.2.1.1 vemos que se han encontrado grandes diferencias en el espesor crítico de los hilos pertenecientes a la primera y a las restantes capas. Para visualizar mejor estas diferencias, en la figura III.3.2.1.1 se representa la resultante de restar los valores de espesor crítico medido para cada una de las capas con respecto a la primera ($\theta_{ci} - \theta_{c1}$, $i=1 - 7$). Centrémonos primero en la figura III.3.2.1.1.a correspondiente a la serie A7T_A. Como se puede apreciar, a la hora de crecer la segunda capa de hilos en la muestra A7T_A3 (5 nm de espesor) los hilos de las capas superiores alcanzan su forma tridimensional antes que en la primera, es decir, se necesita introducir para ello menos material dentro de la cámara. Esta disminución es progresiva aunque posee un cambio drástico para la segunda capa. Para esta muestra también se observó claramente que la transformación de los hilos de la segunda y demás capas se produce inmediatamente tras el comienzo del proceso de introducción de As en la cámara. En el caso de la muestra A7T_A2 (10 nm de espesor) estos cambios son también relevantes aunque la tendencia a disminuir el espesor crítico con el número de capas de hilos es más suave. Por último, el estudio de los resultados de la muestra A7T_A1 (20 nm de espesor) no permite afirmar que exista una tendencia clara dentro del error asociado a medidas RHEED (0,1 MCs).

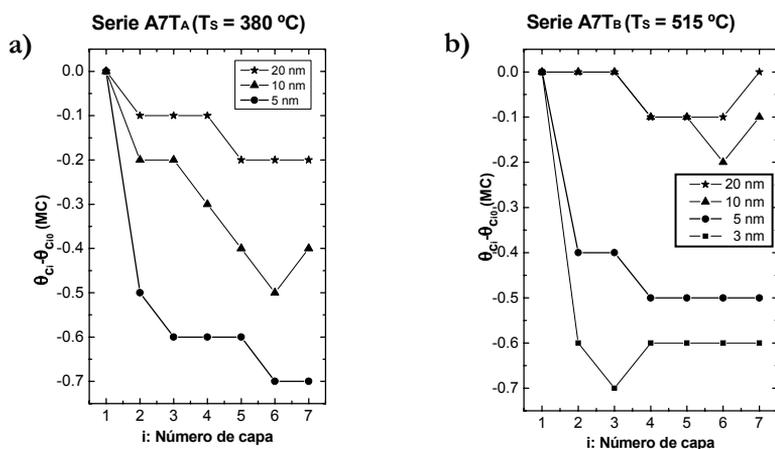


Figura III.3.2.1.1: Evolución del cambio de espesor crítico relativo en cada una de las capas de hilos medido por RHEED.

Si observamos ahora la figura III.3.2.1.1.b, correspondiente a la serie de muestras A7T_B, de nuevo se produce una disminución del espesor crítico θ_c en la 2ª y restantes capas para las muestras con menor espesor de capa espaciadora (5 y 3nm). En este caso sin embargo, la muestra A7T_B2 con espesor 10 nm presenta un comportamiento diferente a la muestra A7T_A2 donde T_s = 380 °C, y similar a la muestra A7T_B1, en cuyo caso el espesor es de 20 nm pero la temperatura es la misma.

Por otro lado se realizaron medidas *in situ* de la tensión acumulada en la oblea durante el crecimiento por MBE. Los resultados muestran que en cada capa de hilos la tensión acumulada tiene una variación lineal únicamente en la dirección $[\bar{1}10]$, lo que indica un crecimiento pseudomórfico en esta dirección. Ello quiere decir que el material InAs crece ajustándose al parámetro reticular de InP en esa dirección. Por el contrario en la dirección [110] los hilos presentan cierta relajación de la tensión a medida que se forman. Estos cambios de tensión acumulada en la oblea durante el proceso de crecimiento permiten conocer la incorporación del material a la superficie. Concretamente en el caso de las muestras estudiadas en este apartado, se ha observado que cuando el espesor de capa espaciadora es bajo la cantidad de InAs formado en superficie es mucho mayor en la segunda capa de hilos con respecto a la primera y también que esta cantidad supera a la del material aportado desde las células de crecimiento.

A partir de los resultados obtenidos por RHEED se plantean una serie de posibilidades. La primera es en relación a los hilos de una misma serie: que los hilos formados en la segunda y demás capas en muestras con espesor de capa espaciadora ≤ 10 nm, para la serie A7T_A, o ≤ 5 nm, para la serie A7T_B, puedan tener un tamaño menor. Esta posibilidad se plantea debido a que dichos hilos han alcanzado la forma tridimensional casi inmediatamente y con un menor aporte de InAs. La segunda posibilidad que se plantea surge del hecho de que los hilos de ambas series se crecen de la misma forma diferenciados únicamente en la temperatura de la capa que cubre a los hilos. Por ello nos planteamos que dicha temperatura modifica el campo de tensión de los hilos. Esta tensión modificada se filtra a través del espesor de la capa espaciadora (Zhan-Guo et al. 2001) hasta llegar a la superficie con una determinada intensidad y se alterará con ello la formación de los mismos en las capas sucesivas.

Volviendo de nuevo a los resultados de tensión acumulada, éstos prueban que la cantidad de InAs formado en superficie supera a la depositada, por lo que debe existir un agente externo que favorezca la formación de los hilos. Este agente externo es de nuevo el campo de tensión generado por los hilos en la capa espaciadora. El campo de tensión ha sido propuesto por otros muchos autores

como la fuerza causante de numerosos y muy interesantes efectos sobre las nanoestructuras. Por ejemplo, Medeiros-Ribeiro et al. (2001) y Alén et al. (2002) observan filtrado de tamaños en las nanoestructuras a lo largo de capas apiladas. Leonard y sus colaboradores (1993) necesitan depositar cantidades diferentes de InAs para formar puntos cuánticos cuando modifican la estructura creciendo previamente un pozo de InGaAs.

De este campo de tensiones volveremos a hablar más detenidamente en los siguientes apartados.

III.3.2.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE CTEM DE LA MORFOLOGÍA Y EL ORDENAMIENTO VERTICAL

En este apartado se presentan los resultados relativos a la morfología y la distribución de los hilos en función del espesor de la capa espaciadora.

La distribución cualitativa de composiciones de los hilos se ha medido analizando imágenes TEM en las que se maximiza el contraste químico entre el InAs y el InP. Para ello se recogieron imágenes bajo condiciones de campo oscuro con la reflexión 002 fuertemente excitada (g002DF). Por otro lado, con el fin de analizar la morfología y grado de ordenamiento de los hilos se obtuvieron imágenes mediante CTEM y HRTEM de la sección transversal de las muestras en el eje de zona $[\bar{1}10]$.

Para el estudio de la morfología y el ordenamiento vertical de los hilos según el espesor de la capa espaciadora vamos a centrarnos principalmente en la serie A7T_A. La serie A7T_B será analizada en mayor profundidad en el apartado III.3.4.

Pasemos primero a estudiar la *morfología* de los hilos. En la figura III.3.2.2.1 se observa una imagen de la superficie de la muestra A7T_{A3}. En ella vemos que los hilos se depositan a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ y se ordenan muy homogéneamente a lo largo de la dirección perpendicular $[110]$.

En la imagen también se observa que los hilos poseen una gran homogeneidad, únicamente ciertos hilos presenta alteraciones de tamaño asociados a la formación de formas tridimensionales muy locales. Este hecho surge como consecuencia de que los hilos de mayor tamaño han superado el valor crítico que también permite la relajación elástica en la dirección $[110]$.

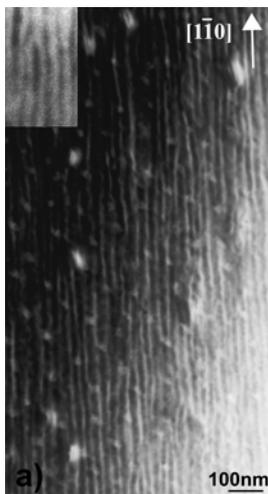


Figura III.3.2.2.1: Imagen PVTEM de los hilos de la muestra A7T_{A3}. La zona ampliada corresponde a la unión entre dos hilos.

En la figura III.3.2.2.2 mostramos imágenes XTEM g002DF de las muestras que componen esta serie. Comparando las tres imágenes, vemos que en las imágenes III.3.2.2.2.a y c, correspondientes a las muestras A7T_{A1} y A7T_{A3}, los hilos presentan mayor homogeneidad, y que además en la muestra A7T_{A3} los hilos están más ordenados. La ordenación y la morfología son dos características de las que volveremos a hablar más adelante.

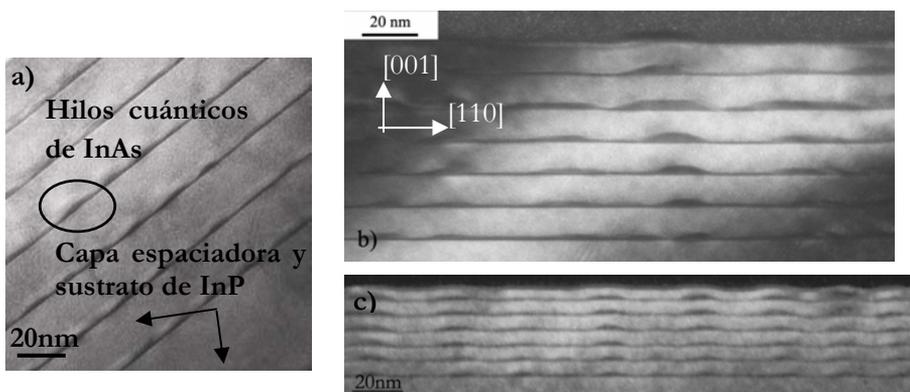


Figura III.3.2.2.2: Imágenes XTEM g002DF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ para las muestras A7T_{A1} (20 nm de capa espaciadora) a), A7T_{A2} (10 nm) b) y A7T_{A3} (5 nm) c).

Para aclarar cómo se ha llevado a cabo la formación de los hilos sobre los distintos espaciadores de InP, se han recogido imágenes HRTEM de cada una de estas muestras y se han realizado medidas de las dimensiones y la distribución de los hilos en todas las capas. A partir de los contrastes en la imagen se han obtenido los valores de altura, anchura y separación entre hilos contiguos. Estos

valores, para las muestras A7T_A1, A7T_A2 y A7T_A3, se muestran en las tablas III.3.2.2.1, III.3.2.2.2 y III.3.2.2.3 respectivamente.

Tabla III.3.2.2.1: Muestra A7T_A1. Valores de altura (H), anchura en la base (B) y distancia entre centros de dos hilos consecutivos.

Capas	H (nm)	B (nm)	λ (nm)
1 ^a	2,0	9,9	15,9
2 ^a	2,0	9,4	17,3
3 ^a	2,5	11,3	17,4
4 ^a	3,5	10,7	17,2
5 ^a	2,3	10,9	18,1
6 ^a	2,6	11,0	17,0

Tabla III.3.2.2.2: Muestra A7T_A2. Valores de altura (H), anchura en la base (B) y distancia entre centros de dos hilos consecutivos.

Capas	H (nm)	B (nm)	λ (nm)
1 ^a	2,9	12,8	23,1
2 ^a	3,3	14,6	21,4
3 ^a	3,1	15,2	23,6
4 ^a	3,0	16,4	28,7
5 ^a	4,0	19,6	27,2
6 ^a	3,4	17,1	26,3

Tabla III.3.2.2.3: Muestra A7T_A3. Valores de altura (H), anchura en la base (B) y distancia entre centros de dos hilos consecutivos.

Capas	H (nm)	B (nm)	λ (nm)
1 ^a	2,6	10,1	24,1
2 ^a	2,5	11,0	24,5
3 ^a	3,1	9,1	23,3
4 ^a	3,4	10,6	23,4
5 ^a	3,4	11,0	25,8
6 ^a	3,7	8,0	24,7

Como diferencias apreciables podemos decir en primer lugar que la altura de los hilos de la muestra A7T_A1 es algo menor en promedio con respecto a las otras muestras. Dicho valor promedio es semejante al que medimos para la primera capa de hilos de las muestras A7T_A2 y A7T_A3. Ello quiere decir que en esta muestra los hilos de todas las capas se han formado bajo unas condiciones similares a las de una capa simple, es decir, sin el efecto del campo de tensión de

otros hilos en capas inferiores. El valor de la distancia entre hilos consecutivos también es algo menor, por lo que cabe pensar en una mayor densidad de los mismos en superficie. Si ahora nos fijamos en la base de los hilos, la muestra A7T_A2 presenta un valor mucho mayor en las últimas capas con respecto a las otras dos muestras. Por último, si comparamos la altura de los hilos se comprueba que el tamaño no disminuye claramente para la 2ª y demás capas, e incluso existe una tendencia a incrementar dicho valor en el caso de la muestra A7T_A3. Esta tendencia es contraria a la encontrada por Wang y sus colaboradores (2005), pero en su caso la matriz que envuelve a los hilos es AlInAs y el proceso de modulación de composición que suelen sufrir estas aleaciones se incrementa con el número de capas, reduciendo con ello el intercambio As-In para la formación de los hilos.

Nuestros resultados están en concordancia con las medidas de tensión acumulada mostradas en el apartado anterior. Primero, el hecho de que el aporte de InAs sea menor (medidas RHEED) sobre las capas superiores de muestras con espaciadores bajos, segundo, que contrariamente la cantidad incorporada en superficie sea mayor (medidas de tensión acumulada) y por último, el que no decrezca el tamaño de los hilos, puede explicarse a través de la existencia de un campo heterogéneo de tensiones (Xie et al. 1995, Xie et al. 2000, González et al. 2000a, Gutiérrez et al 2003).

Como se describe en el dibujo de la figura III.3.2.2.3 los hilos producen una tensión en la capa de recubrimiento de InP y ésta se transmite hacia la superficie de esta capa. Al comenzar la nueva deposición de los hilos, el As encuentra lugares preferentes con menor coste energético para la nucleación (zona I en la figura III.3.2.2.3.a) (Xie et al. 1995, Tersoff et al. 1996, Gutiérrez et al. 2006), y con ello se favorece la formación de InAs en estas zonas. Las medidas RHEED revelaron además una formación de los hilos tridimensionales casi instantáneamente, por lo que es necesario un aporte extra de material bajo los efectos de la tensión (Gutiérrez et al. 2002b). Este aporte proviene de la migración de In desde zonas de la capa de InP menos favorables para la formación de InAs (zona II de la figura III.3.2.2.3.a).

Existen muchos trabajos que nos ayudan a comprender los procesos de intercambio de material de InAs en una superficie de InP (Aspnes et al. 1994, Sobiesierski et al. 2002, Gong et al. 2004), además las medidas de tensión *in situ* (González et al. 2004, Fuster et al. 2006) indican que a esta temperatura de crecimiento la superficie de InP está estabilizada en el grupo V, de manera que cuando cerramos la célula de P se produce una disminución de los dímeros de P quedando una superficie rica en In, el cual se enlazaría con el As entrante y migrará hacia las zonas de menor energía, exactamente donde se están formando

los hilos, contribuyendo con ello a dicho proceso de formación. Al migrar el InAs enlazado vuelve a quedar una superficie de P que se escapará hacia la cámara permitiendo una nueva unión de In con As. Finalmente los hilos se forman de una manera mucho más eficiente a costa de una menor aportación de As desde las células. La superficie que resulta de este proceso es la que se muestra en la figura III.3.2.2.3.b, donde encontramos los hilos rodeados de unos valles que se han formado tras haberse producido el transporte de In.

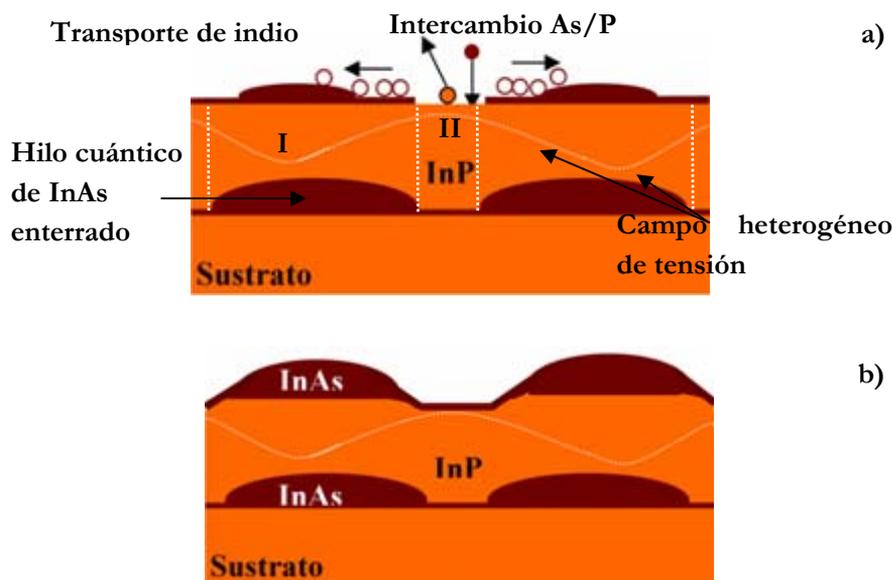


Figura III.3.2.2.3: a) Esquema del proceso de formación de la segunda capa de hilos sobre zonas de mínima tensión para el InAs. b) Formación de valles en la capa de mojado causado por el proceso de transporte de materia.

En la figura III.3.2.2.4.a se muestra una micrografía HRTEM de la muestra A7T_A3 (5 nm de capa espaciadora). En ella se encuentran las tres primeras capas de la estructura de hilos. Mientras que la superficie bajo los hilos de la primera capa es totalmente plana, son claramente visibles en la 2ª y 3ª capa unos valles entre los hilos, los cuales pueden asociarse perfectamente a los mostrados en el esquema de la figura III.3.2.2.3.b). Esta ondulación de la superficie de la capa espaciadora no ha sido observada en las imágenes HRTEM (véase figura III.3.2.2.4.b) de la muestra A7T_A1 (20 nm de capa espaciadora). Con este resultado quedaría probado el modelo propuesto de crecimiento de hilos favorecido por un campo de tensión heterogéneo. Como nota hay que decir que esta ondulación de la superficie no debe confundirse con la existencia de un frente de crecimiento no plano de la capa, es decir con la ondulación por formación preferente del material a ambos lados de la estructura donde el estado

de deformación del parámetro reticular es similar. En los casos que así ocurre, como por ejemplo en el crecimiento de puntos cuánticos de InAs/GaAs, la formación resultante es una capa de puntos crecidos sobre los valles que aparecen justo encima de los puntos de la capa inferior. En nuestro caso aunque el InP también crece preferentemente a ambos lados del hilo, estos valles no están situados bajo los nuevos hilos. Además, como dato concluyente, los patrones RHEED, obtenidos durante la deposición de todas las capas, garantizaron el crecimiento de una superficie plana de InP previa al crecimiento de los hilos.

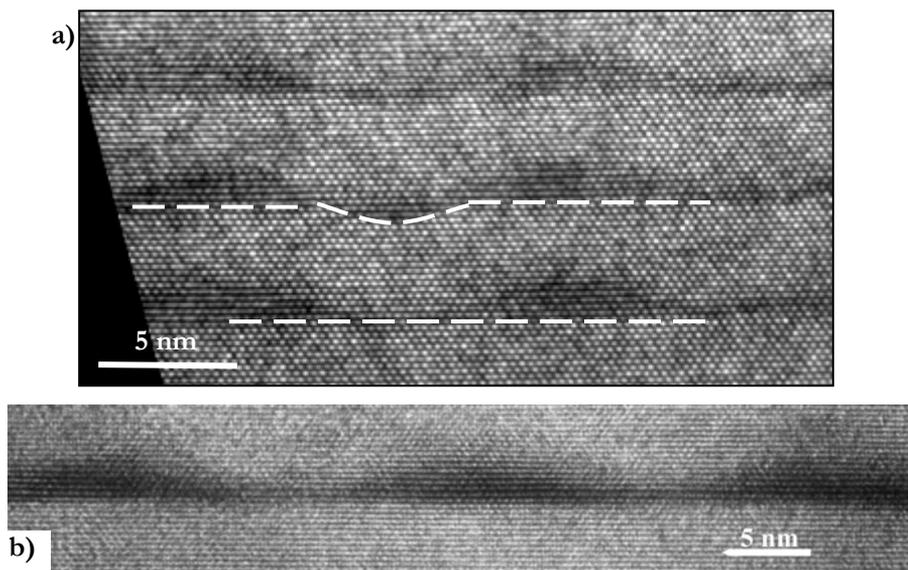


Imagen III.3.2.2.4: Imagen HRTEM de una columna de hilos apilados (contrastes oscuros) de la muestra A7T_{A3} a) y de un conjunto de hilos pertenecientes a la 3ª capa de la muestra A7T_{A1} b) con 5 nm y 20 nm de espesor para la capa espaciadora respectivamente.

Antes de seguir adelante hay que decir que aunque se realizó un exhaustivo análisis estadístico sobre las imágenes HRTEM, las medidas realizadas son únicamente una indicación del comportamiento de los hilos. El error de la medida causado por posibles contrastes asociados a deformaciones en las intercaras InAs/InP puede afectar a la precisión de las medidas, por lo que éstas deben tomarse como indicación del comportamiento de la estructura. En apartados posteriores utilizaremos imágenes de STEM-HAADF (contraste Z) para cuantificar las diferencias entre las primeras y segundas capas de hilos (apartado III.3.2.5).

Observemos nuevamente las imágenes mostradas en la figura III.3.2.2.2 y fijémonos ahora en la *ordenación vertical* de los hilos al movernos a lo largo de la

dirección de crecimiento [001]. En el caso de la figura III.3.2.2.2.a, que corresponde a un espesor de InP de 20 nm, los hilos de las distintas capas aparecen situados de forma totalmente aleatoria de manera que no existe ninguna ordenación entre las distintas capas. Un comportamiento muy distinto se observa en la imagen de la figura III.3.2.2.2.c. En esta imagen los hilos correspondientes a las diferentes capas apiladas separadas por 5nm de InP están ordenados de modo que se disponen en una dirección muy próxima a la vertical, es decir, a la dirección [001]. Las columnas de hilos son homogéneas y están alineadas. Por último en la imagen de la figura III.3.2.2.2.b, que representa a la muestra A7T_A2, los hilos aparecen alineados pero inclinados un ángulo mayor respecto a la dirección de crecimiento. Este ángulo está relacionado con la posición de los lugares preferentes de nucleación sobre una superficie que entierra otro hilo (Gutiérrez et al 2003).

Brault et al. (2000), Zhan-Guo et al (2001), Wu et al (2000), Sun et al. (2002) o Lei et al (2006) muestran casos muy diferentes de correlación y anti-correlación en el ordenamiento vertical de hilos cuánticos de InAs sobre sustrato de InP, incluso con espaciadores delgados. En estos casos la capa espaciadora es una aleación en su mayoría de AlInAs y la separación de fases es una de las principales causas de sus resultados. En nuestro caso, donde el InP no presenta ningún tipo de separación de fases, la ordenación debe estar única y exclusivamente provocada por la acción de un campo heterogéneo de tensión y su transmisión a través de un determinado espesor de capa espaciadora.

Sobre el esquema de la figura III.3.2.2.5 hemos definido dos ángulos: el ángulo α , formado por la dirección [001] y la línea recta que une la base de los hilos de la primera capa en su zona central con la de sus vecinos más cercanos en la segunda capa, y el ángulo β , formado por la dirección [001] y la línea que une la base de los hilos de la primera capa en su zona central con la zona central de la base de su vecino más cercano en la última capa. El valor de estos ángulos ayuda a entender cómo se ordenan verticalmente los hilos crecidos sobre otra capa enterrada de los mismos y cómo esta ordenación puede modificarse a medida que se forman nuevas capas de hilos, es decir, a medida que aumenta el número de capas. Este proceso estará relacionado con la generación preferente de los hilos en ciertas zonas cuya ubicación dependerá del campo de tensiones asociado a los hilos enterrados subyacentes.

Los valores de los ángulos α y β se han medido sobre imágenes recogidas en el eje de zona $[\bar{1}10]$. En el caso de las imágenes correspondiente a la muestra A7T_A3 hemos medido un ángulo α cuyo valor promedio es 9° con una desviación estándar de 5°. Este ángulo corresponde a una ubicación de los hilos de la

segunda capa distanciada entre dos y siete planos (220), a lo largo de la dirección [110] sobre la superficie de una capa de cubrimiento de 5 nm de InP, respecto a la ubicación de los hilos de la primera capa. En el caso de la muestra A7T_A2, el ángulo α promedio es de 16°, con una desviación de 8°.

El valor promedio de β es 3° y una desviación estándar de 2° para la muestra A7T_A3 y para la muestra A7T_A2 el valor promedio es 7° con 4° de desviación estándar. Ello significa que el ángulo β disminuye en promedio respecto a α un 66% en el caso de la muestra A7T_A3 y un 54% para la muestra A7T_A2. Con ello podemos concluir que el ordenamiento vertical se mejora a medida que el número de capas aumenta para espaciador bajos (Tersoff et al. 1996, Springholz et al 1998).

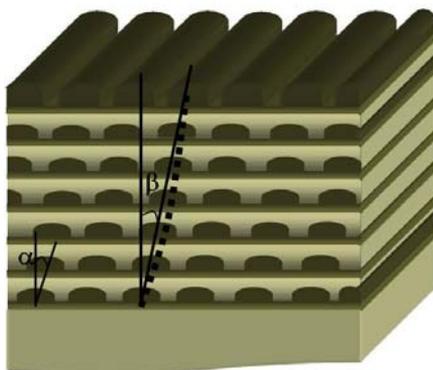


Figura III.3.2.2.5: Esquema de la estructura de hilos apilados donde se definen los ángulos entre los hilos de la primera y segunda capa (α) y primera y última capa (β).

III.3.2.3 DISTRIBUCIÓN DEL CAMPO DE DEFORMACIONES OBTENIDA MEDIANTE MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE MÁXIMOS

Las imágenes CTEM mostradas en el apartado anterior permiten corroborar el transporte de masas para la formación de los hilos de las capas superiores causado por un campo de tensiones heterogéneo. A continuación vamos a cuantificar este campo de tensiones valiéndonos de las imágenes HRTEM. A partir de los métodos de “búsqueda de máximos” y de imágenes HRTEM podemos medir el campo de deformaciones del parámetro reticular a lo largo de toda la estructura. En la bibliografía se pueden encontrar trabajos que hacen uso de estas metodologías para analizar diferentes estructuras cuánticas (Kret et al. 1999, Kret et al. 2000, Ruterana et al. 2002, Rosenauer et al. 1997). Para nuestro propósito hemos utilizado tanto el método “Peak Finding” como “Peak Pairs”, los cuales definen el campo de deformación midiendo la diferencia en la distancia entre los

máximos de intensidad de toda una imagen de la nanoestructura respecto a los de una zona que elegimos como referencia y que normalmente es el sustrato no tensado.

Siguiendo los mismos criterios que en el apartado III.2.2.3 se analiza la existencia de un campo heterogéneo de tensiones en una muestra con un espaciador de 5nm. En la figura III.3.2.3.1 podemos observar una imagen HRTEM correspondiente a la muestra A4T_A1, crecida en condiciones muy similares a la serie A7T_A.

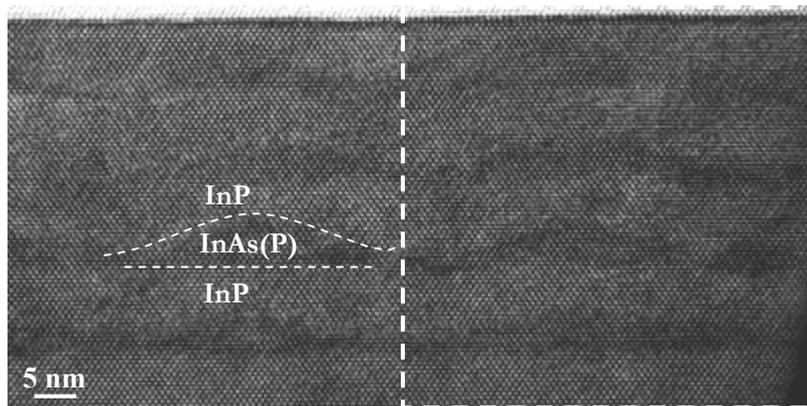


Figura III.3.2.3.1: Imagen HRTEM de dos columnas de cuatro hilos apilados. La zona seleccionada de la muestra A4T_A1 para la obtención del mapa del campo de deformación es la que se ha encuadrado con trazo discontinuo.

Aplicando el método de búsqueda de máximos de intensidad, encontramos la deformación de la red real respecto a una zona de referencia no distorsionada (en este caso sustrato InP). En la figura III.3.2.3.2 mostramos el mapa de la componente ϵ_z del campo de deformación de la estructura respecto al parámetro reticular de la zona de referencia. Observando las líneas de isodeformación del mapa d

e contornos de esta figura podemos distinguir la distribución de deformaciones para la muestra A4T_A1. En el mapa se definen las cuatro capas de hilos. De dicha imagen podemos resaltar los siguientes puntos:

1. Tomando como referencia el sustrato, se pueden distinguir, en la zona etiquetada con la letra A, una primera línea verde-amarillenta con una deformación de aproximadamente 3%, que puede asociarse al comienzo de la capa de mojado que une el hilo analizado con sus vecinos.
2. La línea que une los máximos de deformación dentro del primer y segundo hilo (M_1 y M_2) está inclinada respecto a la dirección de crecimiento un ángulo ϕ algo

menos de 10° , mientras que para el siguiente hilo (M_1 y M_3) ϕ es aproximadamente 18° . Este efecto de aparente aumento de los ángulos de apilamiento en las primeras capas de hilos también se observa en las imágenes de la muestra A7T_A3. En estos casos la desviación de la verticalidad se corrige a medida que pasamos a las capas superiores. Ello está en concordancia con otros trabajos que estudian el número de capas óptimas para mejorar la ordenación de las capas de una estructura sin generar efectos secundarios como la aparición de dislocaciones (Lee et al. 2002). El máximo de deformación M_i no está exactamente en el centro de los hilos, de manera que cada hilo no es totalmente homogéneo y crea a su alrededor un campo de tensiones cuyo mínimo (m_1 , m_2 ó m_3) no se encuentra justo encima, sino desplazado respecto a la dirección de crecimiento. Ello provocará un desplazamiento en los campos de tensión, que claramente influirá en la generación de los hilos de la capa superior.

3. Dentro del primer espaciador observamos que efectivamente existe un campo de deformaciones heterogéneo cuyo valor varía a lo largo de toda la capa espaciadora con lo que comprobamos la suposición hecha en el apartado anterior. Si observamos justo encima del primer hilo los valores de deformación del InP en la dirección de crecimiento son menores, llegando incluso a estar contraído en la dirección [001] justo encima del InAs. Si aceptamos que el material ha sido crecido pseudomórficamente y puede sufrir distorsión tetragonal, este acortamiento del parámetro reticular en la dirección [001] correspondería con un alargamiento del parámetro reticular en el plano de crecimiento. A la hora de generarse el siguiente hilo, estas distintas deformaciones del parámetro de InP a lo largo de la capa espaciadora, definirán unos mínimos y máximos de tensión (B1 y B2, respectivamente, de la curva punteada) para el nuevo parámetro reticular que comienza a formarse. Podemos concluir con ello que, como cabía esperar, el hilo crece en las zonas menos tensadas para el parámetro del InAs.

4. Si tomamos como criterio considerar la morfología de los hilos definida por los contornos de deformación hasta un 2%, no se aprecia una disminución importante en el tamaño los hilos para las capas segunda y tercera, a pesar de que se haya depositado menor cantidad de arsénico para la formación de éstos, como ya hemos mencionado en repetidas ocasiones. Esta observación apoya la existencia de transporte de masa hacia las formas 3D desde los alrededores de los hilos.

5. La intensidad y el área de los máximos M_1 , M_2 , y M_3 se mantienen e incluso pueden verse incrementados en la segunda y tercera capa. Concretamente el aumento de intensidad del máximo para estas capas es de un 10%.

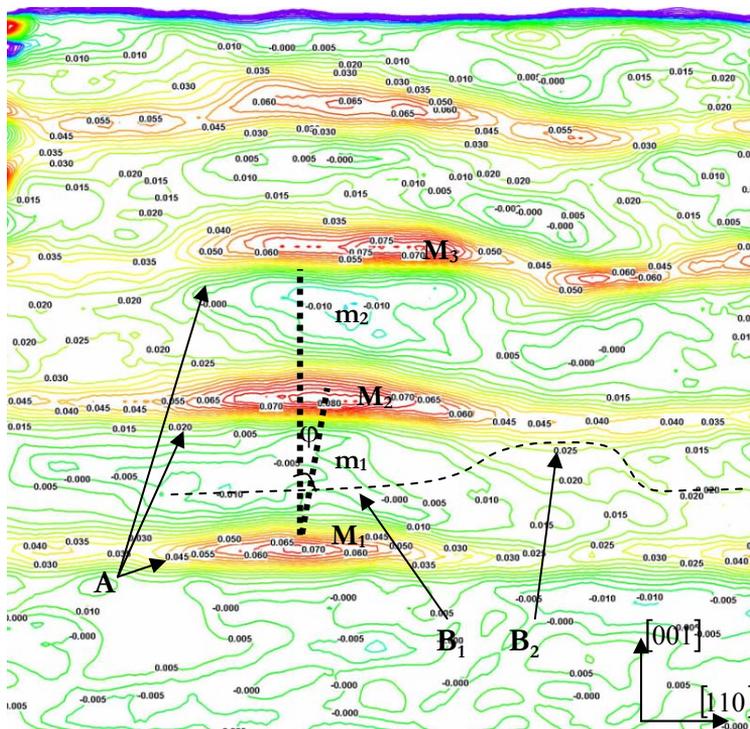


Figura III.3.2.3.2: Mapa de la deformación en cuatro hilos apilados para una de las imágenes HRTEM de la muestra A7T_A1.

Consideremos la influencia del espesor de las muestras electrón-transparentes con las cuales se han obtenido las imágenes HRTEM en las que se ha determinado los mapas de deformación. Para que un cristal adelgazado cumpla la condición de electrón-transparencia para obtener imágenes HRTEM, éste debe tener un espesor comprendido entre uno y decenas de nanómetros. El estado de tensión en el que se encuentra el cristal varía en función de este espesor. A la hora de cuantificar la relación entre la deformación existente en un cristal y la distribución de composiciones del mismo existen dos aproximaciones extremas asociadas al espesor de la muestra. Estas se conocen como aproximación de “película gruesa” y “película delgada” (Treacy et al. 1986). En el primer caso, los parámetros reticulares de las muestras preparadas no sufren cambios respecto al material sin adelgazar. Sin embargo, en el caso de “película delgada” el espesor de la muestra será tan pequeño que el cristal puede relajar parte de la tensión en superficie en mayor medida que en un material sin adelgazar (véase figura III.3.2.3.3). La diferencia entre los valores de composición “equivalente” obtenidos mediante la aproximación de película gruesa y la de película delgada puede ser hasta del 40%.

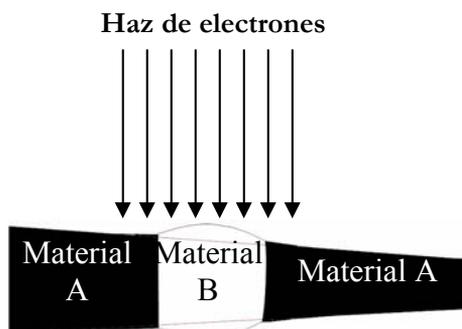


Figura III.3.2.3.3: Esquema de la relajación de la muestra en superficie en un material tensado.

En nuestro caso puede ocurrir que las zonas más cercanas a la superficie el espesor de muestra sean tales que se acentúen los efectos de relajación del parámetro reticular en la dirección perpendicular a la superficie. Por ello el valor obtenido de la deformación en la dirección de crecimiento será menor al que el material debería presentar por acoplamiento reticular.

Si suponemos los hilos como una aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ y utilizamos estas dos aproximaciones junto con la ley de Vegard podemos encontrar la distribución de composiciones “equivalentes” (correspondientes a una capa delgada distorsionada tetragonalmente) dentro de los hilos (Gerthsen et al. 2000). En nuestro caso determinamos que la composición x en los hilos se encuentra entre un 50 y 70% si utilizamos la aproximación de película gruesa y entre un 80 y 100% para la aproximación de película delgada.

Veamos un ejemplo de determinación del perfil integrado de composición en la dirección [001], determinada de la forma que acabamos de explicar. Valiéndonos de la aproximación película gruesa, hemos obtenido un mapa de composiciones, sobre el cual hemos trazado perfiles a lo largo de la dirección [001]. Posteriormente hemos integrado la composición acumulada sumando los perfiles de composición en dicha dirección y el resultado lo hemos representado en la gráfica de la figura III.3.2.3.4 respecto a la dirección de crecimiento (eje de abscisa) en la zona central de los hilos. Como puede observarse en esta gráfica, el contenido integrado equivalente de arsénico es un 30% mayor en la segunda capa de hilos respecto a la primera. Este hecho se produce por la formación de lugares favorables de crecimiento a causa del campo heterogéneo de deformaciones.

Hay que decir que éste es un análisis puntual de una columna de hilos, pero de cualquier manera, analizando otras imágenes correspondientes a muestras con espesor de capa espaciadora de 5 nm, no se ha encontrado una tendencia a disminuir el campo de deformaciones en las capas superiores. Por otro lado

sabemos que las aproximaciones utilizadas son casos extremos irreales de un cristal, aunque sí son validas para extraer conclusiones cualitativas. Para obtener una distribución real de composiciones a partir de la interpretación de los mapas del campo de deformaciones es necesario encontrar la relación composición-deformación para diferentes espesores y además tener en cuenta que el hilo no se deforma según una distorsión puramente tetragonal. Uno de los métodos más utilizados para este fin es la generación de mapas de deformaciones simulados mediante FEA, haciendo uso de la teoría elástica. Con ellos podremos conocer el comportamiento frente a la deformación de la aleación heteroepitaxial al ser adelgazada para cualquier espesor (Ruterana et al. 2002, Niquet et al. 1998, Grillo et al. 2002).

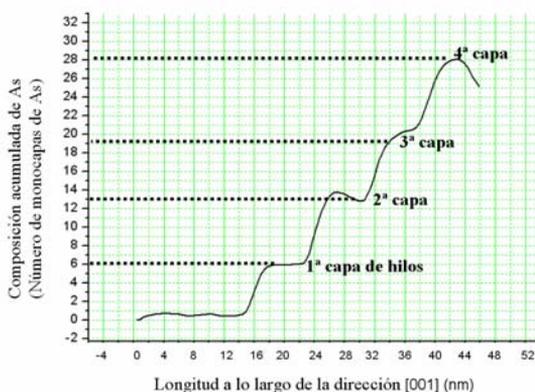


Figura III.3.2.3.4: Variación de la composición de As de los hilos extraída de uno de los mapas de deformación como el de la figura III.3.2.3.2.

III.3.2.4 SIMULACIÓN DEL CAMPO DE TENSIONES MEDIANTE FEA

Para analizar más profundamente la existencia de los lugares energéticamente más favorables para la nucleación de los hilos vamos a mostrar en este apartado los resultados obtenidos al simular, mediante análisis de elementos finitos, el campo de tensiones que genera un hilo enterrado bajo una capa con 5 nm de InP. En apartados previos hemos demostrado la influencia del espesor de la capa espaciadora sobre la transmisión del campo de tensiones, el cual hemos definido cualitativamente. La metodología utilizada en este apartado permite cuantificar el campo que contribuye a la formación preferente de los hilos en la superficie del InP. Ya existen en la bibliografía este mismo tipo de análisis para hilos cuánticos de InAs/InP(001) (Mazuelas et al. 2006) pero en este caso comparan sus resultados experimentales con la simulación de un hilo de InAs puro sobre un

sustrato de InP. Aunque esta contribución es una mejora en la definición del campo de tensiones, no considera la distribución de composición en los hilos.

En nuestro caso para la definición de los parámetros de entrada de la simulación vamos a partir, por un lado, de la morfología definida por las imágenes de contraste Z obtenidas mediante STEM-HAADF, y por otro lado, de la distribución química definida en el mapa de composiciones experimental obtenido mediante espectroscopía EELS (véase la figura III.3.2.4.1), aplicadas a una capa simple de hilos enterrados bajo 20 nm de InP (muestra CST_{A1}). Con todo ello vamos a determinar la deformación necesaria para lograr nuclear una serie ordenada de hilos de InAs_xP_{1-x} apilados. Para llevar a cabo la simulación se han seguido los siguientes pasos:

1- Se ha aplicado un filtro paso-bajo al mapa de distribución de composiciones con el fin de definir un mapa continuo y con ello poder extraer una expresión que defina mejor el mapa tridimensional.

2- Hemos definido el módulo de Young y el cociente de Poisson como variablesⁱⁱ que dependen de la composición del hilo a través de la ley de Vegard; así dichos valores corresponden en cada punto a la distribución del mapa EELS filtrado. En el caso de la capa de recubrimiento y el sustrato se supone InP puro.

3- Se considera un comportamiento que sigue la teoría elástica lineal anisotrópica, ya que aunque existen trabajos donde demuestran la validez del uso de una teoría elástica isotrópica (Downes et al. 1997, Pearson et al. 2000, Ellaway et al. 2002), otros, por el contrario, han demostrado la importancia de considerar deformación anisotrópica para el tratamiento de los cálculos en casos complejos como los de los puntos cuánticos (Holy et al. 1999, Pinczoliths et al. 1999, Pan et al. 2001). Con ello queremos asegurar la validez de nuestros cálculos.

4- Para la obtención del campo de tensiones tridimensional alrededor del hilo, partimos de una celda básica (véase figura III.3.2.4.2) en donde se define una zona “A” correspondiente a la capa de recubrimiento de InP, una zona “B” asociada a la región de InAs_xP_{1-x}, una zona “C” para la capa de mojado entre los hilos y por último, una zona “D” para el sustrato. La generación de la celda básica se realiza a partir del algoritmo de Delaunay. Las condiciones frontera se establecieron modelando un hilo tridimensional encerrado en una caja rectangular que posee la misma distribución de composición que el hilo analizado (véase figura III.3.2.4.2.a). Con este procedimiento garantizamos tener la misma fuente de tensiones pero facilitamos el cálculo del mallado. La asociación de la celda unidad con las condiciones frontera da como resultado una entrada que simula

ⁱⁱ Burenkov et al. (1975), Dustand (1997),
<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/mechanic.html>

una capa completa donde los hilos se repiten en la superficie cada 20 nm y donde no se permite la relajación del hilo a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$.

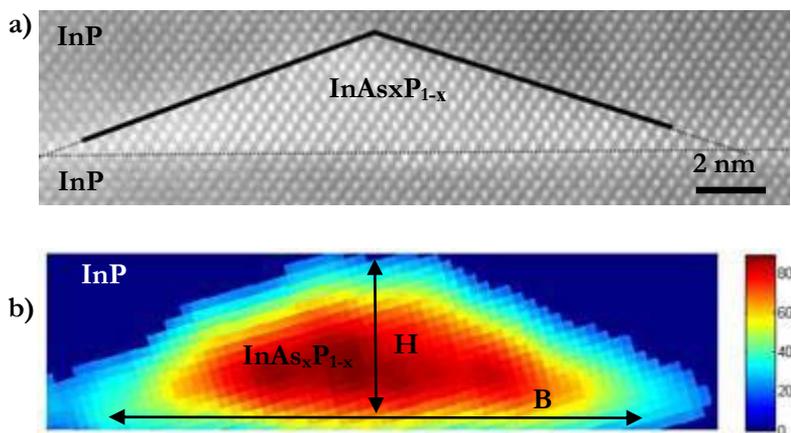


Figura III.3.2.4.1: a) Imagen HAADF-STEM de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de un hilo de esta muestra. b) Imagen filtrada del mapa de composiciones obtenido mediante espectroscopía EELS para la muestra CST_A1.

5- Para introducir el desajuste en la intercara ente los dos materiales se considera una tensión inicial equivalente a la deformación:

$$\epsilon_0 = \frac{a_{\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}} - a_{\text{InP}}}{a_{\text{InP}}} \quad (\text{III.3.2.4.1})$$

por lo que dependerá de la concentración de As en el hilo.

Si la composición del hilo tuviera una distribución simétrica, el parámetro reticular del InP estaría más tensado justo encima del centro de los hilos, es decir, el campo de deformación en el eje x (ϵ_{xx}) dentro de la capa de InP tendría un máximo justo encima del centro del hilos, ya que ésta es la zona donde habría mayor concentración de As. Este máximo de ϵ_{xx} corresponde con un mínimo del campo ϵ_{zz} . La zona más favorable energéticamente para la formación de los hilos posteriores sería la zona de la superficie de la capa de InP situada sobre el centro del hilo inferior. Sin embargo, como se observa en la figura III.3.2.4.1 el mapa de composición de As es asimétrico, por lo que cabe esperar que el máximo de tensión asociado esté desviado hacia una zona que no está situada sobre el centro del hilo inferior. A continuación vamos a cuantificar esta desviación mediante FEA. Partimos del mapa de composiciones obtenido para la muestra CST_A1 y vamos a comprobar la validez del método propuesto en este apartado refiriéndonos a la muestra A7T_A3, la cual consiste en seis capas enterradas de

hilos separados por 5 nm de InP. La elección de esta muestra está causada por el hecho de que presenta un ordenamiento de los hilos casi vertical.

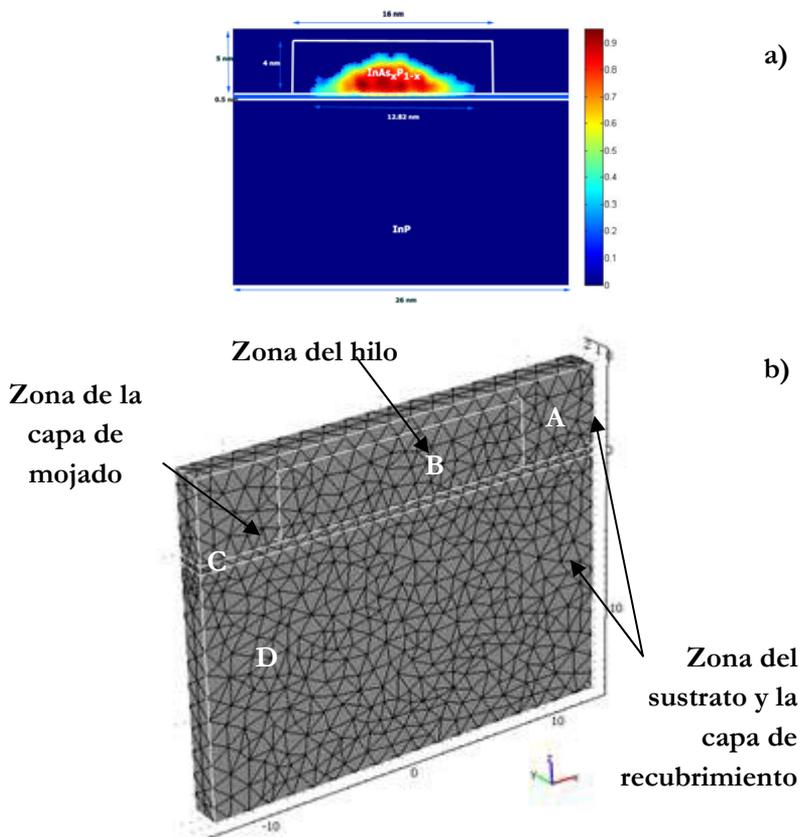


Figura III.3.2.4.2: Esquema de composiciones de partida (a) para configurar los nodos de la estructura (b).

En la figura III.3.2.4.3 se muestran los resultados para la componente x del campo de deformaciones. En este caso el valor de deformación del material define el cambio experimentado por el mismo tomando como referencia su parámetro reticular cuando está relajado, es decir:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}}(\text{final}) - a_{\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}}(\text{inicial})}{a_{\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}}(\text{inicial})} \quad (\text{III.3.2.4.2})$$

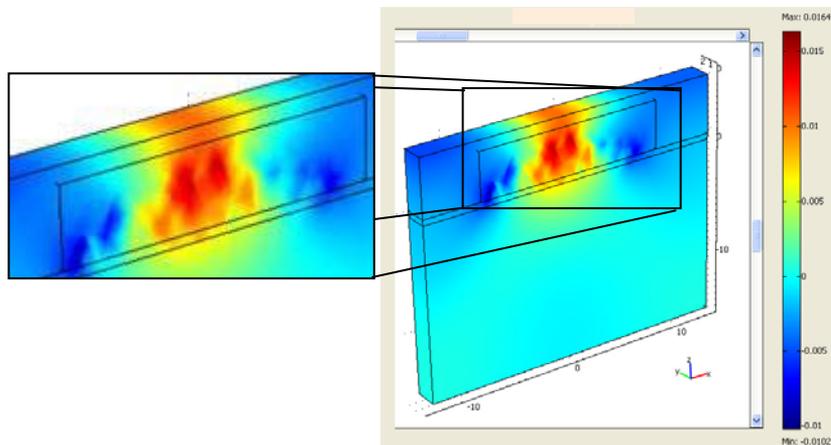


Figura III.3.2.4.3: Representación 3D de la componente x [110] de la deformación (ϵ_{xx}) obtenida mediante cálculos de elementos finitos.

La deformación mostrada en la figura III.3.2.4.4 prueba la existencia de una desviación del máximo de ϵ_{xx} (mínimo de ϵ_{zz}) para $x \neq 0$, donde $x = 0$ indica el centro del hilo. El valor de este desplazamiento es 0,86 nm. El ángulo que forma la línea que pasa por el centro del hilo enterrado en la dirección de crecimiento y la línea que pasa por el centro de la base del hilo y por el punto de la superficie donde ϵ_{xx} es máxima es $9,6^\circ$, para el caso de 5 nm de capa espaciadora.

Con este mismo procedimiento hemos realizado la simulación para un hilo de composición homogénea. El valor encontrado de la tensión no resulta muy diferente. De ello se deduce que la asimetría en la composición de As no afecta significativamente al valor de la tensión en la superficie de la capa de cubrimiento de InP, pero sí es un factor crítico del que depende, como veremos a continuación, la ubicación de los sitios de nucleación de los hilos apilados.

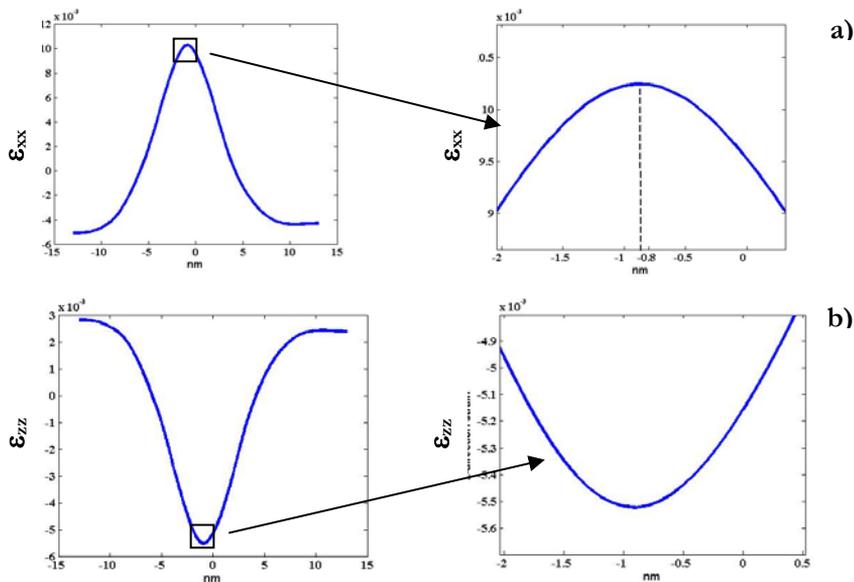


Figura III.3.2.4.4: Las imágenes a) y b) muestran respectivamente el perfil de los valores ϵ_{xx} y ϵ_{zz} (componente [001] de la deformación) frente a la coordenada x obtenidos en la superficie de la capa de 5 nm de recubrimiento de InP. El punto 0 nm en el eje de abscisa corresponde con el centro del hilo enterrado. $x = [110]$, $y = [\bar{1}\bar{1}0]$, $z = [001]$.

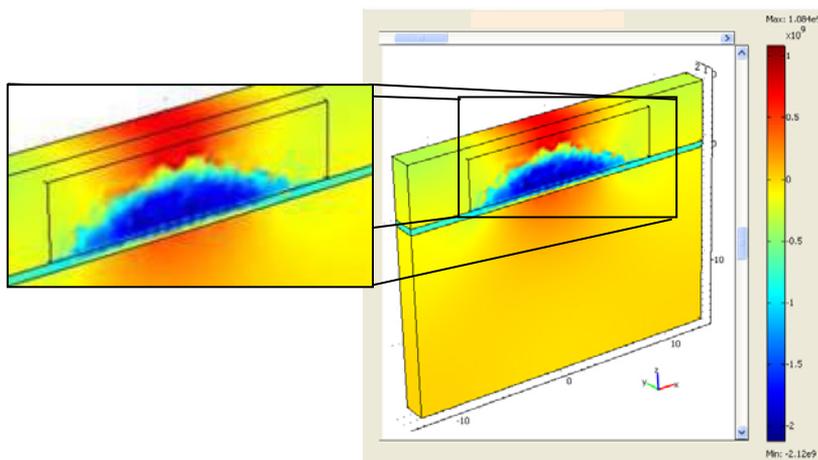


Figura III.3.2.4.5: Representación 3D de la componente x [110] (transversal al hilo) (σ_{xx} , unidades de Pa) para la tensión en la superficie de la capa de recubrimiento de InP con espesor 5 nm.

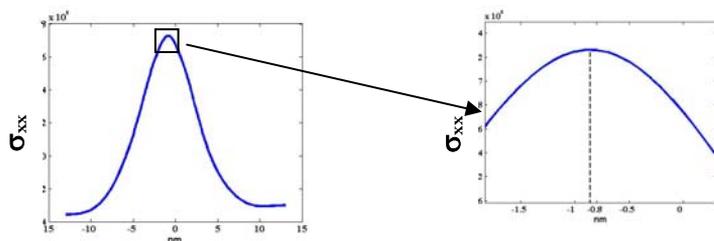


Figura III.3.2.4.6: Perfil de los valores de la función σ_{xx} obtenidos en la superficie de una capa de 5 nm de recubrimiento de InP a la coordenada x. El punto 0 nm en el eje de abcisa corresponde con el centro del hilo enterrado. $x = [110]$, $y = [\bar{1}\bar{1}0]$, $z = [001]$.

Como siguiente paso vamos a determinar la posición en la superficie de la capa de recubrimiento de InP donde los hilos de la segunda capa se nuclearán preferentemente. Esta posición vendrá dada por las zonas en la superficie donde el potencial químico se minimiza. Se define el potencial químico como:

$$\mu = \mu_0 + \mu_E + \mu_S + \mu_M \quad (\text{III.3.2.4.3})$$

donde μ_0 es el potencial químico de una superficie plana y no tensada, μ_M es el potencial químico relacionado con la entropía de mezcla de la nueva aleación formada (Biasiol et al. 1999), el cual depende de la composición de la aleación formada, μ_E hace referencia a la energía elástica y μ_S evalúa la influencia de la energía superficial y por lo tanto depende de la curvatura de la superficie (Liu et al. 2003).

En nuestro caso toda la superficie consiste en un compuesto binario, por lo que el término asociado a la entropía de mezcla no producirá cambios en el potencial químico en unos lugares respecto a otros. El término μ_E alcanzará un valor mínimo en aquellas zonas de la superficie de InP donde la energía elástica se minimice, es decir, donde los valores de σ_{xx} y ϵ_{xx} tengan un valor máximo. Por otro lado, el término μ_S alcanzará a su vez un valor mínimo en superficies cóncavas de la superficie de InP (Yang et al. 2004).

Estas consideraciones nos permiten proponer, teniendo en cuenta la posición de los valores críticos de deformación y tensión mostrados en las figuras III.3.2.4.4 y III.3.2.4.6 respectivamente, que la nucleación preferente de los hilos sobre la superficie de cubrimiento de InP ocurrirá a lo largo de la dirección $[110]$ en una posición desplazada a unas pocas distancias interplanares del cristal, en nuestro caso 4 espaciados (220) con respecto a la posición localizada justo en el centro del hilo enterrado.

En conclusión, el modelo asimétrico de distribución de composiciones permite obtener resultados mediante FEA que determinan la existencia de lugares preferentes de nucleación situado a una distancia en superficie de 0,86 nm tomando como punto de referencia el punto de corte entre la línea [001] que pasa por el centro del hilo inferior y la nueva superficie. En términos de ángulo α , la superficie de una capa de 5 nm de InP tiene un punto preferente de nucleación inclinado $9,6^\circ$ respecto a la línea que pasa por el centro del hilo inferior. Este ángulo está en total concordancia con el valor $\alpha = 9^\circ \pm 5^\circ$ obtenido experimentalmente.

Por otro lado analizando la componente ϵ_{zz} de los mapas simulados a partir del cálculos de elemento finitos (véase figura III.3.2.4.3), hemos extraído un valor máximo de deformación en el centro del hilo de 2,45% respecto al parámetro relajado del propio material. Este valor expresado con relación al propio material puede redefinirse para obtener dicho valor con respecto al parámetro del sustrato. Ello permite comparar los valores obtenidos mediante FEA con los mapas de la componente z del campo de deformación (ϵ_{zz}) extraídos experimentalmente (véase figuras III.2.2.3.1.b y III.3.2.3.2). Si suponemos que el máximo de deformación está asociado a InAs(P) con 85% ó 95% de riqueza en arsénico, el cálculo da como resultado que el anterior porcentaje corresponde a un valor de deformación 5% ó 7% con respecto a InP. Estos valores son muy similares a los obtenidos en la zona correspondiente a la primera capa de hilos del mapa de la figura III.3.2.3.2 para la imagen HRTEM de la figura III.3.2.3.1 con cuatro capas de hilos.

Comparemos ahora el mapa ϵ_{zz} dibujado (figura III.2.2.3.1.b) obtenido de la imagen HRTEM de la figura III.2.2.3.1.a. Esta imagen corresponde a la muestra CST_A con una capa de hilos. Los valores de deformación medidos en este caso son algo menores que los calculados. Esta ligera discrepancia puede explicarse como sigue: si observamos la imagen de la figura III.2.2.3.1.a podemos asegurar que en esa zona de la muestra el espesor del cristal, es decir, la trayectoria que tiene que atravesar el haz en esa zona, es muy bajo, por lo que nos estamos aproximando a las condiciones de “película delgada”, y por lo tanto los valores mostrados en el mapa deben ser inferiores a los reales.

III.3.2.5 DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIONES OBTENIDA MEDIANTE STEM-HAADF

La caracterización estructural mediante CTEM ha permitido conocer la morfología y ordenación vertical de la estructura de los hilos. Las imágenes

HRTEM así como los mapas extraídos del campo de deformación han permitido definir el fenómeno de filtrado para dicho campo a través de las distintas capas de hilos. Por otro lado, mediante análisis FE se ha logrado localizar las zonas preferentes de la formación de los hilos en muestras que están altamente influenciadas por la tensión. Como paso siguiente utilizamos la técnica HAADF-STEM para definir la distribución de composiciones dentro de este tipo de estructura apilada con resolución nanométrica.

En este tipo de imágenes los valores de intensidad en cada píxel son únicamente la representación del número de electrones recogidos por el detector anular de campo oscuro, los cuales han sido dispersados por cada columna atómica hasta un cierto ángulo. La intensidad de estos píxeles da información directa de la composición del material, que en nuestro caso está constituido por In, As y P. Como ya mencionamos en el apartado III.2.2.2, los números atómicos de estos materiales son $Z(\text{In}) = 49$, $Z(\text{As}) = 33$ y $Z(\text{P}) = 19$, por lo que el aumento de intensidad en una columna As(P) está asociado a un aumento de composición de As para un espesor dado. Para conocer esta composición en los hilos bastaría con encontrar la relación de intensidades que existe entre estas columnas. Sin embargo existen ciertos parámetros que dificultan la cuantificación de las imágenes a nivel atómico aún en el caso de que la imagen tenga resolución atómica. Cabe destacar el hecho de que los máximos de la columna para una composición determinada mostrarán diferente intensidad dependiendo del espesor de la muestra adelgazada. Por lo tanto, para la cuantificación a escala atómica es necesario comparar nuestras imágenes experimentales con un conjunto amplio de imágenes simuladas con diferentes espesores y composiciones en la columna asociada a As(P).

En nuestro caso sin embargo, hemos realizado un proceso más sencillo que nos puede servir para demostrar si existe diferencia de composición entre las diferentes capas de hilos. Para ello vamos a comparar la suma de intensidades de los píxeles de una imagen correspondientes a una zona que rodea a un hilo. Así, partiendo de una imagen como la que se muestra en la zona superior derecha de la figura III.3.2.5.1, seleccionamos una hilera vertical de hilos. Sobre esta hilera trazamos un rectángulo que envuelva al primer hilo con unas dimensiones constantes (rectángulo negro de la imagen ampliada), a continuación realizamos este mismo proceso para el hilo de la segunda capa (rectángulo rojo), y así con todas las capas.

Para comparar los rectángulos hemos restado primero la señal de fondo de la intensidad de cada píxel, a continuación hemos normalizado la intensidad suma resultante para todos los píxeles del rectángulo respecto a la de un rectángulo de las mismas dimensiones que cubra la zona de InP. Para tener en cuenta la

variación de espesor entre dos hilos consecutivos de la muestra y con ello falsas variaciones en la intensidad, la normalización se ha realizado con respecto a la zona de InP bajo y sobre los hilos. Estos valores permiten extraer información del incremento del porcentaje de As en determinados hilos respecto a otros.

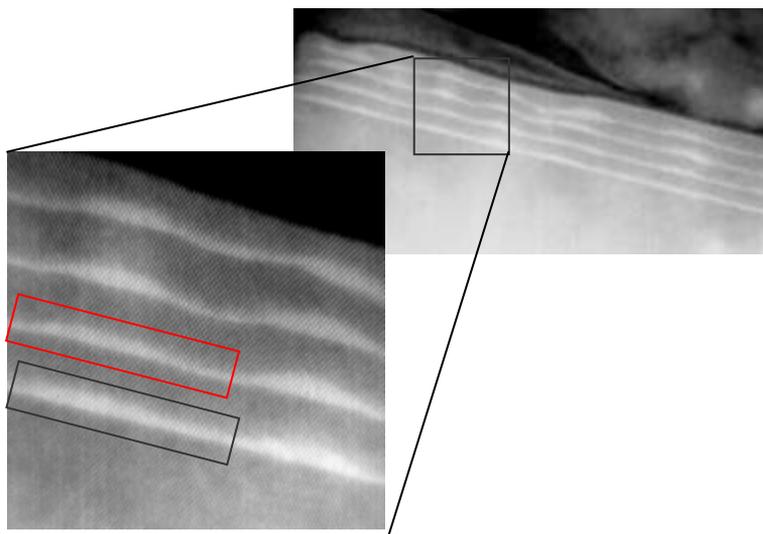


Figura III.3.2.5.1: Imagen HAADF-STEM para la muestra A4T_A1. Los rectángulos negro y rojo son las zonas de InAs analizadas correspondientes al primer y segundo hilos.

En este caso vamos a exponer los resultados obtenidos para muestras apiladas con 5 nm de capa espaciadora, y así establecer definitivamente los efectos del espesor de dicha capa sobre la variación de composición de los hilos apilados. En la figura III.3.2.5.1 se expone una imagen correspondiente a la muestra A4T_A1. En esta figura se puede apreciar, con resolución atómica, la distribución de intensidades que define perfectamente la forma y composición de todas las capas de hilos. En la figura III.3.2.5.2 se presenta la gráfica con los valores de intensidad suma para una de las hileras de hilos estudiadas. Estos valores nos permiten conocer, en cierta manera, el cambio de porcentaje de As en las columnas, lo cual es equivalente a dar una medida del cambio de monocapas de As. Las barras de error corresponden al valor máximo y mínimo de los cocientes entre las intensidades integradas correspondientes al rectángulo seleccionado en la zona del hilo y al rectángulo de la misma área de la zona de InP adyacente, situada justo encima o debajo de la zona del hilo. En la gráfica podemos ver que la intensidad asociada a los rectángulos que envuelven a los hilos de las cuatro capas experimenta un ligero incremento de valor entre las primeras capas. Con ello podríamos confirmar, como se propone desde las medidas de tensión acumulada,

el hecho de que se existen hilos donde se incorpora más cantidad de InAs en la segunda capa con respecto a la primera aún en el caso de que se haya introducido menos cantidad desde las células de crecimiento.

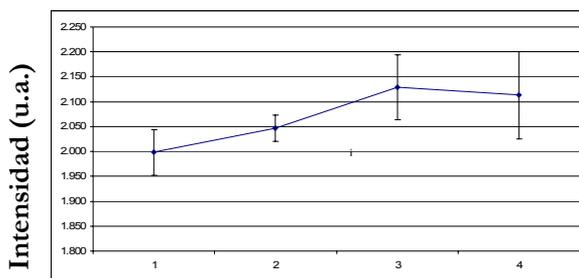


Figura III.3.2.5.2: Valor de la intensidad suma asociada a los rectángulos para cada hilo en la figura III.3.2.5.1.

Este mismo proceso se ha realizado para las zonas de la imagen que corresponden a la capa de mojado a ambos lados de los hilos. En la imagen de la figura III.3.2.5.3 podemos ver la relación de intensidades encontrada para las capas de mojado junto a una columna de hilos. La curva experimenta un descenso del valor promedio, indicando transporte de material hacia el hilo. No obstante, las barras de error no permiten en muchos casos concluir dicho efecto..

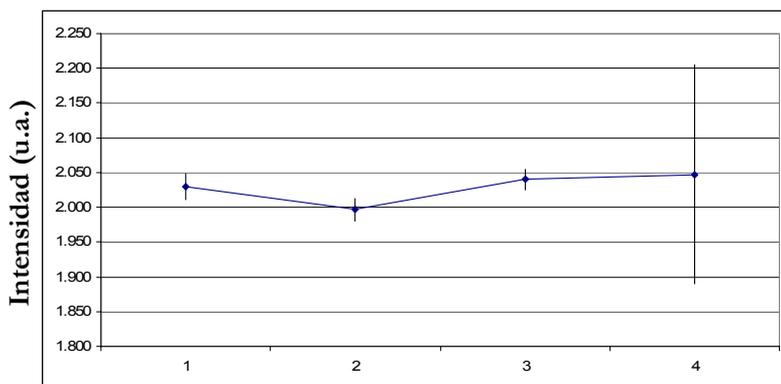


Figura III.3.2.5.3: Valor de la intensidad suma asociada a los rectángulos para cada capa de mojado, obtenido de forma análoga al análisis efectuado para los hilos utilizando los rectángulos de la figura III.3.2.5.1.

Aunque es concluyente el hecho de encontrar columnas de hilos donde se aprecie un incremento de intensidad relativa, en el análisis de diferentes zonas no siempre encontramos esta tendencia. En muchos casos esta intensidad se mantiene y en algunos incluso disminuye. Hay que decir que no es sencillo el análisis de los resultados de las imágenes HAADF-STEM ya que no existe completa

homogeneidad entre los hilos. A fin de cuentas, existen muchos factores a tener en cuenta durante el proceso de crecimiento. No todos los hilos experimentan la misma cinética de crecimiento (Chu et al. 1999). La formación de lugares preferentes asociados a valores críticos del campo de tensiones originados por los hilos de las capas inferiores generan unas zonas de mínimo potencial químico, pero el perfil de este potencial puede verse afectado por los propios procesos de auto-ordenamiento de los hilos en una capa (Barabási 1997, Gutiérrez et al. 2002) que dependen de la composición y temperatura.

Para concluir podemos decir que mediante CTEM se ha comprobado la mejora en la ordenación de los hilos en la estructura cuando disminuye el espesor de capa espaciadora. A través de los mapas del campo de deformación obtenidos en las imágenes HRTEM se ha comprobado la existencia de un campo heterogéneo generado por los hilos enterrados bajo la capa de InP. La transmisión del campo hasta la superficie a través de capas espaciadoras de bajo espesor define zonas energéticamente favorables para la formación de los hilos. Los resultados de análisis de elementos finitos han permitido definir la localización de los lugares preferentes de formación de los hilos sobre una capa espaciadora de 5 nm.

Los resultados RHEED denotan una disminución del espesor crítico para las segundas y restantes capas para espesores de la capa espaciadora bajos. Sin embargo las imágenes HAADF-STEM de alta resolución han permitido comprobar que la incorporación de As en la superficie de las segundas y restantes capas de los hilos se mantiene y en algunos casos incluso aumenta con menor cantidad de As incorporado en la cámara, en concordancia con las medidas in situ de la tensión acumulada. Con ello se constata la mejora en la eficiencia de la incorporación de InAs en determinadas zonas tensadas de la superficie. El campo de tensión junto con los procesos de intercambio As/P y el transporte de In por la superficie tienen como consecuencia la formación de hilos con un menor aporte de material.

III.3.3 INFLUENCIA DE LA DEPOSICIÓN DE InAs

En apartados anteriores ha quedado patente la importancia del campo de tensiones a la hora de generar estructuras apiladas homogéneas. En dicho estudio nos hemos concentrado en un caso particular de estructuras constituidas por una secuencia de repeticiones de hilos y capas espaciadoras crecidas con unas condiciones de temperatura y deposición de InAs específicas. La deposición del espesor crítico para formar los hilos se ha demostrado como una estrategia idónea para alcanzar hilos con un grado menor de heterogeneidad. Sin embargo,

la mayoría de los trabajos sobre estructuras cuánticas apiladas se realizan depositando la misma cantidad de material para cada una de las capas.

En este apartado vamos a analizar la influencia de la deposición de InAs sobre la morfología de los hilos y con ello, sobre el campo de tensiones de la estructura. En este caso vamos a centrarnos en la serie de muestras A4T_A aunque en determinadas ocasiones compararemos estas muestras con las de la serie A7T_A. La serie A4T_A consiste en cuatro capas de hilos crecidos a 515 °C separados por una capa espaciadora de 5 nm de espesor. Esta capa espaciadora se depositó a una temperatura de 380 °C. En la tabla III.3.3.1 se aclaran las diferencias en cuanto a la deposición de As entre las tres muestras que componen esta serie. Además de ello se especifica qué técnica se ha utilizado para controlar la deposición de InAs.

Tabla III.3.3.1: Valores de la deposición de InAs para lograr el crecimiento de los hilos cuánticos.

Muestra	InAs en la 1ª capa de hilos (MCs)	InAs en las restantes capas de hilos (MCs)
A4T _A 1	1,2 - (RHEED)	0,9
A4T _A 2	1,6 -(Micropalanca)	0,9
A4T _A 3	1,9- (RHEED)	1,9

III.3.3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE CTEM.

A continuación se muestran los resultados del estudio de la morfología y distribución en esta serie de muestras. Nuevamente la distribución cualitativa de composiciones se extraerá de las micrografías g002 en campo oscuro obtenidas mediante XTEM y PVTEM. La distribución de hilos en superficie y a lo largo de las distintas capas se extraerá de las imágenes en eje de zona.

En la figura III.3.3.1.1 se presentan imágenes XTEM g002DF para las muestras A4T_A2 y A4T_A3. En primer lugar queremos resaltar el hecho de que nuevamente la superficie de la capa espaciadora de InP para la segunda y demás capas aparecen onduladas como consecuencia del efecto del campo de tensiones. Este efecto era esperable en el momento en el que las muestras tienen una capa espaciadora de 5 nm.

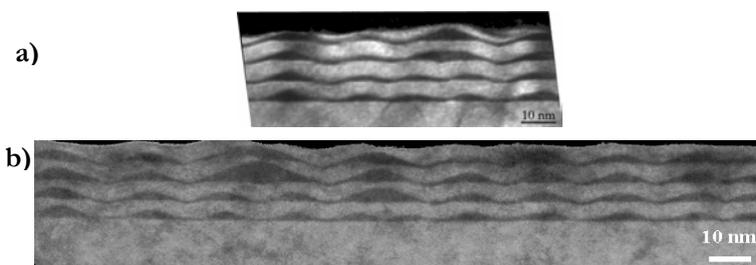


Figura III.3.3.1.1: Imágenes XTEM g002DF de las muestra A4T_A2 (1,6-0,9 MCs) y A4T_A3 (1,9-1,9MCs)

Si ahora comparamos estas imágenes entre ellas y con la imagen HAADF-STEM de la figura III.3.2.5.1 (muestra A4T_A1) podemos observar claras diferencias morfológicas. La homogeneidad de los hilos se deteriora a medida que la deposición de InAs aumenta para la primera capa. Los hilos de la figura III.3.2.5.1 denotan morfología similar. Este comportamiento se ha preservado generalmente para todas las zonas analizadas de la muestra. En este caso la deposición de InAs ha sido la menor de las tres muestras, concretamente el espesor crítico medido por RHEED para todas las capas. Los hilos de la figura III.3.3.1.1.a) corresponden a la muestra A4T_A2 donde se han depositado 1,6 MCs para formar los hilos de la primera capa y 0,9 MCs para las restantes. Los hilos muestran un comportamiento muy parecido al caso de la muestra A4T_A1 salvo en determinadas áreas donde los hilos de las últimas capas rompen la homogeneidad morfológica. Aunque en estas últimas capas la deposición de InAs fue la misma que para la muestra anterior, se han medido algunos valores de incremento de tamaño de casi un 30%. Este hecho se debe muy probablemente al efecto del campo de tensiones generado por un hilo algo mayor. Este campo puede intensificar el fenómeno de nucleación preferente y transporte de In, alcanzando una mayor transmisión hacia las capas superiores.

Por último en la figura III.3.3.1.1.b está representada la estructura de hilos correspondiente a la muestra A4T_A3. En esta muestra la heterogeneidad de tamaños es una característica casi generalizada, ya que se produce un filtrado de tamaño hacia hilos más grandes a costa del material de dos hilos consecutivos como consecuencia de la interacción de sus campos de tensión. Este colapso se produce en muchos casos desde la segunda capa. En nuestro caso, el hilo resultante de la unión posee claramente una gran diferencia de tamaño respecto a los demás hilos, tanto en altura como en longitud de la base. Mientras que para un hilo normal la altura (H) y la longitud de base (B) promedio es de 3 y 13 nm respectivamente, la unión de los dos hilos puede alcanzar los 6 y 25 nm. Este mismo efecto ha sido observado por otros autores pero a diferencia de lo

declarado por Gutierrez et al. 2003, no es un efecto ventajoso ya que en este caso conlleva la formación de hilos mucho más grandes que el resto, empeorando con ello la distribución.

El efecto de aumento descontrolado de tamaño se puede apreciar mejor en la figura III.3.3.1.2. En esta figura se muestra una imagen de la muestra A4T_A3 en visión superficial. En este caso los haces que atraviesan la muestra inciden perpendicularmente al plano de crecimiento. Aunque en esta serie las capas de hilos están enterradas bajo 5 nm de InP, se obtiene una imagen de esos hilos al observarlos a lo largo de la dirección [001]. En la imagen antes mencionada se observan los hilos cuánticos a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. La morfología presenta clara heterogeneidad, de manera que en esta muestra podemos encontrar tanto formación de hilos como de puntos cuánticos. Este fenómeno de formación de islas cuando se supera un valor crítico de deposición de material es observado también en otros compuestos donde la formación del hilo tiene lugar a partir del intercambio del elemento del grupo V (Ohlsson et al. 1998). Como ya mencionamos en el apartado III.3.2.2, este fenómeno ha tenido lugar al superar el espesor crítico de tamaños para que se produzca una relajación de la energía elástica similar a la que se dan en los puntos cuánticos.

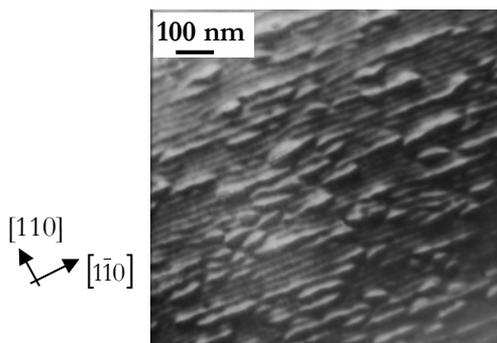


Figura III.3.3.1.2: Imagen PVTEM g200DF de la muestra A4T_A3.

Si comparamos esta figura con la imagen PVTEM de la figura III.3.2.2.1 correspondiente a la muestra A7T_A3, podemos observar que el fenómeno de relajación elástica responsable de la formación de elementos tridimensionales es ahora mucho más pronunciado. La comparación de esta dos muestras es posible ya que las condiciones de crecimiento fueron similares a las de la muestra A4T_A2, con la salvedad del número de monocapas. El aumento de capas apiladas con espaciadores delgados tiene como consecuencia el aumento de tamaño de los hilos (Lee et al. 2002). En este caso se favorece la relajación de energía elástica y la formación de puntos sobre los hilos. Sin embargo este fenómeno casi no se aprecia en la muestra A7T_A3. No debemos confundir el efecto observado en la

muestra A4T_A3 con la simple unión de dos hilos, como es el caso que se presenta en la zona ampliada de la figura III.3.2.2.1.

III.3.3.2 DISTRIBUCIÓN DEL CAMPO DE DEFORMACIONES OBTENIDA MEDIANTE MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE MÁXIMOS

En este apartado vamos a comparar el mapa del campo de tensiones para los dos casos extremos de las muestras de esta serie: A4T_A1 y A4T_A3. Con ello se pretende definir la influencia de la deposición de InAs en la transmisión de la tensión a través de una columna de hilos apilados.

La componente ε_{zz} del campo de deformaciones de la muestra A4T_A1 está representada en la figura III.3.2.2.2. En la figura III.3.3.2.1 se presenta una de las imágenes HRTEM de esta muestra analizada mediante los métodos de búsqueda de máximos. En ella pueden observarse dos columnas con cuatro capas de hilos apilados y separados por 5 nm de InP.

En la figura III.3.3.2.2 se presenta el mapa de contornos para la componente z del campo de deformación obtenida a partir de la imagen HRTEM de la figura III.3.3.2.1ⁱⁱⁱ. Los hilos representados en este mapa correspondientes a las primeras capas poseen valores máximos de deformación que son similares al mapa mostrado en la figura III.3.2.2.2. Sin embargo, si tomamos como punto común las líneas de contorno con valor de deformación 0,05 (5%) se observa que el alcance del campo es mayor en el caso de la muestra A4T_A3, lo cual es una consecuencia directa del número de monocapas depositadas. Si ahora observamos las últimas capas de hilos se encuentra que hay cierta pérdida en la homogeneidad de las líneas de isodeformación en la capa espaciadora. Ello provoca la definición no exacta de lugares energéticamente favorables para el InAs y con ello se dará lugar a una morfología no homogénea en el hilo.

Estos resultados permiten concluir que la deposición de espesor crítico para la formación de los hilos es una adecuada estrategia para mejorar el grado de homogeneidad de la morfología de los hilos, su distribución de tensiones y con ello su composición (Le Thanh et al. 2003).

ⁱⁱⁱ Para la obtención del mapa del campo de deformaciones se han seguido los mismos pasos que para la muestra A4T_A1.

III.3.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE InP SOBRE EL CAMPO DE TENSIONES

En el apartado III.2.2 se analiza el efecto sobre los hilos que tiene la temperatura del sustrato durante el crecimiento de las capas espaciadoras de InP. De dicho análisis se concluye que durante la deposición de la capa de InP sobre los hilos de InAs, el aumento de temperatura potencia los procesos de intercambio As/P en la intercara, provocando una restitución de aproximadamente 1 nm de InP a costa del InAs de los hilos. En el apartado III.3.2.2 se demuestra la existencia de un campo de tensiones heterogéneo que se transmite a través de la capa espaciadora hasta la superficie, y se convierte en fuente de formación de lugares energéticamente más favorables para la nucleación de los nuevos hilos. Hilos de diferente tamaño provocarán campos de tensión diferentes y además esta tensión llegará hasta la superficie con una intensidad que dependerá del espesor de la capa espaciadora. Pues bien, si ahora nos planteamos utilizar este tipo de hilos para crecer una estructura de capas apiladas es necesario que tengamos en cuenta estos dos factores simultáneamente.

En este apartado vamos a mostrar los resultados del análisis realizado de la serie de muestras A7T_B y los vamos a comparar con la serie A7T_A. En ambas series el crecimiento de las siete capas apiladas de hilos se ha realizado bajo las mismas condiciones. La única diferencia que existe entre ambas es la temperatura del sustrato durante la deposición de la capa espaciadora de InP. Si la comparamos con la serie CST se puede decir que la serie A7T_A corresponde a la muestra CST_A y la serie A7T_B a la muestra CST_B. En este apartado nos concentraremos en estudiar la influencia que tiene la temperatura de la capa de InP sobre la morfología y distribución de los hilos, como consecuencia de la transmisión de un campo de tensión diferente.

III.3.4.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM

En el apartado III.3.2.2 se analiza la morfología y la ordenación vertical de la muestra A7T_A1. En ese caso se concluye que el campo de tensiones que alcanza la superficie de una capa espaciadora con espesor de 20 nm no es suficiente para influir en la morfología u ordenación vertical de los hilos de las siguientes capas. Para el caso de las muestras CST se demuestra que al incrementar la temperatura de la capa de InP el tamaño de los hilos sufre una disminución desde ~3 hasta 1,5 nm. Un hilo más pequeño genera a su alrededor un campo de tensión cuyo alcance es menor por lo que pensamos que en el caso de la muestra A7T_B1 tampoco debe aparecer ninguna influencia del campo. Efectivamente, como se observa en la figura III.3.4.1.1, en la que se muestran las imágenes XTEM de las

muestras A7T_B1 (III.3.4.1.1.b) y A7T_A1 (III.3.4.1.1.a), los hilos son menores cuando T_S = 515 °C. Tras obtener imágenes HRTEM de todas las capas vemos que este comportamiento se mantiene.

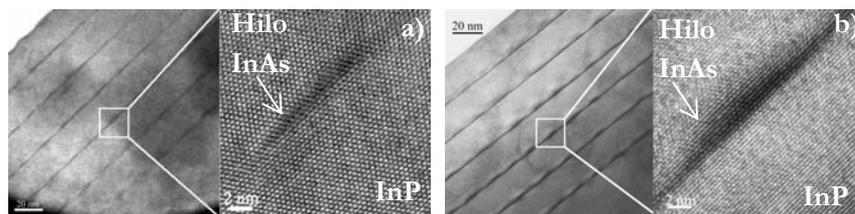


Figura III.3.4.1.1: Imágenes XTEM de la sección $[1\bar{1}0]$ obtenidas en eje de las capas de hilos de las muestras A7T_B1 (T_S = 515 °C) a) y A7T_A1 (T_S = 380 °C) b). De cada una se muestra una imagen HRTEM de un hilo seleccionado donde se observa la diferencia de tamaños.

La figura III.3.4.1.2 muestra una imagen XTEM de la muestra A7T_B2 en la que la capa espaciadora tiene un espesor de 10 nm. Al estudiar esta muestra se advierte cierta pérdida en la ordenación de los hilos respecto a la dirección vertical $[001]$, es decir, los hilos se ordenan a lo largo de las capas apiladas en una dirección inclinada algo más de 18° respecto a la dirección de crecimiento. Además este ángulo no se reduce a lo largo de las capas superiores como sucedía en la muestra A7T_A2.

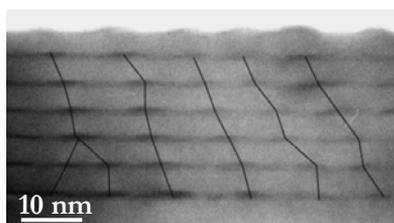


Figura III.3.4.1.2: Imagen g002DF la sección $[1\bar{1}0]$ de las capas de hilos para la muestra A7T_B2 (T_S = 515 °C).

Se observan además zonas de aniquilación (y muy raramente de creación) de hilos que deterioran aún más la distribución de los hilos. Este cambio se produce por dos razones: una es que los hilos son más planos en las muestras A7T_B que en la serie A7T_A y este cambio de morfología supone un cambio en la posición y en la intensidad de los lugares de nucleación preferente, lo cual afecta a la forma y localización de los hilos en las nuevas capas. Andreev y sus colaboradores (1999) proponen a partir de sus estudios teóricos que la distribución del campo de deformación para puntos cuánticos depende muy someramente de su forma, pero

sin embargo muchas experiencias prácticas han demostrado que formas diferentes provocan campos de tensión diferentes, y con ello variaciones en la ordenación vertical (Gutiérrez et al. 2003, Sutter et al. 2001).

Además, como ya comentamos, el aumento de espesor en la capa espaciadora provocará una ordenación de los motivos diferente (Springholz et al. 2000). La generación o aniquilación de motivos a lo largo de las capas es explicado conjuntamente por procesos de migración de átomos (Barabási et al. 1995) y de interacción de los campos de tensión de varios elementos (Xie et al. 2000, González et al. 2000a). Los motivos enterrados bajo una capa espaciadora generan en su superficie una serie de mínimos del potencial cinético-químico. Cuando el campo de dos motivos interactúa se pueden modificar las barreras energéticas del potencial, de manera que se hace posible la formación de nuevos motivos en “lugares intersticiales” o incluso favorecer la formación de un nuevo elemento a partir de dos anteriores.

Observemos la figura III.3.4.1.3. En ella se muestra una imagen XTEM g002DF de la muestra A7T_B4. Como podemos observar, la morfología y distribución son similares a las de la muestra A7T_A3. Este fenómeno resulta razonable en cuanto que hilos más pequeños necesitarán espaciadores más estrechos para producir un campo de tensiones cuya forma e intensidad en la superficie sea similar.

El ángulo α de ordenación vertical entre las dos primeras capas tiene un valor de $16^\circ \pm 8^\circ$. El ángulo β entre la primera y la última capa es $9^\circ \pm 5^\circ$. De estos datos se deduce que aunque también existe una mejora de la ordenación con el número de capas, la localización de los lugares de nucleación aparece muy modificada. Este efecto viene causado por el cambio de morfología, en cuanto a que en este caso la cima de los hilos o cara superior (001) es mayor comparada con los hilos de las muestras A7T_A3 o A4T_A2.

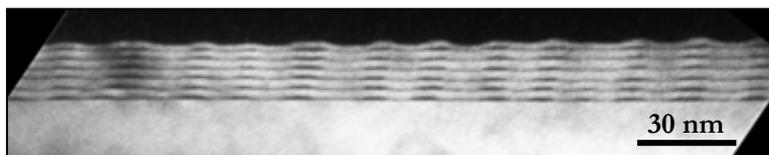


Figura III.3.4.1.3 Imagen g002DF de la sección $[\bar{1}\bar{1}0]$ de las capas de hilos de la muestra A7T_B4.

En esta estructura hemos observado también fenómenos de interacción entre los campos de dos hilos. Esta interacción queda representada por la formación de un nuevo hilo en la siguiente y demás capas. La longitud de la base de estos nuevos hilos corresponde a la suma de la base los dos motivos que interactúan. Como

cabe esperar, estas alteraciones produce elementos incoherentes en la energía de emisión luminiscente de la estructura, empeorando la señal recogida en espectros PL.

Para concluir podemos decir que mediante CTEM hemos mostrado la influencia de la temperatura sobre el proceso de apilamiento de capas de hilos cuánticos. Se muestra la aparición de procesos de creación y aniquilación de hilos para cualquier espesor de capa espaciadora, pero como punto más importante se observa que el deterioro en la ordenación de los hilos a medida que aumentamos el espesor de capa espaciadora es mucho mayor al aumentar la temperatura de este capa, de manera que es necesario reducir el espaciador hasta 3 nm para conseguir una estructura ordenada.

III.3.5 FOTOLUMINISCENCIA DE CAPAS DE HILOS APILADOS

En el presente apartado mostramos los resultados obtenidos mediante fotoluminiscencia para el conjunto de muestras de hilos apilados. El efecto de la capa espaciadora se estudiará concretamente en el conjunto de las muestras pertenecientes a la serie A7T_B, mientras que el efecto de la cantidad de InAs depositado durante la formación de los hilos se analizará a través de la serie A4T_A.

Comparemos primero los espectros obtenidos para la serie A4T_A donde se ha crecido el mismo número de capas de hilos, separadas por el mismo espesor de capa espaciadora. Con ello podremos estudiar el efecto que tiene sobre la emisión de la estructura la única diferencia entre las muestras: la cantidad de InAs depositada para formar los hilos.

En la figura III.3.5.1 se muestra el espectro PL de la serie de muestras A4T_A. En el espectro se observa un desplazamiento del pico de emisión hacia zonas de menor longitud en la señal de emisión para las muestras A4T_A2 y 1, lo cual está asociado a la menor altura de los hilos con respecto a la muestra A4T_A3 (Hopkinson et al. 1992). En todos los casos los picos de emisión pueden asociarse a curvas gaussianas, cada una de ellas relacionadas con una familia de hilos, es decir, con elementos de distintos tamaños.

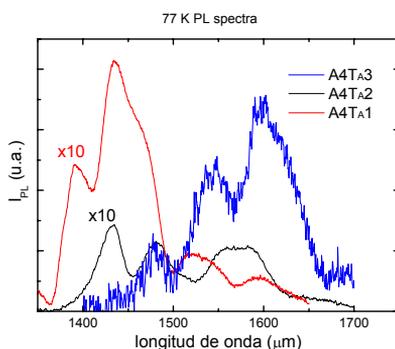


Figura III.3.5.1: Espectros PL para la serie $A4T_{\Lambda}$ donde el valor “x10” indica que la intensidad medida para las muestras $A4T_{\Lambda 1}$ y $A4T_{\Lambda 2}$ es 10 veces mayor que para la muestra $A4T_{\Lambda 3}$.

En el caso de la muestra $A4T_{\Lambda 3}$ se observa un empeoramiento del espectro con respecto al de las otras muestras ya que la emisión ha disminuido un factor de diez. Ello se explica por el empeoramiento de la distribución de tamaños y por la formación de puntos cuánticos. La formación de grandes elementos incoherentes provoca recombinaciones no radiativas de portadores (Wang et al. 1998, Reithmaier et al. 2005).

Analicemos ahora el efecto del espesor de la capa espaciadora. Para ello vamos a centrarnos en la serie $A7T_B$.

En la figura III.3.5.2 se muestra el espectro PL de dicha serie de muestras (Fuster et al. 2004b). En ella puede apreciarse que para cada una de las muestras la señal de la intensidad está definida por una serie de picos sobre los que se puede realizar un ajuste multigaussiano (gaussianas P_1 - P_6) para cuantificar la intensidad integrada bajo la curva. La intensidad de cada pico da información de la variación de la densidad de las distintas familias de hilos, cada una asociada a un rango de energías.

Como primer resultado observamos un desplazamiento de cada uno de los picos hacia energías de emisión menores a medida que disminuye el espesor de la capa espaciadora, lo cual está provocado por el acoplamiento electrónico entre los hilos de capas consecutivas. Dicho cambio queda representado por el desplazamiento de cada uno de los picos (P_1 - P_6) siguiendo las líneas punteadas dibujadas en la imagen. Un efecto similar ya ha sido observado por Miska y sus colaboradores (2005) para el caso de puntos cuánticos de InAs/InP. Brault y sus colaboradores (2000) mostraron sin embargo que puede darse el caso de que se mantenga el pico principal para los hilos cuánticos crecidos con capas espaciadoras de AlInAs aunque disminuya su espesor. En este caso es posible

encontrar efectos de correlación-anticorrelación entre las distintas capas al modificar este parámetro, por lo que nuevamente se afianza la hipótesis del efecto del campo de tensión sobre la formación de los hilos de las capas superiores provocado por un hilo enterrado.

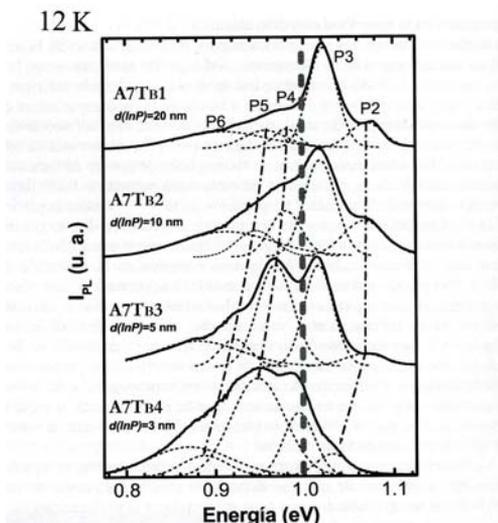


Figura III.3.5.2: Espectros PL para la serie A7T_B.

Por otro lado se observa un filtrado de tamaño en los hilos al disminuir el espesor de la capa espaciadora ya que el pico P3 pierde intensidad mientras que la intensidad de los picos P4 y P5 aumenta en la muestra A7T_B4. Ello se relaciona con el aumento de la densidad de hilos con alturas de 7 MCs respecto a hilos con 6MCs. Por último cabe destacar cierto ensanchamiento de la anchura a media altura (FWMH) del pico P4 lo que se traduce en un ensanchamiento en la distribución de tamaños para la muestra A7T_B4. Dicho ensanchamiento puede venir causado por el aumento y dispersión del tamaño de los hilos, favorecido por la transmisión del campo de tensiones en capas espaciadoras estrechas, junto con la existencia de hilos de altura pequeña, que dificultan la formación de sitios preferentes de nucleación bien definidos.

Otra causa que puede dar lugar a este efecto es la transferencia vertical de los portadores por efecto túnel entre capas de hilos separados por pocos nanómetros, dicho de otro modo, la deslocalización de la función de onda a través de la estructura y la consecuente pérdida de recombinaciones excitónicas dentro de los hilos.

Una posible solución para la mejora de los espectros de emisión sería el aumento del número de monocapas de hilos crecidos. Este efecto ya ha sido probado por Tersoff y sus colaboradores (1996) para estructuras InAs/GaAs, definiendo el

número óptimo de capas para que se produzca la homogenización de morfología según el tamaño y separación de los nano-objetos de la primera capa. El posible efecto de deslocalización vertical de portadores debe ser solventado eligiendo espaciadores con espesores mayores de 3 nm. Sin embargo debe proponerse un límite de espesor de espaciador si queremos aprovechar el efecto del campo de tensiones provocado por hilos enterrados para la obtención de estructuras ordenadas y con tamaños de hilos concretos.

III.4 REFERENCIAS

- Alén B., Martínez-Pastor J., García-Cristobal A., González L., García J. M., “Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires”, *Appl. Phys. Lett.* **78**(25) (2001) 4025.
- Alén B., Martínez-Pastor J., González L., García J. M., Molina S. I., Ponce A., García R., “Size-filtering effects by stacking InAs/InP(001) self-assembled quantum wires into multilayers”, *Phys. Rev. B* **65**(24) (2002) 241301.
- Aspnes D. E., Tamargo M. C., Brasil M.J.S.P., “As capture and the growth of ultrathin InAs layers on InP”, *Appl. Phys. Lett.* **64**(24) (1994) 3279.
- Barabasi A. L., “Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.* **70**(19) (1997) 2565.
- Barna A., Pécz B., Menyhrad M., “TEM sample preparation by ion milling/amorphization”, *Micron* **30**(3) (1999) 267.
- Biasiol G., Kapon E., “Mechanism of self-limiting epitaxial growth on nonplanar substrates” *J. Cryst. Growth* **201** (1999) 62.
- Bierwagen O., Masselink W. T., “Self-organized growth of InAs quantum wires and dots on InP(001): The role of vicinal substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **86**(11) (2005) 113110.
- Brault J., Gendry M., Marty O., Pitaval M., Olivares J., Grenet G., Hollinder G., “Staggered vertical self- organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001)”, *Appl. Surf. Sci.* **162** (2000) 584.
- Browning N. D., Wallis D. J., Nellist P. D., Pennycook S. J., “EELS in the STEM: determination of materials properties on the atomic scale”, *Micron* **28**(5) (1997) 333.
- Burenkov Yu. A., Davydov S. Yu., Nikaronov S. P., *Sov. Phys. Solid. State* **17**(1975) 1446. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/mechanic.html>
- Downes J. R., Faux D. A., O'Reilly E. P., “A simple method for calculating strain distribution in quantum dots structures”, *J. Appl. Phys.* **81**(10) (1997) 6700.
- Chou S. T., Cheng K. Y., Chou L. J., Hsieh K. C., “Ga_xIn_{1-x}As quantum wire heterostructures formed by strain-induced lateral layer ordering”, *J. Appl. Phys.* **78**(10) (1995) 6270.
- Chu L., Arzberger M., Böhm G., Abstreiter G., “Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **85**(4) (1999) 2355.
- Collett S.A., Brown L.M., Jacobs M.H., “Demonstration of superior spatial-resolution of EELS over EDX in microanalysis”, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **68** (1983) 103.

- Colliex C., Tence M., Lefevre E., Mory E., Gu C., Bouchet D., Jeanguillaume C., “Electron Energy Loss Spectrometry mapping”, *Mikrochim. Acta* **114** (1994) 71.
- Dustand D. J., “Strain and strain relaxation in semiconductors”, *J. Mat. Sci.: Mat. Electron.* **8**(6) (1997) 337.
- Ellaway S. W., Faux D. A., “Effective elastic stiffnesses of InAs under uniform strain”, *J. Appl. Phys.* **92**(6) (2002) 3027.
- Fuster D., González M. U., González L., González Y., Ben T., Ponce A., Molina S. I., “Stacking of InAs/InP(001) quantum wires studied by in situ stress measurements: the role of inhomogeneous stress fields”, *Appl. Phys. Lett.* **84**(23) (2004) 4723.
- Fuster D., González M. U., González L., González Y., Ben T., Ponce A., Molina S. I., Martínez-Pastor J., “Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange”, *Appl. Phys. Lett.* **85**(8) (2004) 1424.
- Fuster D., González L., González Y., Martínez-Pastor J., Ben T., Ponce A., Molina S. I., “Emission wavelength engineering of InAs/InP(001) quantum wires”, *Eur. Phys. J. B* **40**(4) (2004) 433.
- Fuster D., González M. U., González Y., González L., “In situ measurements of InAs and InP (001) surface stress changes induced by surface reconstruction transitions”, *Surf. Sci.* **600** (1) (2006) 23
- Gerthsen D., Hahn E., Neubauer B., Rosenauer A., Schön O., Heuken M., Rizzi A., “Composition fluctuations in InGaN analyzed by transmission electron microscopy”, *Phys. Stat. Sol. A* **177**(1) (2000) 145.
- González J. C., Matinaga F. M., Rodrigues W. N., Moreira M. V. B., da Oliveira A. G., da Silva M. I. N., Vilela J. M. C., Andrade M. S., Ugarte D., Silva P. C., “On three dimensional self-organization and optical properties of InAs quantum-dot multilayers”, *Appl. Phys. Lett.* **76** (23) (2000) 3400.
- González L., García J. M., García R., Briones F., Martínez-Pastor J., Ballesteros C., “Influence of buffer-layer morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **76**(9) (2000) 1104.
- González M. U., González L., García J. M., González Y., Silveira J. P., Briones F., “Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembling”, *Microelectron. J.* **35**(13) (2004) 13.
- Grenier S., Proietti M. G., Renevier H., González L., García J. M., García J., “Grazing-Incidence Diffraction Anomalous Fine Structure of InAs/InP(001) self-assembled quantum wires”, *Europhys. Lett.* **57** (4) (2002) 499.
- Grillo V., Lazzarini L., Remmele T., “On the morphology and composition of InAs/GaAs quantum dots”, *Mat. Sci. Eng. B* **91** (2002) 264.
- Grundmann M., “The present status of quantum dot lasers (review)”, *Physica E* **5**(3) (1999) 167.

- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., de Carvalho M. M. G., “Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (23) (2001) 3854.
- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., de Carvalho M. M. G., “Shape transition in self-organized InAs/InP nanostructures”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **707** (2002) 167.
- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., Bortoleto J. R. R., de Carvalho M. M. G., “Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures”, *J. Appl. Phys.* **92**(12) (2002) 7523.
- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., de Carvalho M. M. G., “Vertical stacks of InAs quantum wires in a InP matrix”, *J. Cryst. Growth* **254**(1-2) (2003) 1.
- Gutiérrez M., Herrera M., González D., García R., Hopkinson M., “Role of elastic anisotropy in the vertical alignment of In(Ga)As quantum dot superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **88**(19) (2006) 193118.
- Gong Q., Nötzel R., van Veldhoven P. J., Eijkemans T. J., Wolter J. H., “Wavelength tuning of InAs quantum dots grown on InP (100) by Chemical – Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **84**(2) (2004) 275.
- Hall T. A., “Capabilities and limitations of probe methods for the microanalysis of chemical-elements in biology - a brief introduction”, *Ultramicroscopy* **24**(2-3) (1988) 181.
- Heinrichsdorff F., Ribbat C., Grundmann M., Bimberg D., “High-power quantum-dot lasers at 1100 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **76**(5) (2000) 556.
- Hollinger G., Gallet D., Gendry M., Santinelli C., Viktorovitch R., “Structural and chemical properties of InAs layers grown on InP(100) surfaces by arsenic stabilization”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**(4) (1990) 832.
- Holy V., Springholz G., Pinczolits M., Bauer G., “Strain induced vertical and lateral correlations in quantum dot superlattices” *Phys. Rev. Lett.* **83**(2) (1999) 356.
- Hopkinson M., David J. P. R., Claxton P. A., Kightley P., “Growth of strained InAs/InP quantum wells by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **60**(7) (1992) 841.
- Huang X. Q., Wang Y. L., Li L., Liang L., Liu F. Q., “Realization of highly uniform self-assembled InAs quantum wires by the strain compensating technique”, *Appl. Phys. Lett.* **87**(8) (2005) 083108.
- Isaacson M. S., “Limits of detection sensitivity due to electron beam radiation damage”, *Ultramicroscopy* **28**(1-4) (1989) 320.
- Ishizuka K., “A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method”, *Ultramicroscopy* **90**(2-3) (2002) 71.
- Jeanguillaume C., Collex C., “Spectrum-image: the next step in EELS digital acquisition and processing”, *Ultramicroscopy* **28**(1-4) (1989) 252.

- Jesson D. E., Pennycook S. J., “Incoherent imaging of thin specimens using coherently scattered electrons”, *Proc. R. Soc. (London) A* **441** (1993) 261.
- Kegel I., Metzger T. H., Lorke A., Peisl J., Strangl J., Bauer G., García J. M., Petroff P. M., “Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* **85**(8) 2000 1694.
- Kobayashi Y., Kobayashi N., “In situ interface control of pseudomorphic InAs/InP quantum well structure growth by surface photo-absorption”, *Jpn. J. Appl. Phys. I* **31**(12A) (1992) 3988.
- Kopt D. A., “Measurement of the intensity distribution in a STEM probe”, *Optik* **59**(2) (1981) 89.
- Kret S., Benabbas T., Delamarre C., Androussi Y., Dubon A., Laval J. Y., Lefebvre A., “High Resolution Electron Microscope analysis of lattice distortions and In segregation in highly strained In_{0.35}Ga_{0.65}As coherent islands grown on GaAs(001)”, *J. Appl. Phys.* **86**(4) (1999) 1988.
- Kret S., Cywinski G., Wojtowicz T., Kossut J., Delamarre C., Laval J. Y., Dubon A., Schiffmacher G., “Determination of Mn concentration profile in Cd_(1-x)Mn_(x)Te quantum wells with trapezoid confined potential by HRTEM”, *Proc. X Conference on Electron Microscopy of Solids*, Warsaw-Serock 1999, (1999) 167.
- Kret S., Ruterana P., Rosenauer A., Gerthsen D., “Extracting quantitative information from High Resolution Electron Microscopy”, *Phys. Stat. Sol. B* **227** (1) (2001) 247.
- Kuntz M., Fiol G., Lämmlin M., Bimberg D., Kovsh A.R., Mikhrin S. S., Kozhukhov A. V., Ledentsov N. N., Schubert C., Ustinov V. M., Zhukov A. E., Shernyakov Yu.M., Jacob A., Umbach A., “10 Gb/s data modulation and 50 GHz mode locking using 1.3 μm InGaAs quantum dot lasers”, 13th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology” Proceeding.
- Lee H. S., Lee J. Y., Kim T. W., Choo D. C., Kim M. D., Seo S. Y., Shin J. H., “Dependence of the InAs size distribution on the stacked layer number for vertically stacked InAs/GaAs quantum dots”, *J. Cryst. Growth* **241**(1-2) (2002) 63.
- Lei W., Chen, Y. H., Jin P., Ye X. L., Wang Y. L., Xu B., Wang Z. G., “Shape and spatial correlation control of InAs-InAlAs-InP (001) nanostructure superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **88**(6) (2006) 063114.
- Leonard D., Krishnamurthy M., Reaves C. M., Denbaars S. P., Petroff P. M., “Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surface”, *Appl. Phys. Lett.* **63**(23) (1993) 3203.
- Le Thanh V., Yam V., “Superlattices of self-assembled Ge/Si(0 0 1) quantum dots”, *Appl. Surf. Sci.* **212** (2003) 296.

- Li H. X., Daniels-Race T., Wang Z. G., “Structural and optical characterization of InAs nano-structures grown on high-index InP substrates”, *J. Cryst. Growth* **200**(1-2) (1999) 321.
- Liu P., Zhang Y. W., Lu C., “Three-dimensional finite-element simulations of the self-organized growth of quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. B* **68**(19) (2003) 195314.
- Liu C. P., Preston A. R., Boothroyd C. B., Humphreys C. J., “Quantitative analysis of ultrathin doping layers in semiconductors using High-Angle Annular Dark Field images”, *J. Microsc.* **194** (1999) 171.
- Mazuelas A., González L., García J. M., González Y., Schuelli T., Priester C., Metzger H. T., “Strain determination in MBE-grown InAs quantum wires on InP”, *Phys. Rev. B* **73**(4) (2006) 045312.
- Medeiros-Ribeiro G., Maltez R. L., Bermussi A. A., Ugarte D., de Carvalho W., “Seeding of InP islands on InAs quantum dot templates”, *Appl. Phys. Lett.* **89**(11) (2001) 6548.
- Mikkelsen A., Lundgren E., “Cross-sectional Scanning Tunnelling Microscopy studies of novel III-V semiconductor structures”, *Prog. Surf. Sci.* **80**(1-2) (2005) 1.
- Miska P., Even J., Paranthoen C., Dehaese O., Jbeli A., Senés M., Marie X., “Vertical electronic coupling between InAs/InP quantum-dot layer emitting in the Near-Infrared range”, *Appl. Phys. Lett.* **86**(11) (2005) 111905.
- Moore K. T., Stach E. A., Howe J. M., Elbert D. C., Veblen D. R., “A tilting procedure to enhance compositional contrast and reduce residual diffraction contrast in Energy-Filtered TEM imaging of planar interfaces”, *Micron* **33**(1) (2002) 39.
- Nellist P. D., Pennycook S J., “The principles and interpretation of Annular Dark-Field Z-contrast imaging”, *Advances in imaging and electron physics*, Ed. Academic Press **113**, 147 (2000).
- Niquet Y. M., Priester C., Gourgon C., Mariette H., “Inhomogeneous strain relaxation in etched quantum dots and wires: From strain distributions to piezoelectric fields and band-edge profiles”, *Phys. Rev. B* **57**(23) (1998) 14850.
- Ohlsson B. J., Miller M. S., “Growth of strained GaAs islands on (001)GaP: a RHEED study of quantum wire formation”, *J. Cryst. Growth* **188**(1-4) (1998) 387.
- Pan E., Yang B. J., “Elastostatic fields in an anisotropic substrate due to a buried quantum dot”, *Appl. Phys.* **90**(12) (2001) 6190.
- Pearson G. S., Faux D. A., “Analytical solutions for strain in pyramidal quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **88**(2) (2000) 730.

- Pinczolits M., Springholz G., Bauer G., “Evolution of hexagonal lateral ordering in strain-symmetrized PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum-dot superlattices” *Phys. Rev. B* **60**(16) (1999) 11524.
- Reithmaier J. P., Somers A., Deubert S., Schwertberger R., Kaiser W., Forchel A., Calligaro M., Resneau P., Parillaud O., Bansropun S., Krakowski M., Alizon R., Hadass D., Bilenca A., Dery H., Mikhelashvili V., Eisenstein G., Gioannini M., Montrosset I., Berg T. W., van der Poel M., Mork J., Tromborg B., “InP based lasers and optical amplifiers with wire-/dot-like active regions”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**(13) (2005) 2088.
- Rosenauer A., Remmele T., Gerthsen D., Tillmann K., Foster A., “Atomic scale strain measurements by the digital analysis of transmission electron microscopic lattice images”, *Optik* **105**(3) (1997) 99.
- Ruterana P., Kret S., Vivet A., Maciejewski G., Dluzewski P., “Composition fluctuation in InGaN quantum wells made from Molecular Beam or Metalorganic Vapor Phase Epitaxial layers”, *J. Appl. Phys.* **91** (11) (2002) 8979.
- Schwertberger R., Gold D., Reithmaier J.P., Forchel A., “Epitaxial growth of 1.55 μm emitting InAs quantum dashes on InP-based heterostructures by GS-MBE for long-wavelength laser applications”, *J. Cryst. Growth* **251**(1-4) (2003) 248.
- Sobiesierski Z., Westwood D. I., Parbrook P. J., Ozanyan K. B., Hopkinson M., Whitehouse C.R., “As/P exchange on InP(001) studied by Reflectance Anisotropy Spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **70** (11) (1997) 1423.
- Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G., “Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant”, *Science* **282**(5389) (1998) 734.
- Springholz G., Pinczolits M., Mayer P., Holy V., Bauer G., Kang H. H., Salamanca-Riba L., “Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum dot superlattice”, *Phys. Rev. Lett.* **84**(20) (2000) 4669.
- Sun Z. Z., Yoon S. F., Wu J., Wang Z. G., “Origin of the vertical-anticorrelation arrays of InAs/InAlAs nanowires with a fixed layer-ordering orientation”, *J. Appl. Phys.* **91**(9) (2002) 6021.
- Sutter P., Lagally M. G., “Embedding of nanoscale 3D SiGe islands in a Si matrix”, *Phys. Rev. Lett.* **81**(16) (1998) 3471.
- Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G., “Self-organization in Growth of quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **76**(10) (1996) 1675.
- Walther C., Hoerstel W., Niehus H., Erxmeyer J., Masselink W. T., “Growth, structural, and electrical investigation of self-assembled InAs quantum wires on (001) InP”, *J. Cryst. Growth* **209**(4) (2000) 572.

- Walther T., Humphreys C. J., “A quantitative study of compositional profiles of chemical vapour deposited strained silicon-germanium / silicon layers by Transmission Electron Microscopy”, *J. Cryst. Growth* **197**(1-2) (1999) 113.
- Walther T., Cullis A. G., Norris D. J., Hopkinson M., “Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs”, *Phys. Rev. Lett.* **86**(11) (2001) 2381.
- Wang B. Z., Zhao F. H., Peng Y. H., Jin Z., Li Y. D., Liu S. Y., “Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **72**(19) (1998) 2433.
- Wang Y. L., Chen Y. H., Wu J., Lei W., Wang Z. G., Zeng Y.P., ”Structural and optical properties of InAs/In_{0.52}Al_{0.48}As self-assembled quantum wires on InP(001)”, *J. Cryst. Growth* **284** (3-4) (2005) 306.
- Wang Z. G., Chen Y. H., Liu F. Q., Xu B., “Self-assembled quantum dots, wires and quantum-dot lasers”, *J. Cryst. Growth* **227** (2001) 1132.
- Watanabe K., Kotaka Y., Nakanishi N., Yamazaki T., Hashimoto I., Shiojiri M., “Deconvolution processing of HAADF-STEM images”, *Ultramicroscopy* **92**(3-4) (2002) 191.
- Weiss J. K., Carpenter R. W., “Factors limiting the spatial resolution and sensitivity of EELS microanalysis in a STEM”, *Ultramicroscopy* **40**(3) (1992) 339.
- Wu J., Zeng Y.P., Sun Z.Z., Lin F., Xu B., Wang Z.G., “Self-assembled InAs quantum wires on InP(0 0 1)”, *J. Cryst. Growth* **219**(4) (2000) 180.
- Xie Q., Madhukar A., Chen P., Kobayashi N. P., “Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **75**(13) (1995) 2542.
- Xie Q. H., Brown J. L., Jones R. L., van Nostrand J. E., Leedy K. D., “Growth of vertically self-organized InGaAs quantum dots with narrow inhomogeneous broadening”, *Appl. Phys. Lett.* **76** (21) (2000) 3082.
- Yang B. X., He L., Hasegawa H., “Properties of InAs_xP_{1-x} layers formed by P-As exchange reaction on (001)InP surface exposed to As₄ beam”, *J. Electron. Mater.* **25**(3) (1996) 379.
- Yang B., Liu F., Lagally M. G., “Local strain-mediated chemical potential control of quantum dot self-organization in heteroepitaxy”, *Phys. Rev. Lett.* **92**(2) (2004) 025502.
- Zhi C. Y., Bai X. D., Wang E. G., “Synthesis of semiconductor nanowires by annealing”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (10) (2004) 1802.
- Zhi D., Davock H., Murray R., Roberts C., Jones T. S., Pashley D. W., Goodhew P. J., Joyce B. A., “Quantitative compositional analysis of InAs/GaAs quantum dots by Scanning Transmission Electron Microscopy”, *J. Appl. Phys.* **89**(4) (2001) 2079.
- Zhukov A. E., Kovsh A. R., Maleev N. A., Mikhrin S. S., Ustinov V. M., Tsatulnikov A. F., Maximov M. V., Volovik B. V., Bedarev D. A., Shernyakov

Y. M., Kopev P. S., Alferov Z. I., Ledentsov N. N., Bimberg D., “Long-wavelength lasing from multiply stacked InAs/InGaAs quantum dots on GaAs substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **75**(13) (1999) 1926.

CAPÍTULO IV:

ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs/GaAs(001)

IV.1	INTRODUCCIÓN.....	163
IV.2	ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE ANILLOS CUÁNTICOS.....	164
	IV.2.1 Descripción de las muestras.....	165
	IV.2.2 Caracterización mediante TEM.....	165
	IV.2.3 Análisis de la formación de los anillos cuánticos de InAs.....	169
IV.3	ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE ANILLOS CUÁNTICOS.....	172
	IV.3.1 Descripción de las muestras.....	173
	IV.3.2 Influencia del campo de tensiones sobre la morfología y la distribución de composiciones.....	174
	IV.3.2.1 Caracterización mediante TEM.....	174
	IV.3.2.2 Caracterización mediante HAADF-STEM.....	181
	IV.3.2.3 Distribución del campo de deformaciones obtenida mediante métodos de búsqueda de máximos	182
	IV.3.3 Influencia del campo de tensiones sobre el ordenamiento vertical.....	185
	IV.3.3.1 Caracterización mediante CTEM.....	186
	IV.3.4 Caracterización mediante Fotoluminiscencia.....	190
IV.4	REFERENCIAS.....	193

IV.1 INTRODUCCIÓN

La formación del primer anillo cuántico semiconductor surgió espontáneamente en 1997 durante un proceso de recubrimiento parcial con GaAs de puntos cuánticos de InAs (García et al. 1997). Dicho recubrimiento tenía como fin aumentar el confinamiento de los electrones dentro de los puntos cuánticos. Hoy en día sin embargo ya es posible crecer anillos cuánticos de InAs/InP(001) (Ratz et al. 2003) y de Si/Ge (Cui et al. 2003) mediante el método de recubrimiento parcial de un punto, de InGaAs mediante litografía (Bayer et al. 2003) y GaAs/GaSb siguiendo un proceso bastante diferente (Hu et al. 2000).

El crecimiento de anillos cuánticos ha permitido conocer sus interesantes propiedades. Gracias a su geometría anular con un hueco central podría ser posible atrapar un flujo magnético en su interior y además se podría observar la fase de la función de onda que normalmente es inaccesible en un experimento magnético. Lorke y sus colaboradores (2000) aplicaron espectroscopía de infrarrojo lejano (en inglés FIRS) sobre una serie de anillos cargados cada uno con un electrón para estudiar la transiciones energéticas de los mismos y observaron que bajo la acción de un campo magnético el momento angular del estado fundamental cambia desde $l = 0$ hasta $l = -1, -2, -3, \dots$, con una intensidad de respuesta tres veces mayor a la de los puntos cuánticos (Warburton et al. 2002).

Warburton y sus colaboradores (2000) también consiguieron estudiar excitones neutros y cargados a través del estudio de un anillo cuántico. Bayer et al. (2003) encontraron oscilaciones tipo Aharonov-Bohm en el espectro de emisión fotónica como consecuencia de las recombinaciones de excitones cargados bajo la aplicación de un campo magnético. Estas oscilaciones son muy diferentes a las de un anillo mesoscópico y además dependen de las dimensiones (Voskobyonikov et al. 2002). Resumiendo son muchos los autores que han reportado diferencias teóricas y experimentales en el comportamiento eléctrico y magnético de los anillos cuánticos (Llorens et al. 2001, Li et al. 2001, Li et al. 2002, Haft et al. 2002, Warburton et al. 2000, Granados et al. 2003).

Si unimos la posibilidad de controlar los estados energéticos de las nanoestructuras, su polarizabilidad y su comportamiento magnético al hecho de disponer de una geometría tan característica, y a la posibilidad de poder apilarlos ordenadamente, todo ello hace de los anillos cuánticos elementos interesantes para su utilización en diferentes dispositivos.

En el caso de los anillos cuánticos se ha observado que el factor que controla fuertemente su comportamiento no es únicamente la distribución de indio, sino

también las dimensiones del mismo. Hasta ahora se han realizado muchos estudios donde se muestra cómo las diferencias morfológicas con respecto a los puntos (Granados et al. 2003, 2003b, Climente et al. 2004), e incluso los radios interno y externo (Voskobyonikov et al. 2002, 2004) pueden influir sobre las propiedades ópticas y magnéticas. Por esa razón varias investigaciones se están centrando en la caracterización estructural a los anillos y conocer su distribución de tensiones y de composiciones (Takehama et al. 2003, García et al. 2004, Cui et al. 2003, Offermann et al. 2005, Sztucki et al. 2006, etc). Estos trabajos han demostrado la sensibilidad de la formación de anillos a las condiciones del proceso, y justifican la continuación del análisis de los mismos.

En el presente capítulo estudiamos anillos cuánticos de InAs crecidos mediante MBE sobre sustratos de GaAs(001) en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. Al igual que para los hilos cuánticos, llevamos a cabo primero la caracterización de una capa simple de anillos, y a continuación analizamos el crecimiento de capas apiladas. En nuestro trabajo analizamos la morfología de los anillos y su distribución cualitativa de composiciones, así como la distribución del campo de deformaciones a lo largo de una estructura apilada. Para ello utilizamos las técnicas CTEM, HRTEM, y HAADF-STEM. Por último, al final del capítulo analizaremos la emisión fotoluminiscente de las estructuras apiladas, medida en el Instituto de Microelectrónica de Madrid.

IV.2 ESTUDIO DE CAPAS SIMPLES DE ANILLOS CUÁNTICOS

En este apartado vamos a mostrar los resultados obtenidos para capas simples de anillos cuánticos de InAs crecidos mediante MBE sobre un sustrato de GaAs. Comenzaremos detallando las características de las muestras analizadas, describiremos brevemente el proceso de crecimiento de los anillos y a continuación pasaremos a presentar los resultados de caracterización estructural y de composiciones obtenidos mediante TEM en este grupo de muestras. Estos resultados han permitido modelar el proceso de formación de los anillos a partir de los puntos cuánticos.

IV.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se describen dos muestras:

1) Muestra SR (véase esquema de la figura IV.2.1.1): consiste en una capa simple de anillos cuánticos de InAs crecidos mediante MBE sobre una capa adaptadora de GaAs y sobre un sustrato del mismo material.

2) Muestra SL: corresponde a una estructura de control crecida sobre un sustrato de GaAs. La zona activa consiste en una capa de anillos encerrada entre capas de GaAs con un espesor de 60 nm. Toda esta estructura está a su vez encerrada dentro de una superred de período corto (SPL) compuesta de 21 períodos de 2,5 nm de AlAs con 2,5 nm de GaAs y por último todo ello a su vez está cubierto por 6 nm de GaAs.

El proceso de formación de los anillos cuánticos consiste en primer lugar en depositar $\sim 1,7$ MCs de InAs a 540 °C sobre GaAs y esperar aproximadamente un minuto de proceso de recocido para favorecer la auto-ordenación de puntos cuánticos con un tamaño superior al convencional. A continuación se deposita una fina capa (~ 2 nm) de GaAs a una temperatura de 500 °C, y se espera durante aproximadamente otro minuto. Un preciso control de las condiciones de deposición, temperatura y tiempos de espera provoca, como ya adelantamos en el apartado I.7.1, un fuerte proceso de transporte de material a modo de volcán en erupción desde el núcleo del punto hacia el exterior. Este transporte permite la fabricación de un nano-objeto con morfología anular. Las muestras descritas en este apartado han sido crecidas en el Instituto de Microelectrónica de Madrid bajo la dirección del Dr. Jorge M. García.



Figura IV.2.1.1: Esquema de la capa simple de anillos cuánticos de InAs (muestra SR).

IV.2.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM

A lo largo del presente capítulo vamos a mostrar los resultados obtenidos mediante TEM para analizar la formación de anillos cuánticos a partir de puntos cuánticos. Examinaremos también su morfología y distribución de composiciones tras ser enterrados bajo una capa de GaAs.

Para estudiar la forma y distribución cualitativa de composición de los anillos se han recogido, al igual que los hilos cuánticos InAs/InP(001) (apartado III.2.2.2),

imágenes donde la reflexión 200 estaba fuertemente excitada y bajo condiciones de campo oscuro (g200DF). Sin embargo las dimensiones de los mismos se midieron sobre imágenes obtenidas cuando el cristal estaba orientado en eje de zona [001].

En la figura IV.2.2.1 se muestra una imagen g200DF de la superficie de la muestra SR donde se aprecian claramente formas circulares rodeando un área que corresponde al núcleo “vaciado” del punto cuántico. Estos dos elementos componen una morfología anular por la cual se denomina a estas estructuras anillos cuánticos. La densidad de anillos en la superficie es del orden $4-9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Esta densidad es mucho mayor a la obtenida por Sztucki y sus colaboradores (2006). Esta variación resulta como consecuencia de las diferencias en la temperatura de crecimiento y proceso de recocido.

Debido a la dificultad para medir correctamente el diámetro externo del anillo mostramos únicamente una relación de tamaños del diámetro interno. Como se puede ver en el histograma de la figura IV.2.2.1 podemos ver que la mayoría de los anillos en esta muestra tienen un diámetro entre 30 y 40 nm. Estos valores son comparables, teniendo en cuenta el error cometido al medir sobre imágenes PVTEM, a los radios internos de los anillos medidos por AFM (Lorke et al. 2002).

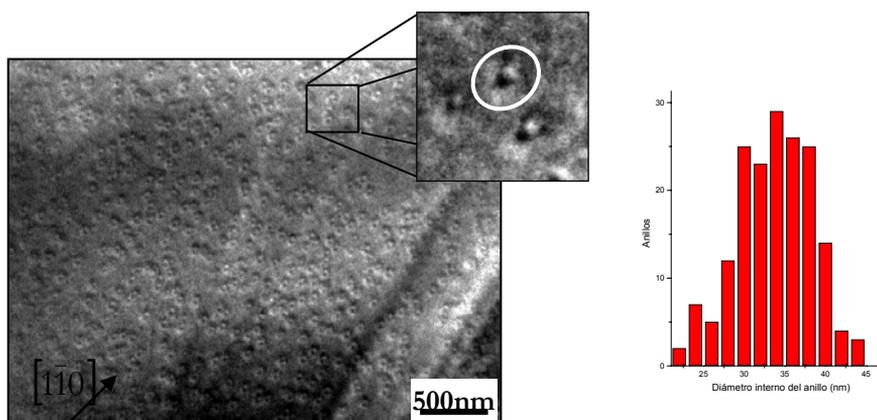


Figura IV.2.2.1: Imagen PVTEM g200DF de la superficie de la capa simple de anillos (SR) donde puede apreciarse la alta densidad de anillos cuánticos. En el histograma se muestra la distribución de los diámetros internos de los anillos.

Por otro lado si observamos detenidamente la ampliación de la imagen de la figura IV.2.2.1 de la muestra SR vemos que los anillos no son simétricos, sino que están ligeramente alargados en una de las direcciones $\langle 110 \rangle$ respecto a la otra. Este hecho puede ser explicado a través de la difusión preferencial del indio

(Horikoshki et al. 1990) o el galio a lo largo de esta dirección (Shiraishi et al. 1992). Sin embargo este alargamiento no es muy fuerte posiblemente debido al hecho de que la formación de anillos bajo un flujo de As_2 , como es nuestro caso, frena la migración de estos elementos (Sztucki et al. 2006, Granados et al. 2003b).

En la figura IV.2.2.2 se muestra una imagen XTEM g002DF de una capa de anillos correspondiente a la muestra SL. En ella se observa que la forma del anillo se mantiene tras recubrirlo con GaAs, es decir, los anillos no sufren modificación de forma. El GaAs incorporado recubre totalmente el anillo y a su vez rellena la zona central del mismo. Ello hace prever la posible utilización de este tipo de elementos como zona activa de una estructura semiconductor para dispositivos optoelectrónicos.

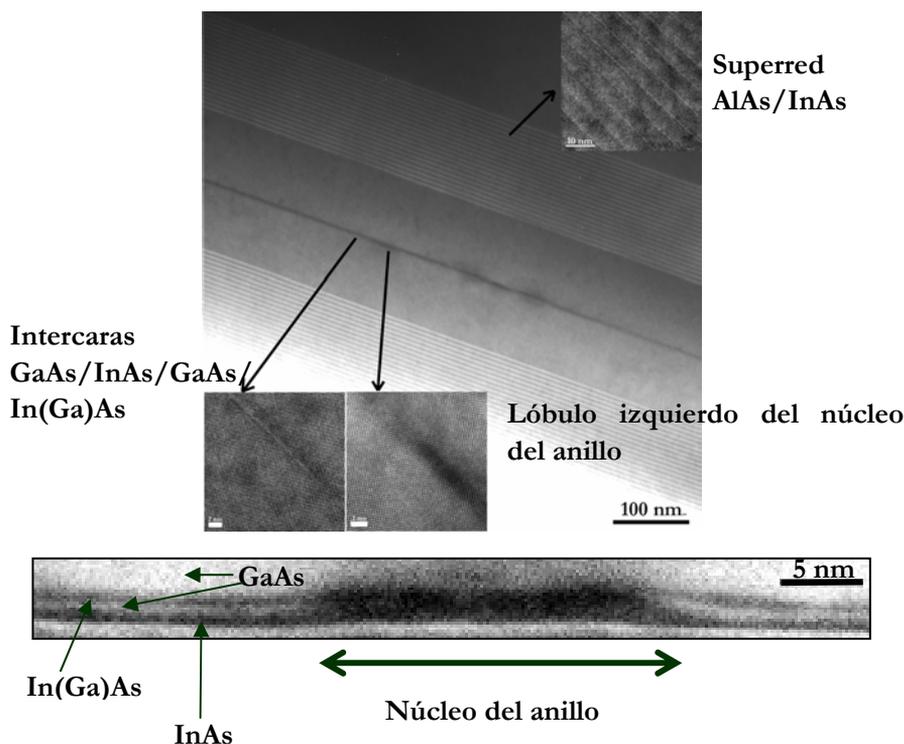


Figura IV.2.2.2: Imagen TEM g002DF de la sección transversal de la estructura de capa simple de anillos encerrada entre GaAs (muestra SL). Sobre la imagen se muestran ampliaciones de imágenes HRTEM de distintas zonas de la estructura y del anillo. La imagen XTEM g002DF inferior corresponde a un anillo completo.

Como ya indicamos anteriormente, las imágenes XTEM g002DF aportan información química; concretamente los contrastes oscuros y claros de los anillos de InAs muestran zonas con mayor y menor riqueza en indio respectivamente. Si observamos la imagen inferior de la figura IV.2.2.2 podemos observar contrastes bastante diferenciados en los anillos: una primera zona central muy oscura, rica en

indio, que definimos como núcleo del anillo y que corresponde al material de la base del punto cuántico abandonado tras la transformación punto-anillo (Lorke et al. 2001, Blossy et al. 2002, Granados et al. 2003, Anders et al. 2002, Werner et al. 2000). La forma de esta zona central puede ser una única zona redondeada, dos montículos o formas intermedias.

Por otro lado, a ambos lados del núcleo se encuentra una zona tan brillante como el sustrato por lo que corresponde a la fina capa de GaAs crecida para provocar la transformación. Sobre la zona central y sobre el GaAs se observa una capa con contraste algo más oscuro, que corresponde a una aleación de In(Ga)As formada a partir del InAs perteneciente al punto cuántico y GaAs de la capa crecida a ambos lados del mismo, es decir, el In durante su difusión superficial se adhiere a la capa de GaAs. La capa de In(Ga)As se extiende decenas de nanómetros alejándose del núcleo y es la que le proporciona al anillo su forma característica. La distancia entre la capa de In(Ga)As y la capa de mojado disminuye a medida que nos alejamos del núcleo del anillo hasta un 20%. Esta disminución corresponde con la definición de alturas que se observan en las imágenes AFM. La observación de estas diferentes geometrías no depende exclusivamente del proceso de difusión de indio durante la transformación (Takehana et al. 2003, García et al. 1997).

El espesor en la zona de muestra analizada es otro factor a tener en cuenta durante el análisis de las imágenes. Para la observación de las muestras con un microscopio electrónico de transmisión es necesario realizar previamente un proceso de adelgazamiento de la muestra para con ello obtener la condición de electrón-transparencia. En la rebanada de material adelgazado varios son los elementos que pueden contribuir a formar la imagen final. Este hecho dificulta, al igual que en puntos cuánticos, la medida de las dimensiones del anillo utilizando micrografías XTEM. En nuestro caso la proyección tiene aún mayor dificultad de interpretación porque en una imagen de la rebanada transversal de un anillo podemos observar la proyección de zonas con InAs, GaAs e InGaAs.

Teniendo presente los posibles errores de medida podemos decir, a partir del análisis de imágenes HRTEM, que el núcleo de los anillos tiene un diámetro máximo de 35 nm, lo cual corresponde aproximadamente con la base de los puntos cuánticos y una altura entre 2,5 y 3,2 nm en la zona donde el lóbulo tiene su máxima altura. La diferencia con las medidas de altura obtenidas mediante AFM están justificadas por el hecho de que las medidas TEM se realizan desde la base del anillos y las de AFM son medidas obtenidas a partir de la diferencia de altura entre la zona más alta y más baja del anillo en superficie. La medida de un núcleo con diámetro por debajo de 35 nm está en concordancia con medidas realizadas mediante X-STM (Offermans et al. 2005). La distancia entre los lóbulos

del anillo es decir, la zona más alta de los montículos y el final del núcleo, está entre 14 y 35 nm. Estos valores son muy similares a los que Lorke y sus colaboradores (2000) definen como radio electrónico y que relacionan con la zona más alta de la capa de InGaAs.

IV.2.3 ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE LOS ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs

Para el estudio de la formación de los anillos cuánticos primeramente se propuso un modelo cinético, donde la transformación morfológica estaba causada por las diferencias en la difusión entre el galio y el indio. La migración de indio altamente activada a estas temperaturas de crecimiento, da lugar a muy diferentes morfologías (Granados et al. 2003). Sin embargo, y como ya explicamos en el apartado I.7.1, la migración de indio no explica la formación de huecos o aún menos la generación de anillos a partir de elementos del grupo V (Ratz et al. 2003).

La otra posible argumentación está basada en un modelo termodinámico donde la transformación se produce por efectos de tensión. Pensemos primero en el punto crecido sobre el sustrato de GaAs. Este se adhiere al sustrato de manera que la tensión superficial está asociada a un ángulo de mojado. La cima del punto está parcialmente relajada, por lo que cuando se cubre parcialmente el punto cuántico ese área no es un lugar favorable para el enlace de GaAs. Este material tenderá a crecer a ambos lados de la base del punto. Si el proceso de crecimiento de GaAs se detiene antes de que se cubra totalmente el punto, tendrá lugar la aparición de una distribución no compensada de fuerzas en la intercara base del punto-capa compresora. La transformación morfológica es posiblemente el agente de equilibrio para esta descompensación. La presión generada en la base del punto por la capa compresora de GaAs provoca una licuación de indio por tensión a esa temperatura y a continuación un proceso de vaciado desde el punto hacia la parte superior de la capa de GaAs.

El supuesto de que la tensión sea uno de los agentes impulsores del cambio morfológico queda demostrado porque dicha transformación únicamente ocurre cuando se realiza para unas condiciones determinadas de cubrimiento del punto. Expresado de otro modo, sólo se produce para una gran altura del punto (Camiya et al. 1999, Granados et al. 2003, García et al. 2004) y para un espesor bajo de capa compresora (Takehana et al. 2003, García et al. 1997), de manera que el punto quede cubierto como máximo el 20% de su altura. No debemos olvidar, sin embargo, que la existencia de asimetrías en la distribución de composiciones de los anillos (Sztucki et al. 2006) sólo puede ser explicada por procesos de

migración de indio. Así que la transformación punto-anillo es un complejo proceso complejo donde procesos termodinámicos y cinéticos deben tenerse en cuenta.

Bottomley (1998, 2000) propone además un proceso termodinámico para la formación de puntos cuánticos ayudados por la migración de indio en una capa licuada debida a la tensión. Para el intervalo de temperaturas del crecimiento Stranki-Krastanow, es posible la licuación del indio bajo condiciones de tensión. Esta tensión biaxial proviene del desajuste reticular entre InAs y GaAs y provocará un cambio en la energía libre del sistema (Bottomley 2002) que tendrá como consecuencia una disminución del punto de fusión de hasta 230 °C (Jayaraman et al 1963). Para una temperatura de aproximadamente 500 °C Bottomley propone que un desajuste reticular en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ entre 1,6 y 1,9% sería suficiente para producir la formación de una monocapa líquida de material, contribuyendo a la migración de indio para la formación de puntos cuánticos. Este desajuste corresponde a una composición de indio de $x = 0,26$. Para esta composición se ha demostrado el crecimiento de puntos (Cheng et al. 1998, Walther et al. 2001). En nuestro caso, tras la formación del punto cuántico, se vuelve a crecer una fina capa de GaAs a ambos lados de la base del punto. Ello ejercerá una presión en el centro del mismo tal que favorecerá la formación de una fase líquida.

Para la formación de los anillos cuánticos es necesaria la fabricación previa de puntos con tamaños superiores a los generalmente encontrados en la bibliografía. En puntos de gran tamaño el potencial químico es tal que la energía de deformación es comparable a la energía de enlace de los átomos (Barabási 1997), por lo que puede favorecerse la disolución de material hacia los laterales del elemento (Gutiérrez et al 2002).

Todos estos factores permiten proponer el siguiente proceso de formación de los anillos de InAs. Partimos de un punto cuántico de InAs de aproximadamente 10 nm de altura (Granados et al. 2003b), cuyo tamaño favorece la disolución de material bajo ciertas condiciones de deformación (véase figura IV.2.3.1.a); sobre este punto se deposita una capa de GaAs de aproximadamente 2 nm de espesor (véase figura IV.2.3.1.b), la cual se forma preferentemente a los lados del punto. Dicha capa generará una presión no balanceada en la base del punto; ese desajuste dará lugar a una transformación a fase líquida de algunas monocapas en el interior del punto. A continuación, para relajar la energía de deformación y balancear las tensiones, parte del material sale expulsado a modo de volcán en erupción hacia los lados del punto (véase figura IV.2.3.2).

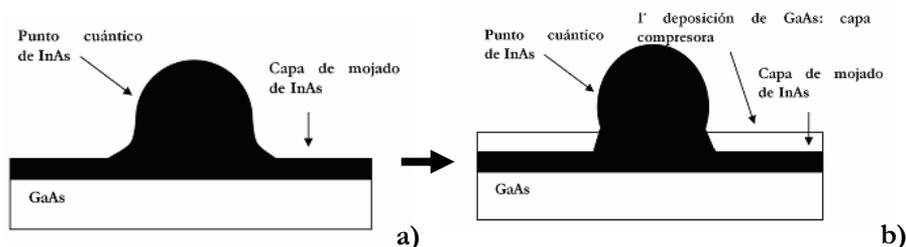


Figura IV.2.3.1: Esquema de los primeros pasos en el proceso de transformación punto-anillo cuántico.

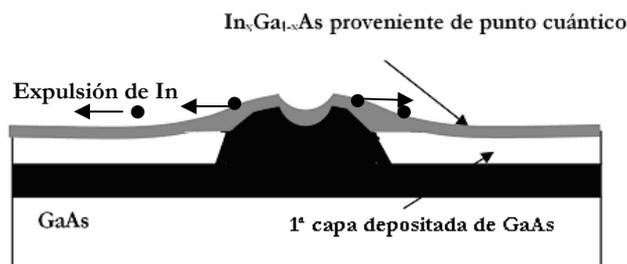


Figura IV.2.3.2: Esquema del último paso en el proceso de transformación punto-anillo cuántico.

Ese proceso de transporte estará regido por la diferencia de longitud de difusión Ga/In y los procesos de aleación In(Ga)As, favoreciendo el movimiento en las direcciones $\langle 110 \rangle$ pero controlando el alcance mediante el enlace con GaAs. El único mecanismo posible que explica la formación de anillos de SiGe es la relajación de la deformación (Cui et al. 2003), sin embargo los anillos de InAs/InP se forman por el balance de tensiones y su forma alargada por la asimetría en la relajación de la tensión propia de este tipo de aleaciones. La diferencia de longitudes de difusión de Ga/In explica las diferentes morfologías y asimetrías en la distribución de composición de anillos de InAs/GaAs.

Resumiendo de todo el análisis realizado para las muestras de capas simples de anillos podemos decir que es posible generar anillos cuánticos distribuidos homogéneamente en una superficie a partir del cubrimiento parcial con GaAs de puntos cuánticos de InAs. A partir de las imágenes CTEM y HRTEM (como las mostradas en la figura IV.2.2.2) hemos definido una distribución cualitativa de composiciones de indio en los anillos. Dicha distribución ha permitido exponer un modelo de formación para los mismos a partir de diferentes factores: la existencia de un núcleo líquido de indio debido a la energía de deformación por desajuste, el conjunto de fuerzas no equilibradas ejercidas por la capa compresora de GaAs, la cual se usa para recubrir parcialmente al punto, y por último los procesos de migración de indio a diferentes temperaturas. Debemos también

mencionar el hecho de que la morfología de los anillos permanece al enterrarlos bajo una capa de GaAs.

IV.3 ESTUDIO DE CAPAS APILADAS DE ANILLOS CUÁNTICOS

El campo de tensiones generado por un punto cuántico enterrado o la interacción resultante de este campo con el de otros elementos enterrados produce una tensión heterogénea que se propaga a través de la capa de cubrimiento (capa espaciadora), alcanzando con ello la superficie. La transmisión se reproduce para cada una de las capas apiladas, produciendo la correlación vertical de los puntos para un determinado espesor de capa espaciadora. Esta correlación puede producir una homogenización y por lo tanto una mejora en la distribución de tamaños (Mukhametzhano et al. 1999, Solomon et al. 1996) o un filtrado del tamaño hacia mayores elementos (Springholz et al. 2000).

Como consecuencia del comportamiento descrito en el apartado anterior se obtendrá una mejora en el pico de la emisión luminiscente en longitudes de onda asociadas al tamaño resultante (Mukhanetzhano et al. 1998, Schmidt et al. 2000), o por el contrario un desplazamiento del pico hacia longitudes de onda más largas (Miska et al. 2005, Ouerghui et al. 2006) y un posible ensanchamiento del pico. En el caso de los anillos cuánticos, al tener una distribución morfológica y de composiciones tan distinta a la de los puntos, no es previsible un tipo de comportamiento igual que el de los puntos en la transmisión del campo de tensiones a través de la capa espaciadora.

Una vez conocido el proceso de formación de anillos a partir de puntos cuánticos de InAs, caracterizada la morfología de los mismos y establecida una distribución cualitativa de composiciones, el siguiente paso en nuestra investigación de los anillos es examinar la posibilidad de fabricar estructuras apiladas de anillos cuánticos, y en caso afirmativo conocer cómo es la morfología y la distribución en las capas superiores. Para ello se caracterizan estructuralmente capas apiladas de anillos y se analiza la transmisión del campo de tensiones a través de la estructura.

La morfología, distribución cualitativa de composiciones y ordenación vertical se ha estudiado mediante la técnica TEM. El campo de tensiones en la estructura de capas apiladas se ha examinado mediante mapas de deformación obtenidos a partir de métodos de *búsquedas de máximos de intensidad* en imágenes HRTEM. Para ello se han seguido los mismos pasos y consideraciones que para el caso de los hilos cuánticos. Por último, las imágenes HAADF-STEM han servido para mejorar los resultados de la distribución de indio encontrada mediante TEM.

En los siguientes apartados pasamos a describir las muestras analizadas de capas apiladas y a continuación dividiremos los resultados de la caracterización de las mismas en dos secciones: la influencia del campo de tensiones sobre la morfología y sobre la ordenación vertical de los anillos en las diferentes capas.

IV.3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Siguiendo los pasos que se describen en el apartado IV.2.1 se han crecido varias series de muestras con tres capas apiladas de anillos cuánticos y una con 31 capas apiladas (véase figura IV.3.1.1). Tras crecer cada capa de puntos cuánticos y provocar la formación de los anillos se deposita una capa espaciadora de GaAs, sobre la cual se forman los puntos de la siguiente capa. Los espesores de la capa espaciadora para estas series de muestras son 3, 4.5 y 6 nm, para el caso de las muestras con tres capas apiladas, y 50 nm para la muestra con 31 capas apiladas. En algunos casos y con el fin de realizar análisis de fotoluminiscencia se finaliza el proceso cubriendo la estructura con GaAs crecido a 600 °C; estas muestras serán denominadas ARC.

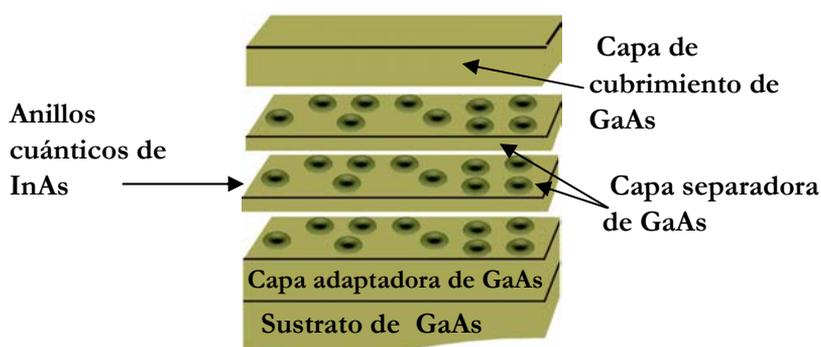


Figura IV.3.1.1: Esquema de las muestras apiladas de anillos cuánticos de InAs.

Dentro de la serie de muestras AR, donde no se ha cubierto la última capas, se analiza también una muestra, denominada AR_D donde no se ha provocado la formación de los anillos en la última capa. El motivo para crecer este tipo de muestra se explicará más adelante en el apartado IV.3.2.1. En la tabla IV.3.1.1 se especifican las características particulares de cada muestra. La muestra ARC-4 es la única muestra en la que se han crecido 31 capas de anillos.

Tabla IV.3.1.1: Características de las series de muestras analizadas en este apartado.

Muestra	Espesor capa separadora (nm)	Capa de cubrimiento de GaAs
ARC-1	3	Sí
ARC -2	4,5	Sí
ARC -3	6	Sí
ARC -4	50	Sí
AR-1	3	No
AR -2	6	No
AR _D -3	6	No

IV.3.2 INFLUENCIA DEL CAMPO DE TENSIONES SOBRE LA MORFOLOGÍA Y LA DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIONES

A lo largo del presente apartado vamos a mostrar los resultados del análisis del efecto del espesor de la capa espaciadora sobre la transmisión del campo de tensiones generado por los anillos enterrados. Nos concentraremos en este caso en el estudio de los cambios morfológicos y de distribución de tensión y composiciones experimentados en las capas superiores. Para ello nos valemos de la microscopía TEM y de los mapas de deformación obtenidos a partir de las imágenes HRTEM.

IV.3.2.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM

En la figura IV.3.2.1.1 se presentan las imágenes PVTEM de la superficie de tres capas apiladas de anillos correspondientes a las muestras AR-1, con 3 nm de capa espaciadora, y AR-2, con 6 nm.

En primer lugar se observa que la muestra AR-1 (véase la figura IV.3.2.1.1.a) presenta en su superficie tres familias de elementos: una de tamaño menor con morfología muy similar a puntos cuánticos que podemos ver en la imagen encerrada por un rectángulo, una de anillos de tamaño medio (círculo punteado) y un tercer grupo de anillos con el mayor tamaño (círculo continuo). Por el contrario, la imagen de la muestra AR-2 (figura IV.3.2.1.1.b) presenta en general anillos con una distribución estrecha de tamaños. Además, en la muestra AR-2, tanto la morfología como dichos tamaños resultan semejantes a los de los anillos pertenecientes a la muestra SR de una capa simple (véase la figura IV.2.2.1).

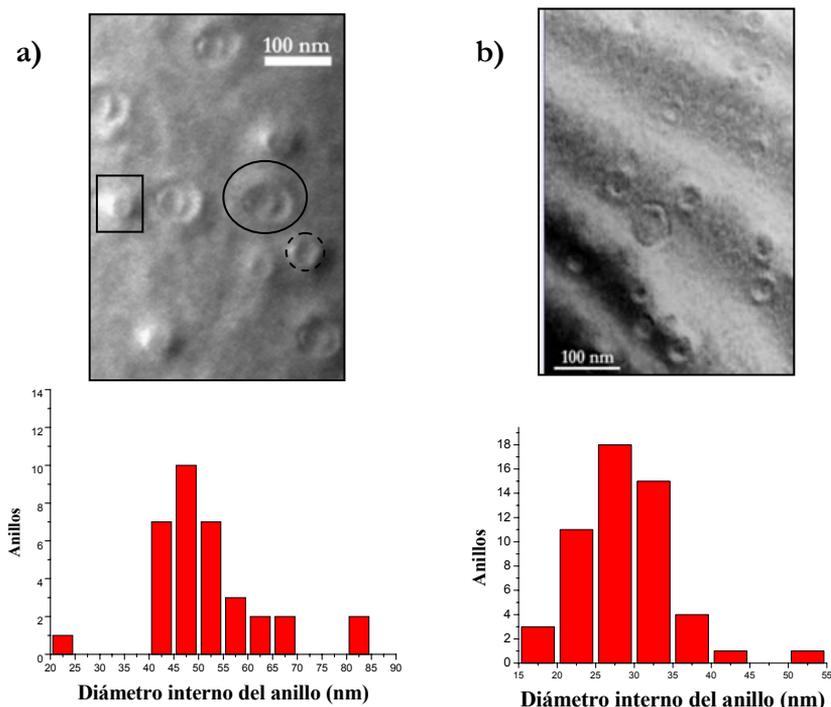


Figura IV.3.2.1.1: Imágenes PVTEM e histograma del diámetro interno para las muestras a) AR-1 (3nm de espaciador) y b) AR-2 (6 nm de espaciador).

Al igual que para la muestra SR, hemos medido los tamaños del diámetro interno de los anillos. Estos tamaños quedan representados en los histogramas bajo las imágenes respectivas de cada muestra. Mientras que en la muestra AR-1 se observa un aumento del tamaño del diámetro interno (40-70 nm), en la muestra AR-2 el tamaño es muy similar al de la muestra SR como ya se observaba en las imágenes correspondientes. Si observamos de nuevo la imagen de la figura IV.2.2.1, correspondiente a la muestra de capa simple de anillos SR, observamos que los anillos presentan morfología regular, sin embargo la imagen de la muestra AR-1 denota un comportamiento contrario.

El hecho de que se formen anillos de diferentes familias en el caso de la muestra AR-1 indica que el campo de tensiones transmitido por la capa espaciadora tiene un perfil muy irregular y diferente al de un punto cuántico. Normalmente una isla o un punto cuántico homogéneo de InAs no enterrado posee la mayor concentración de material en su parte superior (Walther et al. 2001, Werner et al. 2000), y es ahí donde se ha medido la mayor relajación de la energía elástica (Kret et al. 1999, Szticki et al. 2004). Esta distribución definirá líneas de isodeformación distribuidas homogéneamente a su alrededor. Sin embargo, debido al proceso de formación de los anillos, la mayor riqueza de indio está concentrada en la base y

además puede estar separada en dos lóbulos. Como consecuencia de esta distribución, la tensión no se reparte uniformemente, tal y como podemos apreciar en las imágenes de la figura IV.3.2.1.2.

En la figura IV.3.2.1.2 se muestran dos imágenes de un mismo grupo de anillos apilados separados por 6 nm de capa espaciadora pertenecientes a la muestra ARC-3. Cada imagen fue recogida en condiciones diferentes. La primera es una imagen g004BF. Analizando esta imagen se puede obtener información de la deformación generada en la estructura en los planos (002). En ella se observa que la deformación en estos planos, asociada a los contrastes oscuros de la imagen, se reparte sobre toda la parte superior del anillo.

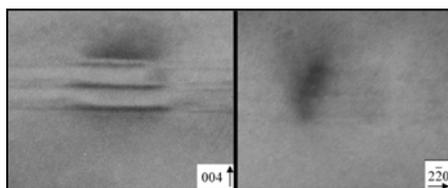


Figura IV.3.2.1.2: Imágenes TEM g004BF y g220BF de la sección transversal de las tres capas de anillos para la muestra ARC-3.

La imagen g220BF proporciona en cambio información sobre la deformación en los planos $\{110\}$ y es en este caso donde observamos la mayor asimetría. La imagen muestra una concentración de deformación en los extremos laterales del anillo. Esta zona de tensión corresponde a la intercara entre el núcleo del anillo rico en indio, la capa compresora de GaAs y la capa de InGaAs formada durante la transformación que da la forma característica al anillo.

Las imágenes g220BF en puntos cuánticos suelen mostrar un contraste oscuro que envuelve a todo el elemento pero que varía desde el centro hasta el radio exterior. Este contraste está asociado a los cambios de tensión por composición a lo largo de estos planos $\{110\}$ a medida que nos alejamos del centro. El análisis de las imágenes de la figura IV.3.2.1.2 deja patente la existencia de un perfil de deformaciones heterogéneo diferente al de un punto cuántico (Barabási 1997) que puede influir sobre los procesos de migración del indio.

Si nos fijamos ahora en la imagen b) de la figura IV.3.2.1.1 se observa, como ya comentamos anteriormente, homogenización de los tamaños para la muestra AR-3. En muchos trabajos sobre puntos cuánticos se observa un aumento en la homogenización de la morfología a medida que disminuye el espesor de la capa espaciadora (Xie et al. 1995). Ello puede hacer pensar que nuestros resultados están en contradicción con lo esperado. La explicación para ello es que la transmisión del campo de tensión provocado por cada anillo enterrado a través

de la capa espaciadora posee un perfil que se modifica en la dirección de crecimiento. Estos campos de tensión pueden interactuar dando lugar a una homogenización de los mínimos de potencial químico para la formación de zonas preferentes de enlace para el indio en la nueva superficie. Si el espesor de la capa espaciadora es muy alto, el resultado de alguna de las interacciones no alcanzará dicha superficie y eso provoca pérdida de formación de anillos. Sin embargo si la capa es demasiado estrecha los campos de cada anillo alcanzarán la superficie provocando la formación de un nuevo objeto dependiendo del perfil de dicho campo, es decir, que dará lugar a diferentes morfologías, como observamos en la imagen IV.3.2.1.1.a de la muestra AR-1.

Si volvemos a analizar el porqué de la existencia de diferentes tamaños de anillos, se podría pensar que el campo heterogéneo de tensiones generado por los anillos de la primera capa tiene una fuerte influencia sobre la formación de los anillos en las capas superiores. Sin embargo también cabe pensar que este campo de tensiones heterogéneo provoque un empeoramiento en la distribución de tamaños en los puntos cuánticos previamente a la formación del anillo, de manera que la heterogeneidad de anillos sea una consecuencia de la heterogeneidad de puntos cuánticos. Esta segunda opción podría cobrar fuerza en cuanto que se observa una disminución del espesor crítico o cantidad de InAs depositada para la formación tridimensional del punto cuántico para un espesor de 3 nm (Granados et al. 2005, Suárez et al. 2004).

Para aclarar cuál es el verdadero efecto de la capa espaciadora respecto a la transmisión del campo de tensiones sobre la forma final de los anillos se ha estudiado una muestra (AR_D-3) donde se formaron dos capas de anillos pero se evitó la formación de los mismos en la tercera capa, es decir, se mantienen los puntos cuánticos en la tercera capa. Como se observa en la imagen de la figura IV.3.2.1.3 de la muestra AR_D-3, los anillos tienen una morfología y relación de aspectos (altura 10 nm y diámetro en la base 30 nm) similares a las aportadas por imágenes de AFM para una capa simple de puntos. Este hecho también fue confirmado para ésta y otras muestras con menor espaciador (3 nm) (Granados et al. 2005). Con este resultado podemos decir que el campo de tensiones heterogéneo tiene mayor influencia sobre los procesos de migración de indio a la hora de formar el anillo que sobre la generación del punto.

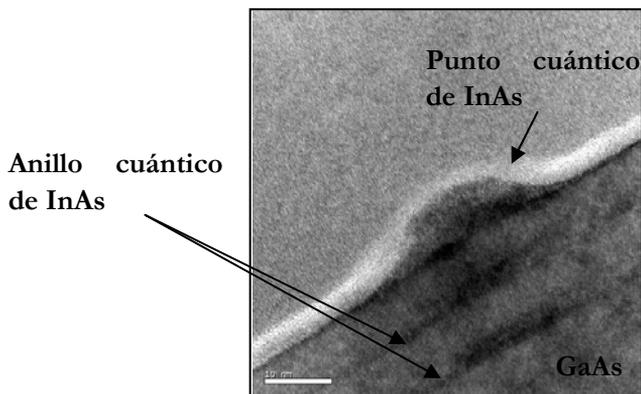


Figura IV.3.2.1.3: Imagen HRTEM de la sección transversal [110] de la muestra AR_D-3.

Observemos a continuación las imágenes TEM g002DF de la figura IV.3.2.1.4. Estas imágenes corresponden a las muestras ARC-1, ARC-2 y ARC-3. Aunque volveremos más adelante a examinar estas imágenes para analizar la ordenación vertical de las capas apiladas, vamos a concentrarnos en este caso en la morfología y distribución de composiciones de las capas. Tanto en la muestra ARC-1 como en la ARC-2 existe un aumento de tamaño de los anillos a medida que aumenta el número de capas, aunque este efecto no se observa claramente en el caso de la imagen V.3.2.1.4.c correspondiente a la muestra ARC-3. El aumento de tamaño observado en las imágenes podría asociarse a efectos de proyección, ya que estamos observando una rebanada de la muestra donde los anillos pueden estar apilados pero inclinados un cierto ángulo, de manera que estuviéramos observando partes diferentes de cada uno de ellos. Sin embargo este efecto ya ha quedado manifestado en las medidas presentadas en los histogramas de la muestra AR-1 y concuerda con el comportamiento observado en estructuras de puntos cuánticos (He et al. 2004, Ledentsov et al. 1996).

Como ya se aclaró anteriormente, un espaciador de 3 nm permite que la propagación del campo de tensión sea un efecto más notable, afectando en mayor grado a los procesos de migración del indio. De ahí que en las muestras ARC-3 y AR-3, ambas con 6 nm de capa espaciadora, no se experimenten efectos apreciables sobre la morfología en los anillos apilados a consecuencia del campo de tensiones.

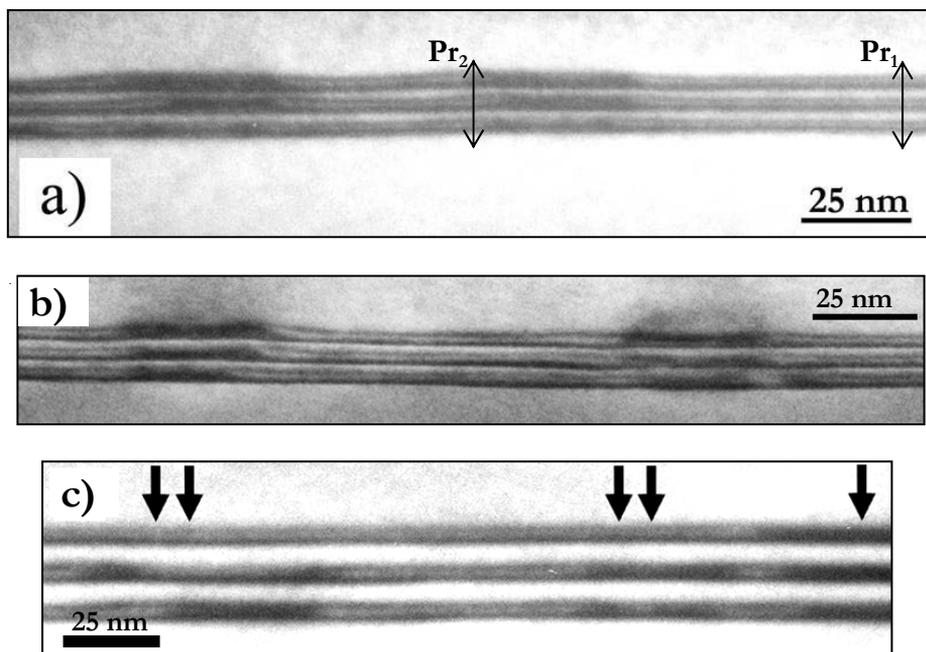


Figura IV.3.2.1.4: Imágenes TEM g002DF de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ de las tres capas de anillos para las muestras ARC-1 (3nm de espaciador) (a) ARC-2 (4,5 nm de espaciador) (b) y ARC-3 (6 nm de espaciador) (c)ⁱ.

Sobre las imágenes TEM g002DF, donde los contrastes están asociados a cambios de composición, hemos trazado una serie de perfiles cruzando las tres capas de anillos en diferentes zonas de los mismos. En la imagen a) de la figura IV.3.2.1.4 se muestran las zonas elegidas para los perfiles: Pr₁ corresponde a una zona alejada del anillo y Pr₂ a otra zona donde finaliza el núcleo del anillo. En la figura IV.3.2.1.5 se muestra una imagen con tres picos principales de intensidad correspondiente a una zona del anillo muy alejada del núcleo (perfil Pr₁ en la imagen IV.3.2.1.4.a). Los picos P₁, P₂ y P₃ corresponden a la primera, segunda y tercera capa de anillos respectivamente. En cada uno se aprecia la formación de dos sub-picos, por lo que cada pico principal se ha deconvolucionado considerando dos curvas gaussianas, las cuales quedan indicadas por Gi₁ y Gi₂ bajo la señal principal en la figura IV.3.2.1.5 (con i = 1, 2, 3). Antes de realizar la deconvolución de la señal de GaAs, se ha sustraído la señal del fondo del perfil original. De las dos curvas gaussianas obtenidas, aquella curva con mayor intensidad corresponde a la capa de mojado de InAs y la de menor intensidad a la

ⁱ Las flechas dibujadas en la imagen c) de la figura servirán como referencia para el estudio de la ordenación vertical de las capas y se explicarán con más detalle en el apartado IV.3.3.1.1.

capa de InGaAs formada sobre la capa compresora de GaAs, ya mencionada en repetidas ocasiones. El pico máximo de In(Ga)As medido para la primera, segunda y tercera capa experimenta una disminución del 30, 40, y 16% respectivamente con respecto al pico asociado a InAs de cada capa.

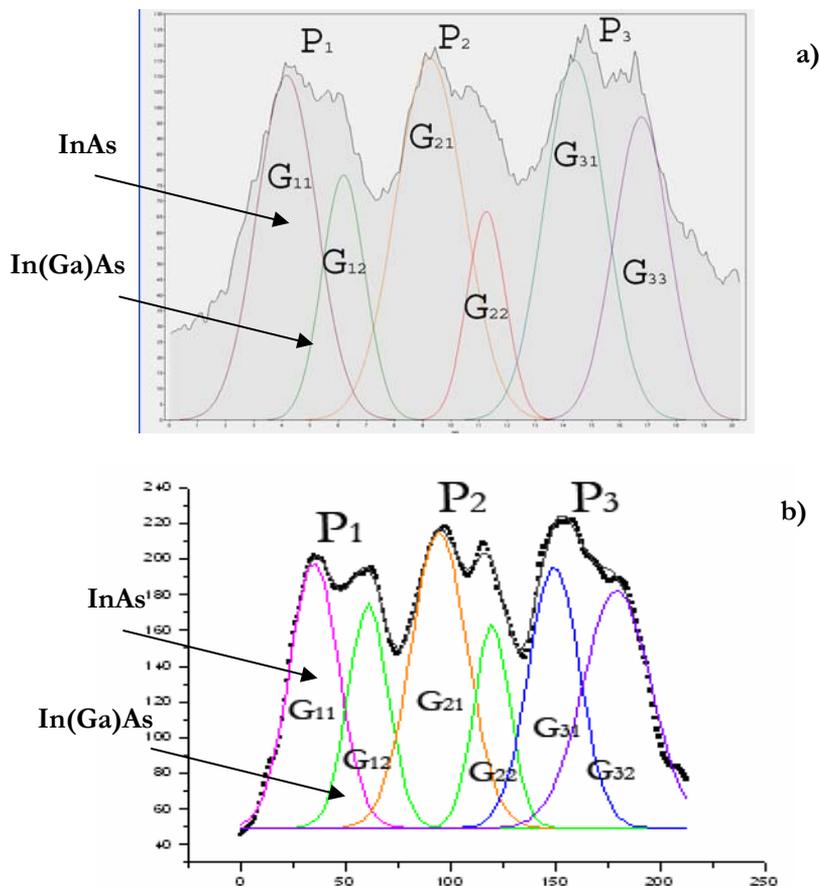


Figura IV.3.2.1.5: Picos de intensidades asociados a las composiciones de In(Ga)As, obtenidos a partir de los perfiles Pr₁ y Pr₂ trazados en la imagen IV.3.2.1.4.a, a través de las tres capas de anillos en una zona alejada del núcleo a) y una zona junto al núcleo del mismo b).

Otros perfiles han sido trazados en diferentes zonas del anillo encontrándose resultados similares (entre un 15 y un 35%) salvo en las zonas donde la capa de InGaAs se une al núcleo del anillo (perfil Pr₂ de la imagen IV.3.2.1.4.a). Un ejemplo de este perfil lo podemos encontrar en la imagen b de la figura IV.3.2.1.5. En estos casos los picos de intensidad correspondientes a la capa de mojado y a dicha capa no experimentan una disminución apreciable. Concretamente en el perfil b de dicha imagen, aunque la segunda capa de anillos de InGaAs presenta una disminución en intensidad con valor 25%, las otras dos

capas presentan una disminución de 9 y 11% respectivamente. Dicho en otras palabras, los perfiles no indican una disminución progresiva en la composición de la capa de InGaAs a medida que nos alejamos del núcleo, sino un cambio significativo desde muy cerca del mismo. Estos resultados dan una idea de los procesos de aleación In/Ga ocurridos durante la formación del anillo cuántico, indicando que la aleación del indio con la capa compresora está altamente potenciada por la movilidad del mismo.

IV.3.2.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE HAADF-STEM

Para confirmar la fuerte aleación In/Ga en la capa de InGaAs surgida durante la formación de los anillos, se han recogido imágenes HAADF-STEM de alguna de las muestras analizadas. Como ya indicamos en el capítulo III, la intensidad de cada píxel en este tipo de imágenes corresponde a las cuentas registradas mediante un detector de los electrones dispersados elásticamente por la muestra a alto ángulo. Por encima de un determinado ángulo de dispersión los contrastes obtenidos tienen relación directa con los números atómicos de los aleantes del material.

En la figura IV.3.2.2.1 se muestra una imagen HAADF-STEM de la muestra AR_D-3, la cual consiste en dos capas de anillos y una de puntos. Aunque en la imagen aparecen ciertos artefactos en la tercera capa causados por la preparación de muestras, podemos observar claramente zonas de intensidad bien definidas. Si nos concentramos por ejemplo en la primera capa podemos observar una fina capa que se extiende a lo largo de toda la imagen y que corresponde con la capa de mojado de InAs. En la zona inferior derecha de la imagen podemos encontrar una zona intensa correspondiente al núcleo del anillo, señalada con una flecha. Una capa contrastada muy débilmente aparece sobre y a ambos lados del mismo, la cual puede asociarse a la nueva capa de InGaAs formada en la transformación. La diferencia de intensidades puede asociarse con una menor riqueza de indio en esta capa con respecto al núcleo del anillo.

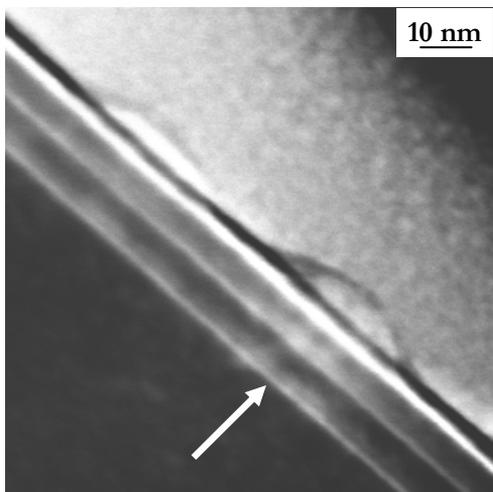


Figura IV.3.2.2.1: Imagen HAADF-STEM de la sección transversal de la muestra AR_D -3.

IV.3.2.3 DISTRIBUCIÓN DEL CAMPO DE DEFORMACIONES OBTENIDA MEDIANTE MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE MÁXIMOS

En apartados anteriores se ha establecido la morfología de los anillos en las capas simples y apiladas, y se ha definido por otra parte una distribución cualitativa de indio en los mismos. Analizamos ahora la distribución de tensiones en la estructura como consecuencia del proceso de transformación y cómo influye esta tensión en los anillos de las capas superiores. Ello nos permitirá proponer un intervalo en la distribución de composiciones para determinadas zonas del anillo. Para el estudio del campo de tensiones se ha analizado alguna de las imágenes HRTEM recogidas para el grupo de muestras apiladas ARC y se ha obtenido el mapa del campo de deformaciones a lo largo de toda la estructura mediante métodos de búsqueda de máximos de intensidad.

Una primera zona de interés es el núcleo del anillo. Por esta razón hemos seleccionado como zona de interés en la imagen de un apilamiento de tres anillos, que corresponde al área donde se unen un lóbulo del núcleo de InAs, la capa compresora de GaAs y la capa de InGaAs. En este caso concreto la zona de interés representada en la imagen a) de la figura IV.3.2.3.1 corresponde a la muestra ARC-3. En esta imagen se pueden observar los contrastes asociados con las tres capas de anillos. El mapa de deformación extraído para esa esta imagen está representado en la imagen b) de esta misma figura. En este área quedan claramente marcados dos estados de deformación: uno de valor bajo en la zona de la derecha y otro de mayor valor en la zona de la izquierda. En la zona derecha podemos observar una línea horizontal cuyo valor de deformación es casi 3% y

sobre ella una zona difusa donde este valor es aproximadamente 2%. La zona de mayor valor de deformación corresponde con la capa de mojado de InAs y la de menor valor con la capa de InGaAs difusamente repartida.

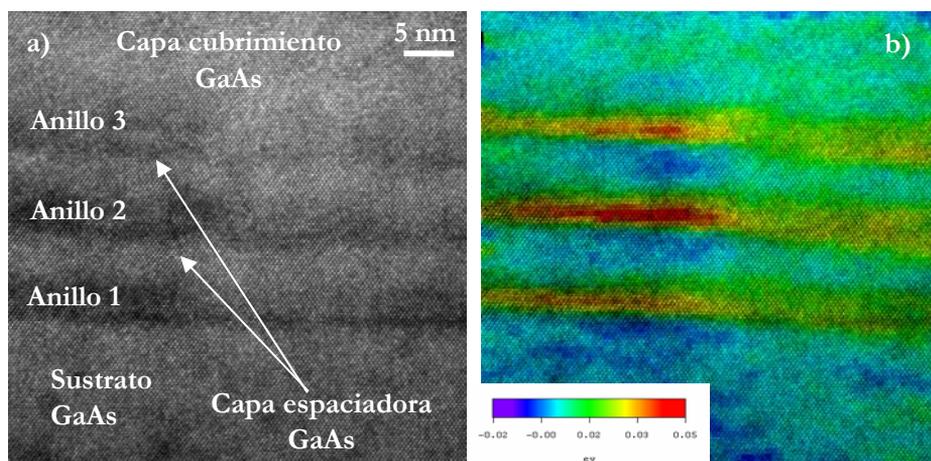


Figura IV.3.2.3.1: a) Imagen HRTEM de la zona correspondiente a la parte derecha del núcleo del anillo para la muestra AR-3. b) Mapa de la componente z del campo de deformaciones respecto al parámetro reticular del GaAs.

En la parte izquierda de la imagen, donde está localizado el núcleo del anillo, vemos que la deformación alcanza valores de 5%. Si utilizamos la ley de Vegard, y nos valemos de las aproximaciones de deformación tetragonal para película delgada y para película gruesa, podemos calcular un intervalo de valores aproximados de composición asociados a esta deformación en la zona del núcleo. La riqueza de indio resultante del cálculo está entre 34 y 51%. Estos valores son algo menores que los obtenidos mediante STM por Offermans y sus colaboradores (2005), pero la diferencia está justificada por el hecho de que en la imagen recogida existe contribución de varios materiales en la dirección en la que el haz atraviesa la muestra, concretamente en este caso es posible que la capa compresora de GaAs esté contribuyendo a la señal, por lo que podrá disminuir el valor obtenido de deformación.

Otro resultado que debemos destacar es que aunque en este tipo de muestras la fabricación de los puntos se realizó depositando el mismo número de monocapas de InAs para las tres capas de anillos, se observa un cambio en las líneas de isodeformación para cada capa. Si nos fijamos en la segunda capa vemos que las líneas de deformación con valor 5% tienen un alcance de hasta 5 MCs en la dirección de crecimiento, mientras que en la primera capa el alcance es únicamente 2 MCs; en cambio, la zona de deformación de 2% ocupa el mismo área para las tres capas. Este resultado no significa que los procesos de expulsión

de indio hayan sido más intensos en la primera capa que en la segunda, ya que en ese caso el área con 2% de deformación también debería ser menor. La verdadera razón es el aumento de cantidad incorporada de InAs en los puntos de la segunda capa con respecto a la primera por efectos de la propagación del campo de tensión. Estos efectos, analizados también para los hilos cuánticos de InAs/InP(001), ya han sido observados en la generación de puntos cuánticos apilados de InAs/GaAs (Lee et al. 2002, Bruls et al. 2003), para los que se propone que la segregación de indio y la propagación del campo de tensiones a través de la matriz de GaAs afectan fuertemente al apilamiento vertical de los mismos.

Cabe mencionar que la disminución del área de deformación del 5% en el tercer anillo se debe a cambios de espesor en la imagen debido a la preparación de muestras. Este hecho se ha deducido del cambio de contraste en la imagen HRTEM.

En la figura IV.3.2.3.2 se muestra una zona similar a la seleccionada en el caso anterior, pero eligiendo preferentemente áreas donde se muestre claramente la nueva capa de In(Ga)As. En la sección a) de la figura se presenta una imagen HRTEM de una columna de tres anillos. En la imagen se pueden observar las tres zonas correspondientes a la capa de mojado de InAs, la capa compresora de GaAs y la capa de InGaAs del anillo. En la zona de la derecha se distingue únicamente el extremo izquierdo del núcleo del anillo. Si observamos ahora el mapa de deformaciones extraído de la imagen de HRTEM podemos primero observar que el extremo del núcleo del anillo alcanza valores de 4%, algo menores que en el caso de la imagen anterior. Este hecho se debe a que estamos midiendo en la zona donde el punto se une a la capa de mojado, en cuyo caso sí aparecen esos valores en la imagen de la figura IV.3.2.3.1.

Esta disminución también se explicaría por un proceso de segregación de indio desde las monocapas inferiores de la capa de mojado hacia la superficie formando una capa “flotante” (Cullis et al. 2002, Showalter et al. 2001) y tras ello hacia la zona superior del punto para favorecer la formación del mismo. Existen paralelamente indicios de que esta capa flotante de indio no contribuye a la deformación de la muestra (García et al. 2004), de ahí que la deformación medida para la capa de mojado sea mucho menor que la del núcleo, aunque debieran tener en un principio la misma composición. Como se menciona en el apartado IV.3.2.1, se han observado zonas junto al núcleo del anillo donde la intensidad de la capa de InGaAs es similar a la de la capa de mojado. Este resultado vuelve a demostrarse al observar que en el mapa de deformaciones esta capa posee una deformación parecida e incluso mayor en algunos casos con respecto a la capa de InAs.

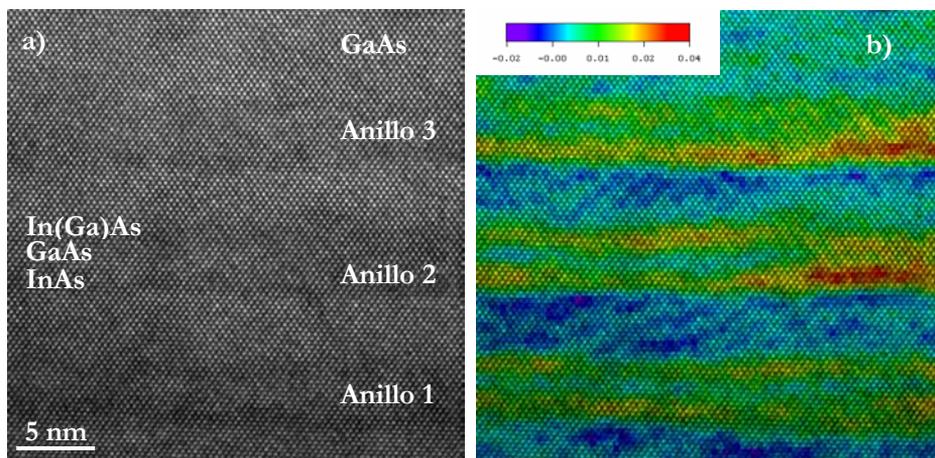


Figura IV.3.2.3.2: a) Imagen HRTEM de la zona correspondiente a la parte izquierda del núcleo del anillo para la muestra AR-3. b) Mapa de la componente z del campo de deformación respecto al GaAs.

Como conclusión para el estudio del efecto del campo de tensión sobre la morfología de los anillos, podemos decir que cuando el espesor de capa espaciadora es menor de 6 nm existe un aumento del tamaño de los mismos. Sin embargo dicho espesor resulta ser adecuado para obtener capas de anillos con morfología similar al promedio de los elementos de una capa simple. Del análisis de los resultados obtenidos para los mapas de deformación podemos decir que existe un núcleo rico en InAs, con una composición entre 34 y 51% de indio. Los mapas de deformación han mostrado también un aumento en la incorporación de indio en la segunda capa de anillos respecto a la primera, a pesar de que se haya depositado la misma cantidad de InAs para la formación de los puntos. La alta definición de cada una de las capas que componen el anillo arrojan como conclusión la existencia de una capa de InGaAs con una deformación similar a la de la capa de mojado justo en las zonas junto al núcleo, pero cuyo valor disminuye a medida que nos alejamos de éste.

IV.3.3 INFLUENCIA DEL CAMPO DE TENSIONES SOBRE EL ORDENAMIENTO VERTICAL

En los apartados previos se ha comprobado la posibilidad de crecer capas apiladas de estructuras tan heterogéneas como son los anillos cuánticos. A partir de ello se ha estudiado el efecto del espesor de la capa espaciadora sobre la morfología de cada una de las capas de la estructura, factor que se ha relacionado con la transmisión del campo de tensión a través de la matriz de GaAs. En el presente apartado se analiza el efecto de dicho campo de tensiones sobre la

ordenación vertical de los anillos a lo largo de las capas, para comprobar con ello la posibilidad de fabricar estructuras de diferentes espaciadores y número de capas donde la estructura no pierda densidad de elementos ni homogeneidad en la superficie. Para el estudio de estas capas apiladas vamos a basarnos en las imágenes CTEM recogidas en diferentes condiciones.

IV.3.3.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE CTEM

A continuación vamos a mostrar los resultados de las imágenes CTEM para las muestras ARC-1, ARC-2, ARC-3 y ARC-4. Primero nos centraremos en las muestras con tres capas apiladas de anillos y a continuación mostraremos el estudio realizado de la ordenación vertical y la densidad superficial para una muestra donde se han crecido 31 capas de anillos con un espaciador alto. Ello nos permitirá aclarar el alcance del campo de tensiones.

Observemos a continuación la figura IV.3.3.1.1; en ella se muestra una imagen g002DF de la muestra ARC-1. Dicha imagen corresponde a la región estudiada en la figura IV.3.2.1.4.a pero recoge una zona más amplia de la muestra. Si la comparamos con las imágenes TEM g002DF correspondientes a las micrografías b y c de la figura IV.3.2.1.4 podemos comprobar que tanto la muestra ARC-1 como la ARC-2 presentan perfecta ordenación vertical para el caso en el que los anillos estén aislados en la primera capa. Si dos anillos se han formado muy próximos en esta primera capa se provoca una interferencia de los campos de tensión que da lugar a la formación de un único anillo cuando aumenta el número de capas. La columna resultante está apilada sobre el anillo de mayor tamaño o que ha sufrido un menor efecto de expulsión del indio durante la transformación. El apilamiento vertical queda reflejado en la imagen de la figura IV.3.3.1.1 donde la zona de anillos apilados está señalada con una flecha simple. Por el contrario, la zona donde interfieren dos anillos para formar uno solo queda señalada por una flecha doble.

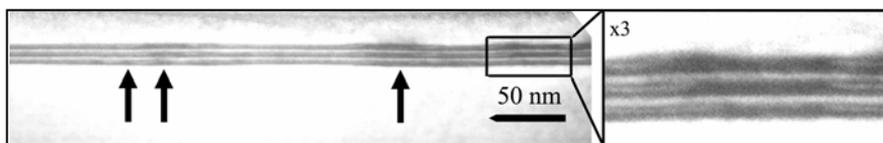


Figura IV.3.3.1.1: Imagen TEM g002DF de la sección transversal de la muestra AR-1, donde se amplía una parte de la imagen que contiene una columna de anillos apilados y ordenados verticalmente.

Esta interferencia da lugar a un proceso de auto-ordenamiento a medida que nos desplazamos por las capas en la dirección de crecimiento (Tersoff et. Al 1996).

En las imágenes de muestras con bajo espesor de capa espaciadora no se encuentran anillos independientes formados en las capas superiores, lo que afianza la existencia de un fuerte proceso de auto-ordenación. Ello indica que aunque el campo de tensiones influye en el proceso de difusión de indio para la formación del anillo más que en la morfología del punto previo, este campo de tensiones también influirá en la localización de los lugares preferentes de formación.

Si observamos ahora las imágenes de la muestra ARC-3 (véase imagen c de la figura IV.3.2.1.4) podemos observar un cierto grado de pérdida en la ordenación vertical en anillos separados por 6 nm de capa espaciadora. Concretamente existen zonas donde se mantiene este ordenamiento (flecha simple en la imagen), y también podemos encontrar zonas no apiladas cuando los anillos de las primeras capas no están aislados. En un número pequeño de columnas esta pérdida se produce incluso en anillos aislados (flechas dobles).

Si analizamos conjuntamente la influencia del campo de tensiones sobre la morfología y la ordenación vertical, vemos que las muestras con espaciador entre 3 y 4,5 nm presentan las características óptimas para la generación de las capas apiladas.

Como caso límite de capa espaciadora para el ordenamiento vertical, a continuación mostramos los resultados obtenidos en la muestra ARC-4, cuyo espesor de capa espaciadora es 50 nm. En primer lugar la imagen XTEM g002DF (véase la figura IV.3.3.1.2.a) denota un adecuado crecimiento de anillos a lo largo de muchas capas, lo cual permitiría realizar estudios magnéticos y de luminiscencia sobre los mismos al aumentar el número de centros activos (Fomin et al. 2005). Sobre estas imágenes se ha realizado una primera estimación de la densidad lineal de anillos para cada capa con el fin de conocer la eficiencia en el crecimiento.

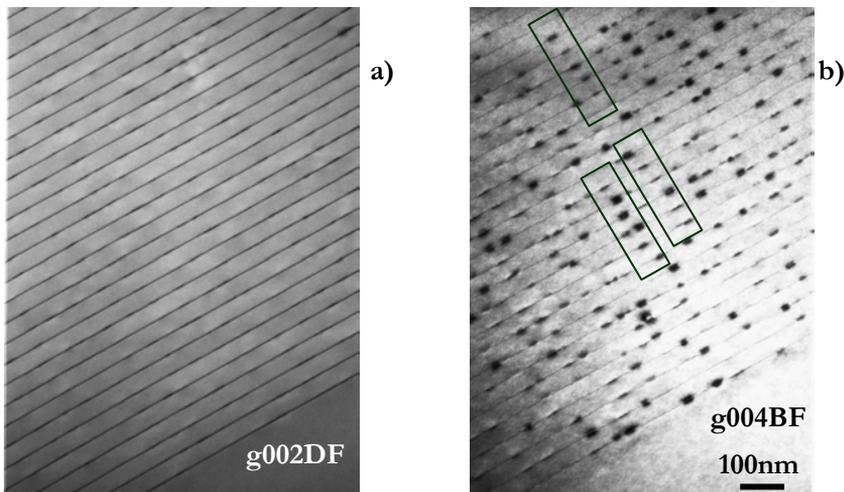


Figura IV.3.3.1.2: Imágenes XTEM g002DF a) y g004BF b) de la muestra ARC-4. La escala es igual en ambas imágenes. Los cuadros representan áreas donde se mantiene el apilamiento vertical de los anillos.

En la figura IV.3.3.1.3 se muestran los valores de esta densidad. A partir de estos valores podemos afirmar que no existe una disminución apreciable del número de anillos al aumentar el número de capas. Observemos ahora la imagen g004BF de esta misma muestra (véase la figura IV.3.3.1.2.b). Este tipo de imágenes aporta, como ya mencionamos antes, información cualitativa del campo de deformación en los planos {002}. Los contrastes oscuros de la imagen corresponden con las zonas de mayor deformación alrededor de cada anillo. Estos contrastes de máxima tensión no alcanzan la superficie de la capa espaciadora, indicando que la intensidad del campo propagado hasta la superficie es baja, siendo sin embargo suficiente para que las capas se ordenen en algunas zonas.

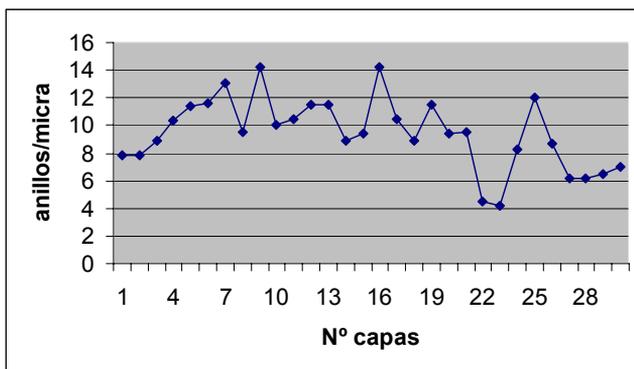


Figura IV.3.3.1.3: Densidad lineal de anillos para las 31 capas de anillos de la muestra ARC-4.

Como ya comentamos anteriormente podemos realizar una primera estimación de la eficiencia en el crecimiento de las capas de anillos a través de una medida de la densidad lineal de los mismos en cada capa. Hay que decir sin embargo que esta medida no es concluyente debido a que en la imagen analizada pueden existir efectos de proyección de elementos y cambios de espesor que alteren el resultado. Por ello vemos necesario buscar una metodología que permita estimar de forma más fiable la densidad de los anillos en cada capa de la estructura apilada.

Existe un método desarrollado en CTEM que permite analizar la densidad y la distribución de capas apiladas de nanomotivos a partir de imágenes XTEM. Este método (Drouot et al. 2003, Beanland et al. 2005) permite definir contrastes químicos en los elementos dentro de cada capa, de forma que se pueden diferenciar de la capa de mojado. Hay que decir que para aplicar este método es necesario que el espesor de la capa de mojado sea suficientemente bajo y el de la capa espaciadora bastante alto, por lo que la utilización de esta técnica sólo ha sido posible para el caso de la muestra ARC-4. Para ello debemos inclinar la muestra hasta que la esfera de Ewald intersekte al espacio recíproco en la reflexión 113. En la figura IV.3.3.1.4 se muestra un esquema de la inclinación de la muestra con respecto al conjunto de haces de electrones del microscopio. Esta inclinación nos permite finalmente observar en una imagen la proyección de cada capa de anillos conjuntamente con la capa espaciadora. La superficie obtenida de capa de anillos con anchura “x” dependerá del espesor “d” de la muestra a través de la relación mostrada en la figura.

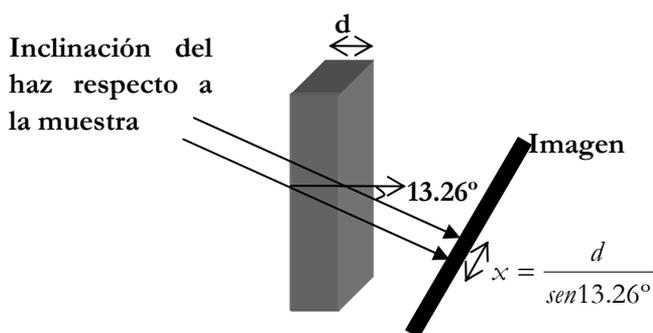


Figura IV.3.3.1.4: Esquema de la formación de la imagen al inclinar la muestra para excitar la reflexión 113.

A partir de la anchura de la proyección de cada capa, medida sobre una imagen TEM adquirida con la muestra orientada según se explica en la figura IV.3.3.1.4, sabremos qué profundidad tiene la rebanada analizada y con ello podremos determinar la distribución superficial de elementos en cada capa. La imagen

XTEM g311DF de la figura IV.3.3.1.5 ha sido obtenida bajo estas condiciones, excitando la reflexión 311. En esta imagen aparecen distintas capas que corresponden con la proyección de las rebanadas de anillos. Al movernos hacia la zona izquierda de la imagen el espesor de la muestra disminuye y con ello la anchura de la capa proyectada. Para el espesor máximo de esta imagen sólo podemos ver dos anillos en profundidad. En cambio en las zonas más finas, donde realizaremos el análisis HRTEM únicamente encontramos un anillo, lo cual demuestra que en las imágenes HRTEM obtenidas no existe contribución de más de un anillo.

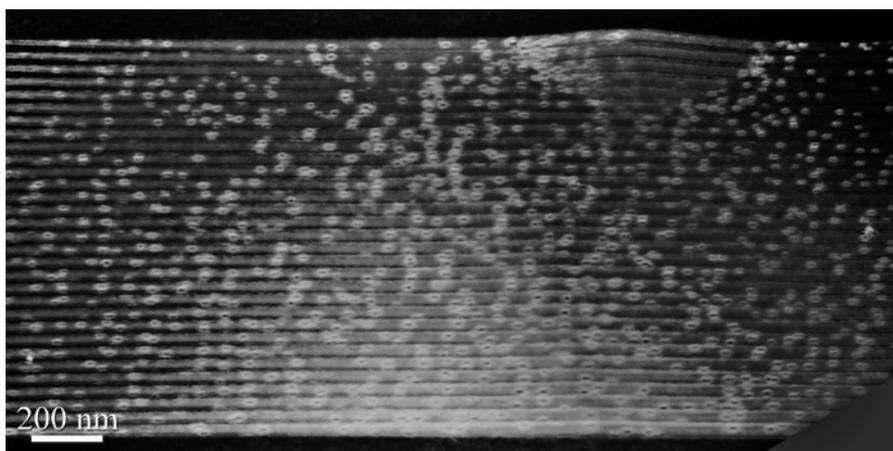


Figura IV.3.3.1.5: Imagen XTEM g113DF de las 31 capas de anillos de la muestra ARC-4.

Sobre esta imagen hemos realizado medidas de la densidad superficial en cada capa y hemos podido comprobar que superficialmente los anillos de todas las capas mantienen una densidad de entre $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ y $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, por lo que queda demostrada la posibilidad de crecer un gran número de capas de anillos para su utilización en dispositivos. Además al observar estas imágenes vemos que existen zonas donde los anillos se ordenan verticalmente, de manera que deducimos que es posible crecer capas que se ordenen verticalmente hasta valores próximos a 50 nm de capa espaciadora.

Como conclusión podemos decir que existe una cierta pérdida en la ordenación vertical de las capas de anillos para capas espaciadoras cuyo espesor sea 6 nm. Aún así se ha comprobado la posibilidad de generar estructuras de muchas capas de anillos manteniendo la densidad superficial de los mismos y su morfología en todas las capas, lo cual es muy interesante para la fabricación de dispositivos electrónicos.

IV.3.4 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FOTOLUMINISCENCIA

En la gráfica de la figura IV.3.4.1 se expone el espectro de fotoluminiscencia de la muestra SL con una capa simple de anillos y el conjunto de muestras de capas apiladas con diferente espesor de capa espaciadora. Este espesor corresponde al conjunto de muestras analizadas ARC-1, ARC-2 y ARC-3. Como se deduce del espectro de fotoluminiscencia, los anillos cuánticos tienen una emisión muy diferente a la de los puntos cuánticos de InAs (García et al. 2004). Los anillos presentan un sensible desplazamiento hacia la región azul del espectro con respecto a los puntos. Este desplazamiento está asociado con la reducción de altura experimentada, lo cual modifica el potencial de confinamiento de las estructuras y con ello los posibles niveles energéticos.

Si comparamos los espectros de las capas apiladas vemos que la muestra con 3 nm de espesor de capa presenta un ensanchamiento del pico y un desplazamiento hacia energía más bajas, lo cual esta en concordancia con la aparición de tres familias de elementos y el aumento de tamaño a lo largo de las capas observado por CTEM. A partir de espaciadores de 4.5 nm vemos que existe una mejora en el pico de emisión, lo que parece indicar un filtrado de tamaños (Ouerghui ET AL. 2006) para la homogenización del mismo a lo largo de las capas. Finalmente la capa con 6 nm tiene un comportamiento muy similar a la capa simple de anillos, lo cual está de acuerdo con los resultados de TEM.

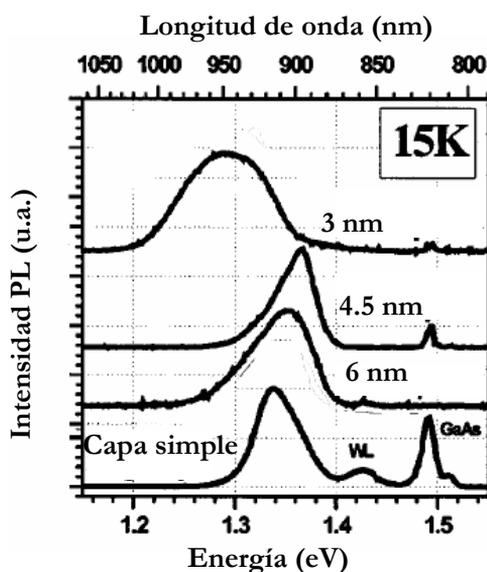


Figura IV.3.4.1: Espectros de fotoluminiscencia a 15 K de las muestras apiladas de anillos ARC-1 (a), ARC-2 (b) y ARC-3 (c).

En resumen, para capas espaciadoras entre 3 y 4.5 nm, los anillos se apilan perfectamente y existe un aumento de tamaño en los anillos. Ello se explica por la transmisión del campo de tensiones. Para capas espaciadoras mayores el tamaño de los anillos es similar al de una capa simple pero existe cierta pérdida de la ordenación vertical. Los mapas de deformación obtenidos a partir de imágenes HRTEM y las imágenes HAADF-STEM permiten confirmar la existencia de una zona rica en indio (34-51%) y una capa de InGaAs con deformación similar a la capa de mojado únicamente en las zonas más próximas al núcleo. El análisis de imágenes TEM g311DF permite concluir que es posible generar estructuras con un gran número de capas sin perder densidad de anillos en las capas.

Los espectros de fotoluminiscencia de los anillos resaltan un desplazamiento hacia la región azul del espectro con respecto a los puntos, el cual está asociado con la reducción de altura en estos elementos.

IV.4 REFERENCIAS

- Anders S., Kim C. S., Klein B., Keller M. W., Mirin R. P., Norman A. G., “Bimodal size distribution of self-assembled $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum dots”, *Phys. Rev. B* **66**(12) (2002) 125309.
- Barabási A. L., “Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.* **70**(19) (1997) 2565.
- Bayer M., Korkusinski M., Hawrylak P., Gutbrod T., Michel M., Forchel A., “Optical detection of the Aharonov-Bohm effect on a charged particle in a nanoscale quantum ring”, *Phys. Rev. Lett.* **90**(18) (2003) 186801.
- Beanland R., “Dark Field Transmission Electron Microscope images of III-V quantum dot structures”, *Ultramicroscopy* **102**(2) (2005) 115.
- Blosssey R., Lorke A., “Wetting droplet instability and quantum ring formation”, *Phys. Rev. E* **65**(2) (2002) 021603.
- Bottomley D. J., “The physical origin of InAs quantum dots on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **72**(7) (1998) 783.
- Bottomley D. J., “Formation and shape of InAs nanoparticles on GaAs surfaces: fundamental thermodynamics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(7B) (2000) 4604.
- Bottomley D. J., “Thermo-piezochemistry of InAs on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **80**(25) (2002) 4747.
- Bruls D. M., Koenraad P. M., Salemink H. W. M., Wolter J. H., Hopkinson M., Skolnick M. S., “Stacked low-growth-rate InAs quantum dots studied at the atomic level by cross-sectional Scanning Tunnelling Microscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **82**(21) (2003) 3758.
- Cheng W. Q., Zhong Z. Y., Wu Y., Huang Q., Zhou J. M., “Multi-sheets $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ quantum dots grown by migration-enhanced epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **183**(4) (1998) 705.
- Climente J. I., Planelles J., Movilla J. L., “Magnetization of nanoscopic quantum rings and dots”, *Phys. Rev. B* **70**(8) (2004) 081301.
- Cui J., He Q., Jiang X. M., Fan Y. L., Yang X. J., Xue F., Jiang Z. M., “Self-assembled SiGe quantum rings grown on Si(001) by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **83**(14) (2003) 2907.
- Cullis A. G., Norris D. J., Walther T., Migliorato M. A., Hopkinson M., “Stranski-Krastanow transition and epitaxial island growth”, *Phys. Rev. B* **66**(8) (2002) 081305.
- Drouot V., Beanland R., Button C. C., Wang X. Y., David J. P. R., Ouali F. F., Holden A. J., “Establishing MOVPE growth of InAs/GaAs quantum dots in a commercial 8x3" multiwafer reactor for optoelectronic applications”, *Inst. Phys. Conf. Ser.s* **180** (2003) 107.

- Fomin V. M., Gladilin V. N., Devreese J. T., Offermans P., Kleemans N., Koenraad P. M., Wolter J. H., Granados D., García J. M., “The Aharonov-Bohm effect in self-assembled InGaAs/GaAs quantum rings”, *4th International Conference on Microelectronics and Computer Science Chisinau, Moldova* 2005.
- García J. M., Medeiros-Ribeiro G., Schmidt K., Ngo T., Feng J. L., Lorke A., Kotthaus J., Petroff P. M., “Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **71**(14) (1997) 2014.
- García J. M., Granados D., Silveira J. P., Briones F., “In segregation effects during quantum dot and quantum ring formation on GaAs(001)”, *Microelectron. J.* **35**(1) (2004) 7.
- Granados D., García J. M., “In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **82**(15) (2003) 2401.
- Granados D., García J. M., Ben T., Molina S. I., “Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum rings on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **86**(7) (2005) 071918.
- Gutiérrez H. R., Cotta M. A., de Carvalho M. M. G., “Shape transition in self-organized InAs/InP nanostructures”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **696** (2002) N5.7.1.
- Haft D., Schulhauser C., Govorov A. O., Warburton R. J., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., “Magneto-optical properties of ring-shaped self-assembled InGaAs quantum dots”, *Physica E* **13**(2-4) (2002) 165.
- He J., Nötzel R., Offermans P., Koenraad P. M., Gong Q., Hamhuis G. J., Eijkemans T. J., Wolter J. H., “Formation of columnar (In,Ga)As quantum dots on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **85**(14) (2004) 2771.
- Horikoshi Y., Yamaguchi H., Briones F., Kawashima M., “Growth-process of III-V-compound semiconductors by migration-enhanced epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **105**(1-4) (1990) 326.
- Hu H., Zhang G.-M., Zhu J.-L., Xiong J.-J., “Low-energy exciton states in a nanoscopic semiconducting ring”, *Phys. Rev. B* **63**(4) (2001) 045320.
- Jayaraman A., Klement W., Kennedy G. C., “Melting and polymorphism at high pressures in some group IV elements and III-V compounds with diamond/zincblende structure”, *Phys. Rev.* **130**(2) (1963) 540.
- Kret S., Benabbas T., Delamarre C., Androussi Y., Dubon A., Laval J. Y., Lefebvre A., “High resolution electron microscope analysis of lattice distortions and In segregation in highly strained In_{0.35}Ga_{0.65}As coherent islands grown on GaAs(001)”, *J. Appl. Phys.* **86**(4) (1999) 1988.
- Ledentsov N. N., Shchukin V. A., Grundmann M., Kirstaedter N., Böhrer J., Schmidt O., Bimberg D., Ustinov V. M., Egorov A. Y., Zhukov A. E., Kop'ev

- P. S., Zaitsev S. V., Gordeev N. Yu., Alferov Zh. I., Borovkov A. I., Kosogov A. O., Ruvimov S. S., Werner P., Gösele U., Heydenreich J., “Direct formation of vertically coupled quantum dots in Stranski-Krastanow growth”, *Phys. Rev. B* **54**(12) (1996) 8743.
- Lee H. S., Lee J. Y., Kim T. W., Choo D. C., Kim M. D., Seo S. Y., Shin J. H., “Dependence of the InAs size distribution on the stacked layer number for vertically stacked InAs/GaAs quantum dots”, *J. Cryst. Growth* **241**(1-2) (2002) 63.
 - Li S-S., Xia J-B., “Electronic states of InAs/GaAs quantum ring”, *J. Appl. Phys.* **89**(6) (2001) 3434.
 - Li S-S., Xia J-B., “Valence band structures of InAs/GaAs quantum ring”, *J. Appl. Phys.* **91**(5) (2002) 3227.
 - Llorens J. M., Trallero-Giner C., García-Cristóbal A., Cantarero A., “Electronic structure of a quantum ring in a lateral electric field”, *Phys. Rev. B* **64**(3) (2001) 035309.
 - Lorke A., Luyken R. J., Govorov A. O., Kotthaus J. P., García J. M., Petroff P. M., “Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings”, *Phys. Rev. Lett.* **84**(10) (2000) 2223.
 - Lorke A., Luyken R. J., García J. M., Petroff P. M., “Growth and electronic properties of self-assembled quantum rings”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 1857.
 - Lorke A., Blossey R., García J. M., Bichler M., Abstreiter G., “Morphological transformation of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ islands, fabricated by Stranski-Krastanow growth”, *Mat. Sci. Eng. B* **88**(2-3) (2002) 225.
 - Lorke A., García J. M., Blossey R., Luyken R. J., Petroff P. M., “Self-organized InGaAs quantum rings-fabrication and spectroscopy”, *Adv. Solid. State Phys.* **43** (2003) 15.
 - Miska P., Even J., Paranthoen C., Dehaese O., Jbeli A., Senés M., Marie X., “Vertical electronic coupling between InAs/InP quantum-dot layers emitting in the near-infrared range”, *Appl. Phys. Lett.* **86**(11) (2005) 111905.
 - Mukhametzhonov I., Wei Z., Heitz R., Madhukar A., “Punctuated island growth: An approach to examination and control of quantum dot density, size, and shape evolution”, *Appl. Phys. Lett.* **75**(1) (1999) 85.
 - Offermans P., Koenraad P. M., Wolter J. H., Granados D., García J. M., Fomin V. M., Gladilin V. N., Devreese J. T., “Atomic-scale structure of self-assembled In(Ga)As quantum rings in GaAs”, *Appl. Phys. Lett.* **87**(13) (2005) 131902.
 - Ouerghui W., Melliti A., Maaref M. A., Martinez-Pastor J., Gomis J., Granados D., García J. M., “Size filtering effect in vertical stacks of In(Ga)As/GaAs self-assembled quantum rings”, *Mat. Sci. Eng. C* **26**(2-3) (2006) 297.
 - Raz T., Ritter D., Bahir G., “Formation of InAs self-assembled quantum rings on InP”, *Appl. Phys. Lett.* **82**(11) (2003) 1706.
-

- Schmidt O. G., Eberl K., “Multiple layers of self-assembled Ge/Si islands: Photoluminescence, strain fields, material interdiffusion, and island formation”, *Phys. Rev. B* **61**(20) (2000) 13721.
- Shiraishi K., “Ga adatom diffusion on an As-stabilized GaAs(001) surface via missing As dimer rows - first-principles calculation”, *Appl. Phys. Lett.* **60**(11) (1992) 1363.
- Schowalter M., Rosenauer A., Gerthsen D., Arzberger M., Bichler M., Abstreiter G., “Investigation of In segregation in InAs/AlAs quantum-well structures”, *Appl. Phys. Lett.* **79**(26) (2001) 4426.
- Solomon G. S., Trezza J. A., Marshall A. F., Harris J. S., “Vertically aligned and electronically coupled growth induced InAs islands in GaAs”, *Phys. Rev. Lett.* **76**(6) (1996) 952.
- Springholz G., Pinczolits M., Mayer P., Holy V., Bauer G., Kang H. H., “Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **84**(20) (2000) 4669.
- Suárez F., Granados D., Dotor M. L., García J. M., “Laser devices with stacked layers of InGaAs/GaAs quantum rings”, *Nanotech.* **15**(4) (2004) 126.
- Sztucki M., Schulli T. U., Metzger T. H., Beham E., Schuh D., Chamard V., “Direct determination of strain and composition in InGaAs nano-islands using anomalous Grazing Incidence X-Ray Diffraction”, *Superlattices Microstruct.* **36**(1-3) (2004) 11.
- Sztucki M., Metzger T. H., Chamard V., Hesse A., Holý V., “Investigation of shape, strain, and interdiffusion in InGaAs quantum rings using Grazing Incidence X-Ray Diffraction”, *J. Appl. Phys.* **99**(3) (2006) 033519.
- Takehana K., Pulizzi F., Patané A., Henini M., Main P. C., Eaves L., Granados D., García J. M., “Controlling the shape of InAs self-assembled quantum dots by thin GaAs capping layers”, *J. Cryst. Growth* **251**(1-4) (2003) 155.
- Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G., “Self-organization in growth of quantum dot superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **76**(10) (1996) 1675.
- Voskoboynikov O., Li Y. M., Lu H. M., Shih C. F., Lee C. P., “Energy states and magnetization in nanoscale quantum rings”, *Phys. Rev. B* **66**(15) (2002) 155306.
- Voskoboynikov O., Lee C. P., “Magnetization and magnetic susceptibility of InAs nano-rings”, *Physica E* **20**(3-4) (2004) 278.
- Walther T., Cullis A. G., Norris D. J., Hopkinson M., “Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs”, *Phys. Rev. Lett.* **86**(11) (2001) 2381.
- Warburton R. J., Schäfflein C., Haft D., Bickel F., Lorke A., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., “Optical emission from a charge-tunable quantum ring”, *Nature* **405**(6789) (2000) 926.

- Warburton R. J., Schulhauser C., Haft D., Schäflein C., Karrai K., García J. M., Schoenfeld W., Petroff P. M., “Giant permanent dipole moments of excitons in semiconductor nanostructures”, *Phys. Rev. B* **65**(11) (2002)113303.
- Werner P., Scheerschmidt K., Zakharov N. D., Hillebrand R., Grundmann M., Schneider R., “Quantum dot structures in the InGaAs system investigated by TEM techniques”, *Cryst. Res. Technol.* **35**(6-7) (2000) 759.
- Xie Q. H., Madhukar A., Chen P., Kobayashi N. P., “Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100)”, *Phys. Rev. Lett.* **75**(13) (1995) 2542.

CAPÍTULO V:

LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS

V.1	INTRODUCCIÓN	203
	V.1.1 Capas barrera y guía de ondas en láseres semiconductores	204
	V.1.2 Temperatura crítica para la descomposición espinodal en aleaciones semiconductoras	206
	V.1.2.1 Energía química	207
	V.1.2.2 Energía elástica	208
	V.1.3 El uso de la microscopía electrónica para el análisis de la separación de fases	211
V.2	ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA LÁSER DE HILOS CUÁNTICOS	215
	V.2.1 Descripción de las muestras	216
	V.2.2 Estudio de las capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ de una superred de período corto en la guía de ondas de la estructura láser	218
	V.2.2.1 Efecto de la relación de monocapas m/n en la separación de fases de capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ en una superred de período corto	218
	V.2.2.2 Cálculo de la Temperatura crítica para la descomposición espinodal en capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ crecidas a 405 °C	225
	V.2.3 Efecto del campo de deformación de los hilos en las capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ de la superred de la guía de ondas	230
	V.2.3.1 Descripción de las muestras	230
	V.2.3.2 Caracterización estructural mediante TEM: modulación de espesor	231
	V.2.3.3 Caracterización estructural mediante HRTEM y HAADF-STEM	235
	V.2.3.4 Análisis de la separación de fases: modulación de espesor en superredes, acoplamiento composición-morfología superficial	238
	V.2.4 Análisis de la separación de fases en capas de AlInAs	242
	V.2.4.1 Descripción de las muestras	243
	V.2.4.2 Caracterización estructural mediante tem y HRTEM	243
	V.2.4.3 Cálculo de la Temperatura crítica para la descomposición espinodal en capas AlInAs/InAs crecidas a 408 °C	246
	V.2.4.4 Análisis de la separación de fases en capas de AlInAs sobre InP e InAs	248
	V.2.5 Análisis de la estructura láser mediante espectros de fotoluminiscencia	250
V.3	REFERENCIAS	253

V.1 INTRODUCCIÓN

Muchos estudios realizados sobre estructuras cuánticas están centrados en la optimización de dichas estructuras para lograr una emisión uniforme con una corriente umbral baja (~ 300 A/cm²). Otro problema no menos importante en la elaboración de dispositivos semiconductores de emisión láser es la caracterización de capas barreras para electrones y huecos, así como de superredes de período corto (SPSL). Dichas capas se utilizan en la generación de la guía de ondas dentro del láser de heteroestructuras con confinamiento separado para electrones y huecos (SCH). Estas capas se introducen con el fin de favorecer, por un lado, el confinamiento eléctrico de los portadores en la zona activa, y por otro, el confinamiento óptico de la emisión resultante de las recombinaciones entre estos portadores en dicha zona.

En muchos casos el funcionamiento del dispositivo puede deteriorarse si la calidad cristalina de dichas capas empeora por la aparición de defectos o al poseer una distribución de composiciones que no sea suficientemente homogénea. Ello hace necesario que para diseñar cavidades láser eficientes, se deban controlar parámetros como la inestabilidad termodinámica de las aleaciones involucradas en las capas barrera y superredes, el efecto de la deformación intrínseca por diferencias entre las energías de los enlaces de los componentes binarios de la aleación o la deformación de dichas capas por desajuste reticular y térmico con el sustrato, así como la influencia que pueda existir entre el campo de deformación provocado por la propia nanoestructura de la zona activa y las capas crecidas sobre ésta.

Para este fin y haciendo uso de las técnicas TEM, HRTEM y HAADF-STEM, en el presente capítulo desarrollamos el análisis de estructuras láser de hilos cuánticos de InAs crecidos mediante MBE sobre sustratos de InP en la dirección [001] en el Instituto de Microelectrónica de Madrid bajo la dirección de las doctoras Luisa González y Yolanda González.

El presente capítulo se divide en los siguientes apartados:

- En el primer apartado se analizan los resultados obtenidos para una superred de capas $(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_m/(\text{InP})_n$ dependiendo de la relación de períodos o monocapas (MC) m/n elegida y se estudia la tendencia de la aleación $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ a descomponerse espinodalmente a la temperatura de crecimiento a partir de diferentes modelos teóricos.
- A continuación se estudia la morfología de los hilos en cada superred y se muestra el efecto de los hilos cuánticos sobre las capas de la superredes crecidas sobre los mismos.

- Posteriormente se dan a conocer los resultados de la caracterización estructural de capas barrera de AlInAs crecidas sobre los hilos y se analiza la separación de fases en la misma.
- Por último se muestran brevemente los resultados de fotoluminiscencia que se han llevado a cabo en el Instituto de Microelectrónica de Madrid.

V.1.1 CAPAS BARRERA Y GUÍA DE ONDAS EN LÁSERES SEMICONDUCTORES

En los láseres semiconductores los portadores de corriente son inyectados desde las capas externas de contacto hacia la región activa donde son confinados y se producen la mayoría de las recombinaciones luminiscentes. Este confinamiento se realiza gracias a capas barrera cuyo material posee una banda prohibida mayor que la zona diseñada para emitir. Así, por encima de una determinada corriente umbral, se produce emisión estimulada de fotones desde las nanoestructuras de la zona activa. A continuación, la emisión fotónica sufre numerosas reflexiones en los llamados espejos de la cavidad (capas de diferente índice de refracción) originando interferencias constructivas y destructivas, las cuales promoverán los modos de oscilación Fabry-Perot cuya amplitud depende directamente del tamaño de la cavidad. Las oscilaciones resonantes y con ello la emisión estimulada para una estructura determinada estarán, por tanto, directamente controladas por el diseño de la cavidad.

Como ya mencionamos en el capítulo I de la presente memoria de Tesis Doctoral, numerosos autores han publicado resultados donde muestran algunos parámetros de diseño como la variación de las dimensiones y de los materiales de las capas para el control de la inyección o los niveles de energía de los portadores (Park et al. 2000, Schwertberger et al. 2003, Asryan et al. 2003). Existen también otros muchos factores que debemos tener en cuenta en el caso de las capas (barrera y de guía) en una cavidad. Por ejemplo, es de vital importancia asegurar la calidad cristalina de las aleaciones epitaxiales, evitando la formación de defectos y favoreciendo una correcta distribución de composiciones. En muchos casos las capas que constituyen esta cavidad, aún en el caso de presentar modulación de composición, no sólo evitan la pérdida de la emisión proveniente de la zona activa, sino que sorprendentemente pueden llegar a mejorar la emisión de las estructuras (Chou et al. 1998). La aparición de modulación de composición varía las propiedades de una aleación, de manera que su generación de forma controlada puede dar lugar a nuevas propiedades de interés para su utilización en dispositivos. Georgakilas et al. (1998) y Cheng et al. (2001) proponen la modulación lateral de composición como una técnica para generar de forma

espontánea hilos cuánticos. Bearzi (1996) observa en sus estudios que capas de AlInAs con modulación mejoran la emisión luminiscente. Este efecto es atribuido al hecho de las capas de AlInAs pueden presentar muchos defectos. Estos defectos actúan como centros de recombinación para electrones o huecos en zonas no adecuadas si la longitud de difusión es alta. Pues bien, la modulación de composición reduce la longitud de difusión, evitando que los portadores lleguen a los centros de recombinación y aumentando con ello la emisión. Existen casos sin embargo donde dicha modulación es tal que puede generar por sí misma nuevos centros de recombinación que derivan en desplazamientos del pico de emisión respecto al esperado para un rango de temperaturas (La Pierre et al. 1995).

Como veremos a lo largo del presente capítulo, el estudio de la separación de fases en capas y superredes semiconductoras y, en particular, de la modulación de composición, ha centrado la atención de muchos investigadores que caracterizan la tendencia de una aleación a descomponerse en distintas fases por condiciones puramente termodinámicas (descomposición espinodal) (Cahn 1958, Stringfellow 1973, Cremoux 1982, Gibbs 1961, etc), incluyendo factores como el acoplamiento de la composición a cambios en la morfología superficial (Glas 1997, Guyer et al. 1998, etc) o por fenómenos de difusión superficial (Malyshkin et al. 1993, Spencer et al. 2000). En el caso de superredes de período corto este fenómeno es especialmente importante ya que la modulación lateral de composición influirá enormemente sobre la deposición y crecimiento vertical de las capas de la superred. Condiciones como el parámetro reticular del sustrato, los coeficientes de difusión de los componentes, las condiciones de crecimiento, etc. pueden llegar, entre otras cosas, a modificar por completo la distribución de composiciones pronosticada (Wang et al. 2005) y la morfología de las capas (Stokes et al 2003) o por ejemplo a favorecer o inhibir la separación de fases (Lee et al. 2001).

Existen también numerosos trabajos en la literatura donde se analiza el campo de tensiones generado alrededor de una nanoestructura (como ya hemos mostrado en los capítulos III y IV). A pesar de ello, hay un fenómeno que no se ha investigado con detenimiento y es el efecto del crecimiento de aleaciones sobre estructuras que generan un campo de tensiones heterogéneo a su alrededor que puede afectar de diferente forma a la nueva capa.

V.1.2 TEMPERATURA CRÍTICA PARA LA DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL EN ALEACIONES SEMICONDUCTORAS

Como ya adelantamos en el capítulo I, existe un modelo teórico desarrollado por Cahn (1959) para la evolución de la descomposición espinodal en el seno de una aleación. La ecuación de Cahn tiene una solución analítica durante las primeras etapas de la descomposición espinodal y una solución numérica durante las últimas etapas de la descomposición. Khachatryan (1983) muestra por primera vez el cálculo de la temperatura crítica para la generación de descomposición espinodal. Este cálculo fue desarrollado vez para metales, y ha sido para estos materiales donde en un principio ha experimentado un mayor desarrollo, en los últimos años se ha visto la necesidad de utilizar dicho cálculo para explicar la modulación de composición encontrada en otros materiales cerámicos y semiconductores. Así, autores como Ricciardi, Stringfellow, Onabe, Cremoux y Hirtz extendieron a materiales semiconductores ternarios y cuaternarios el modelo desarrollado por Cahn para metales. A lo largo de este capítulo utilizaremos varias aproximaciones al modelo de Cahn presentadas por diferentes autores para determinar la temperatura crítica espinodal de las aleaciones de interés.

Para la realización de su modelo, Cahn define una expresión de la energía libre del sistema compuesta de tres componentes principales. Estos componentes son la energía química, que hace referencia a los componentes alear y su composición, la energía elástica de coherencia, donde se tiene en cuenta los posibles cambios de volumen atómico de los elementos aleantes y la energía de gradiente de concentración que hace referencia a los posibles cambios de composición en las intercaras de distintas capas. A la hora de conocer las condiciones límite para que aparezca dicha descomposición espinodal, es decir, la temperatura crítica bajo la cual el material se descompone, es necesario conocer la expresión de esta temperatura a partir de las formas de los distintos tipos de energía. En nuestro caso nos centraremos en las expresiones de energía química y energía elástica, ya que la energía de concentración se considera normalmente despreciable frente a los otros dos tipos de energía.

V.1.2.1 ENERGÍA QUÍMICA

La energía libre de Gibbs G_q queda representada por $G_q = \Delta H_m - T\Delta S$, siendo ΔH_m la entalpía de mezcla y ΔS la entropía. Existen diferentes aproximaciones para el cálculo de dicha energía:

- **Modelo de solución ideal** (Putnis 1992): en este modelo se considera una solución sólida donde no existe entalpía de mezcla de manera que la ecuación de la energía libre química es:

$$G_{q(\text{sol.ideal})} = RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{V.1.2.1.1})$$

donde x es la composición de una aleación $A_xB_{1-x}C$, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases ideales. Como las aleaciones semiconductoras nunca presentan entalpía de mezcla nula, no deben considerarse como soluciones ideales, por lo que no usaremos esta aproximación en el cálculo de la temperatura crítica espinodal.

- **Modelo de solución regular** (Putnis 1992): Dicho modelo propone una expresión de entalpía de mezcla positiva para explicar las interacciones entre los átomos de la aleación, con lo que la expresión de la energía libre de una aleación $A_xB_{1-x}C$ quedaría como:

$$G_{q(\text{sol.reg})} = \mu_{AC}x + \mu_{BC}(1-x) + \Omega x(1-x) + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{V.1.2.1.2})$$

donde μ es el potencial químico de los componentes binarios y Ω el parámetro de interacción de la aleación.

- **Modelo de Stringfellow** (Stringfellow 1973, 1974): El modelo conocido como *Delta Lattice Parameter* considera que las soluciones sólidas se comportan como soluciones regulares, pero aporta una mejora sobre el modelo anterior al considerar que en los enlaces covalentes (como ocurre en los semiconductores III-V) la energía de enlace se puede relacionar con el parámetro de interacción, ya que dependerá principalmente de la energía de la banda prohibida E_b , y a través de ella con el parámetro reticular a ($E_b \propto a^{-2.5}$) (Philips et al. 1970). En caso de que ocurran pequeñas variaciones del parámetro reticular de los aleantes, la expresión para la entalpía de mezcla puede simplificarse quedando como:

$$\Delta H_m = \Omega[x(1-x)] \quad (\text{V.1.2.1.3})$$

Basándose en los cálculos de Philips, Stringfellow propone una cómoda expresión para el parámetro de interacción de una aleación como:

$$\Omega = 4.375k_{ST} \frac{(\Delta a)^2}{\bar{a}^{-4.5}} \quad (\text{V.1.2.1.4})$$

siendo $k_{ST} = 1,23 \times 10^7 \text{ cal/mol.Å}$ una constante calculada para este modelo, por otro lado $\Delta a = a_{AC} - a_{AB}$ es la diferencia entre los parámetros reticulares de las soluciones binarias AC y AB y $\bar{a} = \frac{1}{2}(a_{AC} + a_{AB})$ es el promedio de los mismos.

La expresión general de la energía libre química resulta:

$$G_{q(\text{DLP})} = -k_{ST}a^{-2.5} + RT[x\text{Ln}(x) + (1+x)\text{Ln}(1+x)] \quad (\text{V.1.2.1.5})$$

V.1.2.2 ENERGÍA ELÁSTICA

A la hora de definir la energía libre de un sistema para el estudio de la descomposición espinodal, es imprescindible tener en cuenta las deformaciones (reticulares) elásticas sufridas dentro del material como consecuencia de los cambios de composición y el crecimiento epitaxial.

• En este caso **Cahn** (1961, 1962) define el término *energía elástica de coherencia* para considerar las variaciones volumétricas ocasionadas por fluctuaciones de composición. Con estas consideraciones Cahn propone como nueva condición espinodal de la componente elástica de la energía libre:

$$\frac{\partial^2 G_{el}}{\partial c^2} = 2\eta^2 Y \quad (\text{V.1.2.2.1})$$

siendo $\eta = \frac{a_{AB} - a_{AC}}{a}$ el coeficiente de expansión del soluto donde “a” es el

parámetro reticular promedio de la capa a analizar e $Y = \frac{E}{1-\nu}$ una constante

obtenida a partir de las constantes elásticas del sistema, el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (ν).

Considerar que las deformaciones sufridas por el cristal son únicamente causadas por variaciones de composición lleva a Cahn a definir planos favorecidos para la transmisión de la separación de fases que no concuerdan con la mayoría de los experimentos publicados en la bibliografía de capas crecidas epitaxialmente. Además las temperaturas críticas obtenidas son mucho más altas de las ordinariamente utilizadas para este tipo de crecimiento. De ser cierta esta aproximación, resultaría que todas las capas crecidas epitaxialmente deberían ser inestables frente a la descomposición espinodal. Ello se debe a no haber considerado el caso de capas crecidas sobre sustratos de diferente parámetro

reticular. Esta diferencia es otra fuente muy importante de variaciones en la energía elástica.

• **Ipatova** y sus colaboradores (1993) proponen un modelo para cristales crecidos sobre sustratos (001) donde se tiene en cuenta la anisotropía del cristal. Al igual que el modelo anteriormente propuesto por Glas (1987), Ipatova considera ya en su modelo las dos fuentes de variación del volumen: las fluctuaciones de composición y la diferencia del parámetro reticular con respecto al sustrato. Estudian la inestabilidad termodinámica frente a pequeñas fluctuaciones de composición, δc_0 , como consecuencia de fenómenos de difusión en el crecimiento de capas epitaxiales, lo cual, a diferencia del modelo de Glas, también puede darse a lo largo de la dirección de crecimiento. Esta modulación previa se produce únicamente en algunas monocapas próximas a la superficie separadas como máximo una distancia l de dicha superficie, ya que el coeficiente de difusión en el seno del material posee valores despreciables frente a los definidos en superficie. Estas pequeñas fluctuaciones provocan el posterior crecimiento de una película descompuesta espinodalmente con un perfil que sigue la ecuación:

$$\delta c(r) = \delta c_0 \text{sen}(kr) \exp\left(-\frac{h-Z}{l}\right), \quad Z < h \quad (\text{V.1.2.2.2})$$

donde k es el número de onda de la modulación, $l = \lambda/2\pi$, λ el período de las fluctuaciones de composición iniciales, el cual cumple la condición de que $\lambda \ll h$, siendo h el espesor de la nueva capa, Z la posición a lo largo de la dirección de crecimiento y r la posición a lo largo de la superficie.

La difusión que se produce en la superficie favorece el aumento de las pequeñas fluctuaciones de composición desde los primeros estados del crecimiento de la película, llegando a una situación que definirá la verdadera modulación de composición en la estructura en forma de columnas tantas veces observadas mediante TEM en películas epitaxiales. La relajación de la tensión en capas cercanas a la superficie durante el crecimiento lleva a una reducción del valor de la energía elástica con respecto al modelo de Glas asociada a las fluctuaciones de composición en comparación con su valor en el seno del material; esta reducción tendrá un valor R :

$$R = \frac{c_{11}}{2(c_{11} + c_{12})} \quad (\text{V.1.2.2.3})$$

donde c_{11} y c_{12} son las constantes elásticas de la aleación.

En el caso de semiconductores III-V esta reducción será aproximadamente 1/3.

El valor de la energía elástica obtenida por el modelo de Ipatova es:

$$G_{el} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{(c_{11} + c_{12})} \varepsilon^2 \quad (V.1.2.2.4)$$

donde ε está relacionada con las variaciones locales del parámetro por fluctuaciones de composición. La energía elástica en este modelo será aproximadamente un 25% menor que el valor del modelo de Glas.

• **Malyskyn y Shchukin** (1993) proponen un modelo para el cálculo de la energía elástica libre donde también se tienen en cuenta los procesos de difusión superficial en el desarrollo de la separación de fases durante el crecimiento de capas epitaxiales semiconductoras. Concretamente consideran que existen procesos de difusión de los átomos en las capas más cercanas a la superficie, pero que este proceso está inhibido en las capas más profundas. La composición permanece fija en toda la capa salvo en unas pocas monocapas superficiales. La reducción de energía del sistema consecuente con estos procesos de difusión llevará a un perfil de composición que se mantendrá a lo largo de las capas crecidas posteriormente, es decir las capas crecidas a partir de una dada donde comienza la separación de fases, se depositan manteniendo esa modulación de composición. La gran ventaja de este modelo es considerar, además de la inestabilidad termodinámica, la existencia de una inestabilidad cinética por tensiones elásticas del sistema y que también contribuye a la modulación de composición. Así, la composición por difusión superficial c_d durante el crecimiento epitaxial viene dada por la expresión:

$$c_d = \overline{\delta c_d} \text{sen}(kr) \quad (V.1.2.2.5)$$

donde $\overline{\delta c_d}$, que representa la amplitud de la modulación, se puede expresar como:

$$\overline{\delta c_d} = \overline{\delta c_0} \exp(-\gamma_M k(h - Z)) \exp(-\gamma_M kh(t)) \quad (V.1.2.2.6)$$

siendo γ_M un factor adimensional, que será positivo si progresa la inestabilidad de la modulación, h el espesor de la capa para el cual comienzan las fluctuaciones de composición, $h(t)$ es el espesor de la capa crecida y Z es la coordenada en la dirección de crecimiento. Con todo se define una expresión de la energía elástica para inestabilidades cinéticas como:

$$G_{el} = -\frac{2(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}} \frac{c_{12}}{(c_{11} + c_{12})} \left(\frac{1}{a} \frac{\delta a}{\delta c} \right)^2 \quad (V.1.2.2.7)$$

Cabe destacar que al ser la energía elástica un término negativo, se favorecerá cinéticamente la modulación de composición en las aleaciones.

V.1.3 EL USO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA EL ANALISIS DE LA SEPARACIÓN DE FASES

Si nos fijamos por ejemplo en una aleación ternaria $A_xB_{1-x}C$ donde x expresa la composición de los componentes, dicha aleación se puede considerar que está formada por la unión de dos componentes binarios, AC y BC, de modo que la aleación queda constituida por $(AC)_x$ y $(BC)_{1-x}$. Entre las causas principales de la separación de fases está la diferencia de longitud y energía de enlace de los componentes binarios AC y BC (Singh et al. 1985). Por esta razón la separación de fases en el seno de una aleación se manifestará como alteraciones en la red cristalina ya que los átomos no se distribuyen estadísticamente según su composición a lo largo de toda la estructura, sino con un ordenamiento preferente (de corto alcance) de los aleantes parciales o con una determinada distribución cuasi-periódica de la composición (modulación).

❖ *Ordenamiento atómico de corto alcance*: Contrariamente a los modelos termodinámicos clásicos de diagramas de fases, se han propuesto otros modelos que predicen la existencia de fases intermedias semiconductoras III-V estables por debajo de la temperatura crítica de la aleación en volumen (Wood et al. 1989, Ferreira et al. 1989, Srivastava et al. 1985). De manera que para una aleación ternaria $A_xB_{1-x}C$, es posible encontrar diferentes ordenamientos estables de los átomos dentro de la estructura (véase la figura V.1.3.1):

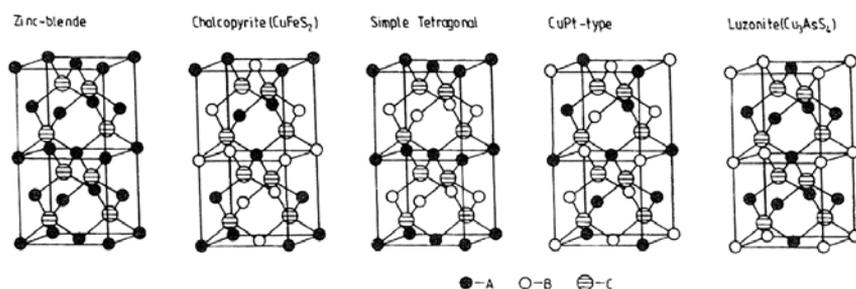


Figura V.1.3.1: Estructura esfalerita (primera de la izquierda) junto con otras posibles estructuras de una aleación $A_xB_{1-x}C$.

Estas distribuciones espaciales de átomos poseen una periodicidad que podrá ser fácilmente detectable por microscopía electrónica de transmisión, ya que darán lugar a una serie de máximos de intensidad en el espacio recíproco (William y Carter 1996) diferentes a los asociados a la periodicidad propia del cristal homogéneo (véase la figura V.1.3.2). Basándonos en este principio, podremos recoger diagramas de difracción de una aleación a lo largo de la dirección de

crecimiento o de una sección transversal del cristal (figura V.1.3.3), y con ello identificar la existencia de posible ordenamiento preferente en los átomos.

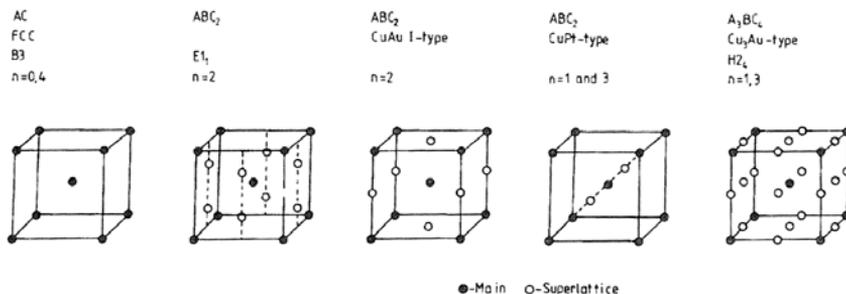


Figura V.1.3.2: Posibles configuraciones en el espacio de Fourier asociados al ordenamiento atómico (puntos blancos) y a la propia periodicidad de un cristal perfecto (puntos negros) para diversas estructuras.

Utilizando los diagramas de difracción se ha estudiado el ordenamiento en capas $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}/\text{GaAs}(001)$ por encima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Follstaedt et al. 1995). Seong y sus colaboradores (1994) analizaron el ordenamiento en capas de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{P}/\text{InP}(001)$ entre 500 y $600\text{ }^\circ\text{C}$. Jen et al. (1989) encontraron ordenamiento en capas de $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{GaAs}$ y Kuan et al. (1985) para el caso de capas de AlInAs sobre un sustrato de $\text{GaAs}(001)$.

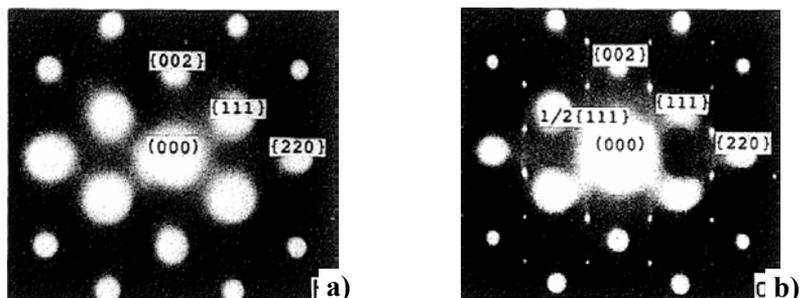


Figura V.1.3.3: Ejemplo de diagrama de difracción en sección transversal de una capa de AlInAs correspondiente a un cristal genérico (a) y diagrama análogo con máximos extras causados por otra zona del cristal con periodicidades extras (b). Los máximos comunes corresponden a vectores en el espacio recíproco que identifican la periodicidad de largo alcance de los planos de la red cristalina cúbica centrada en las caras fcc. Los átomos de Al e In se alternan colocándose en los planos $\{111\}$, por lo que en el diagrama de difracción (b) aparecerán máximos extras con índices $\frac{1}{2}\{111\}$ correspondiente a esa familia de planos (Norman et al. 1989).

Aunque técnicas como STM ofrecen una información muy valiosa de la distribución de los átomos dentro de la aleación (Ohkouchia et al 2005), altas condiciones de estabilidad son necesarias para obtener imágenes de este tipo, por lo que la técnica HRTEM resulta más adecuada al proporcionar de una manera más cómoda el potencial proyectado asociado a las columnas atómicas (véase la figura V.1.3.4). Con esta técnica podremos analizar directamente dominios de ordenamiento atómico dentro de la aleación (Norman 1989, Seong et al. 1994).

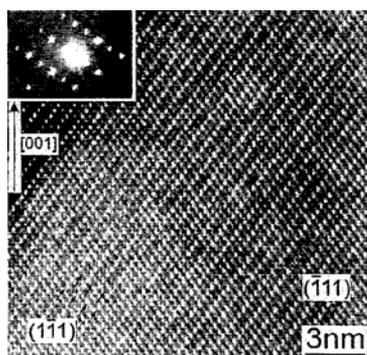


Figura V.1.3.4: Ejemplo de imagen HRTEM de una aleación ordenada con ordenación preferente en los planos $\{111\}$ de los átomos (Seong et al. 1994).

❖ *Modulación de composición:* Cualquier heterogeneidad estructural o de composiciones en una aleación cristalina lleva asociado cambios en las dimensiones de la celda unidad ya que, como dijimos anteriormente, los componentes aleantes tienen distinta longitud de enlace, por lo que se producen deformaciones internas dentro de la red. Estas deformaciones “intrínsecas” por variaciones de composición dentro de una capa semiconductor o de todas las capas de una superred se distribuirán bidimensionalmente bajo la influencia adicional de la energía elástica en epitaxias y la energía de difusión de los componentes. Al observar áreas de miscibilidad y no-miscibilidad en el diagrama de fases de muchas aleaciones (Muller et al 1964, Glas et al. 1982, Mahajan et al 1984), se llegó a pensar en un principio que la modulación de composición surgida en estas aleaciones inestables estaba relacionada únicamente con la descomposición espinodal. Sin embargo mediante la aplicación de la microscopía electrónica se han mostrado resultados experimentales de separación de fases incluso por encima del hueco de miscibilidad (Walther et al. 1997), en capas epitaxiales crecidas sobre sustratos inclinados (Georgakilas et al 1998) o sustratos de distinto parámetro reticular (Peiró et al. 1991). Muchos de los resultados no eran explicados completamente por los primeros modelos teóricos de descomposición espinodal (Cremoux et al. 1981, Stringfellow 1982, Onabe 1982, Cahn 1961). Por ello se llevaron a cabo numerosas aproximaciones de estos

primeros modelos, para así tener en cuenta contribuciones de la energía elástica, ya sea por desajuste con el sustrato (Glas 1997), por pequeñas alteraciones asimétricas de la composición en la superficie (Ipatova et al. 1993, Malishkyn et al. 1993) o por la influencia de la difusión de los componentes de la aleación acoplándose a la morfología superficial (Spencer et al 2000, Guyer et al. 1998).

Hasta la fecha se han utilizado un gran número de técnicas para analizar las deformaciones del cristal causadas por modulación de composición. La Pierre et al. (1995), Follstaedt et al. (1998), Golmayo et al. (2003) y Norman (1998) entre otros utilizaron la difracción de rayos X para determinar la deformación o la composición de la aleación. Otras técnicas como STM (Pearson et al. 2004, Wang et al. 2003) han contribuido con resultados muy interesantes al estudio de la modulación de composición. Sin embargo como las deformaciones reticulares asociadas a distribuciones locales de los componentes de la aleación producirán dispersiones del haz de electrones al atravesar el material, en una micrografía recogida mediante microscopía electrónica observaremos modulación de la intensidad a lo largo de la imagen. Ello ha hecho a la técnica TEM muy útil para el análisis de estos fenómenos mediante el estudio de la modulación de intensidad de la imagen, y así son numerosos los trabajos realizados para estudiar la modulación de composición mediante esta técnica (Peiró et al 1995, La Pierre et al. 1995, Stringfellow et al. 1982).

A lo largo de la presente Tesis doctoral hemos analizado la modulación de composición a partir de las imágenes recogidas de las secciones transversales de los materiales y no a partir de imágenes recogidas en la dirección de crecimiento [001], ya que el centro de nuestro estudio son las capas barrera y superred de las estructuras láser y éstas no se encuentran en superficie sino enterradas bajo InP, según se esquematiza en el siguiente apartado. Pues bien, la modulación lateral de intensidad recogida en una imagen de una capa semiconductor, es decir, los contrastes claros y oscuros a lo largo de la dirección perpendicular a la de crecimiento, es consecuencia de la deformación elástica en los planos $(\bar{1}10)$ y (110) y quedará patente su existencia o su ausencia utilizando la técnica de contraste de difracción. En el caso de un cristal con estructura de tipo esfalerita será visible excitando la reflexión g_{220BF} y por el contrario, deberá permanecer invisible para la reflexión g_{004BF} únicamente en el caso de que la modulación de composición se produzca en la dirección perpendicular. Por último la modulación perderá intensidad al alejarnos de la condición de dos haces (McDevitt et al. 1989).

En el caso de una distribución vertical de composiciones, tendrá un comportamiento más regular y será fácilmente apreciable mediante la excitación

de la reflexión g_{002DF} , ya que esta reflexión presenta una gran sensibilidad a los cambios de composición.

Junto a los numerosos estudios experimentales de la modulación de composición, hoy en día las teorías termodinámicas clásicas siguen utilizándose, además las continuas aportaciones y modificaciones realizadas sobre las mismas, han hecho posible el estudio y comprensión de la modulación de composición lateral, es decir, a lo largo de un vector paralelo a la superficie (Ipatova et al. 1993, Guyer et al. 1998, Malyshkin et al. 1993), así como la separación de fases a lo largo de la dirección de crecimiento (Sridhar et al. 1997, Okada et al. 1997, Daruka et al. 2005, Srolovitz 1989). Gracias a este tipo de modelado, al utilizar tanto consideraciones termodinámicas como cinéticas (presión de flujo de los componentes, coeficientes de difusión, tensión por desajuste, etc), ha sido posible entender la generación de superredes de capas semiconductoras (Follstaedt et al. 1998, Norman et al. 1998, Wang et al. 2005, Golmayo et al. 2003, Stokes et al. 2003, Dorin et al. 2001).

V.2 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA LÁSER DE HILOS CUÁNTICOS

En este apartado se realiza la caracterización de las partes principales de una estructura láser de hilos cuánticos: la zona de emisión, las barreras de confinamiento y la guía de ondas. En primer lugar se realiza un análisis estructural centrado en la guía de ondas compuesta de una superred de capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ para estudiar el efecto de la variación del período de las capas sobre el crecimiento de las mismas. Junto a ello analizamos termodinámicamente la separación de fases observada en las capas de las distintas estructuras. A continuación mostramos los resultados del análisis de la formación de los hilos cuánticos de la zona activa según el período de la superred elegido y el efecto del campo de tensiones generado alrededor de los mismos sobre la modulación de composición y la morfología de las capas. Por último se muestran los resultados del análisis del crecimiento de capas barrera de AlInAs sobre hilos de InAs . Concretamente, se lleva a cabo un análisis estructural y un estudio termodinámico de la separación de fases en las mismas.

V.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las estructuras láser analizadas a lo largo de este capítulo constan en su mayoría de las siguientes partes: en el centro encontraremos las nanoestructuras crecidas para que actúen como cajas cuánticas dentro de las cuales se van a confinar los portadores, dando lugar a la emisión fotónica. En nuestro caso estas nanoestructuras son hilos cuánticos obtenidos a partir de la deposición de aproximadamente 2 MCs de InAs bajo flujo de As₄ hasta que se produce la transformación 2D-3D detectada por RHEED. Los hilos se crecieron sobre una capa barrera de InP (véase la figura V.2.1.1) y están enterrados bajo capas barrera simétricas de portadores de InP o asimétricas de InP/AlInAs.



Figura V.2.1.1: Estructura láser.

Todas estas capas están encerradas en una guía de ondas realizada a partir de una superred de N períodos de capas (InP)_m/(In_{0.53}Ga_{0.47}As)_n con diferente relación de capas m/n. Para algunas muestras esta relación se modificó a m'/n' en los tres períodos de la superred justo antes y después de los hilos. Con este proceso se garantiza el completo recubrimiento de los mismos por la capa de InP previa a la capa de InGaAs. Concretamente en estos casos se depositaron 9 MCs de InP previa y posteriormente a los hilos. Todo ello se ha crecido sobre una capa amortiguadora (adaptadora) y un sustrato de InP. La relación de los N períodos de la superred y la composición de las capas barrera para las distintas muestras están detalladas en la tabla V.2.1.I.

La velocidad de deposición es 1MC/s para las capas de In_{0.53}Ga_{0.47}As y AlInAs y 0.5 MC/s para las de InP, para así conseguir las composiciones deseadas. Los hilos de las muestras 54-3 y 54-1 se crecieron a 405 °C a una velocidad de 0.5 MCs/s, aunque luego se elevó la temperatura a 515 °C durante aproximadamente 1 minuto para asegurar la transformación 2D-3D detectada por RHEED, para el resto de las muestras la temperatura fue de 515 °C y la velocidad 0.1 MCs/s, en este caso la formación de los hilos fuera inmediata. La temperatura de

crecimiento para la barrera de AlInAs es de 408 °C, la misma que para las capas de la superred.

Tabla V.2.1.1: Descripción de las muestras analizadas en este capítulo. Los subíndices “s” e “i” indican que existe una barrera superior (s) o inferior (i) a la capa de los hilos.

Muestra	m/n	Barreras	m'/n'	Capas de hilos	MCs de InAs	N
54-3	5/4		5/4	3	2	123
54-1	5/4		5/4	1	2	136
54-1BD	5/4	(InP) _{si} (AlInAs) _s	5/4	1	1.8	136
54-1BS	5/4	(InP) _i (AlInAs) _s	5/4	1	1.8	136
11-1	1/1	(InP) _i (AlInAs) _s	1/1	1	1.8	612
32-1	3/2		3/2	1	2.3	188
54-1*	5/4		7/4-8/4-9/4	1	2.3	132
54-1*grin	5/4		7/7-8/8-9/9	1	2.3	132

Antes de seguir adelante nos gustaría aclarar la nomenclatura elegida para las distintas muestras con el fin de facilitar el seguimiento de las mismas a lo largo del presente capítulo. El primera parte del nombre se comienza haciendo referencia a la relación de períodos en la superred. Así, para las muestras cuyo nombre comienza por 54, se han crecido las capas depositando alternativamente 5 MCs de InP y 4 MCs de InGaAs. Tras el guión indicamos con el número 1 ó 3 las capas de hilos crecidas. A continuación exponemos condiciones especiales como por ejemplo BD o BS, en este caso significa que en algunas muestras donde se crece una barrera de AlInAs, se deposita además una barrera simple de InP (BS) antes de la capa de hilos o una barrera doble (BD) antes y después de dicha capa. Por último hemos asociado la terminación “*” y “*grin” a las muestras que poseen características especiales en las capas de la superred InP/InGaAs junto a los hilos, las cuales ya están indicadas en la tabla V.2.1.1.

Todas las muestras analizadas en el presente capítulo no son estructuras láser completas, alguna de ellas, como las muestras 54-1BD y BS, son estructuras de control para analizar el comportamiento luminiscente de la zona activa previo a su inserción en una estructura láser.

V.2.2 ESTUDIO DE LAS CAPAS $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ DE UNA SUPERRED DE PERÍODO CORTO EN LA GUIA DE ONDAS DE LA ESTRUCTURA LÁSER

Una vez analizados los hilos cuánticos de la zona activa vamos a pasar a caracterizar estructuralmente las capas pertenecientes a la superred de la guía de ondas de la estructura láser. Para el crecimiento de estructuras láser, es importante la correcta generación de las capas barrera y la guía de ondas. De esta forma se mejora el confinamiento de los portadores a alta temperatura y los excitones fotogenerados tienen más probabilidad de recombinar en las nanoestructuras diseñadas para ello. Por esta razón en este apartado se analizan las capas $\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ para diferentes números de períodos y el efecto de los hilos sobre las mismas.

V.2.2.1 EFECTO DE LA RELACIÓN DE MONOCAPAS m/n EN LA SEPARACIÓN DE FASES DE CAPAS $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ EN UNA SUPERRED DE PERÍODO CORTO.

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización estructural de estas capas para analizar las posibles alteraciones en la estabilidad de la aleación, analizándose la calidad cristalina de estas capas y la aparición de modulación lateral de composición. A continuación se analizará dicha modulación lateral de composición.

V.2.2.1.1 Descripción de las muestras analizadas

El estudio de la modulación de composición en las capas de la superred según la relación de períodos se ha llevado a cabo principalmente en las muestras detalladas en este apartado, comparando la relación de muestras especificadas en la tabla V.2.2.1.1.1, aunque someramente también mostraremos resultados para las muestras 54-1* y 54-1*grin (variaciones en las últimas capas).

Tabla V.2.2.1.1.1: Descripción de las muestras analizadas.

Muestra:	Superred
54-3	5MCs de InP, 4 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$
32-1	3MCs de InP, 2 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$
11-1	1MC de InP, 1 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

V.2.2.1.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las capas de la aleación semiconductora en la superred se ha llevado a cabo mediante TEM en contraste de difracción. En este caso concreto, mostramos imágenes g002DF de las capas de la superred, que son sensibles a la composición química del material, y por otro lado, imágenes g220BF y g004BF, que son más sensibles a la deformación del material, para analizar la existencia de separación de fases en las aleaciones constituyentes del material. Todos los resultados presentados a continuación se centran en la zona de la estructura láser correspondiente a la unión entre la capa denominada “cladding” (cubierta) inferior de InP y la primera superred. Así analizaremos únicamente el comportamiento de la superred donde los hilos cuánticos no influyen. Las figuras V.2.2.1.2.1-3 constan cada una de ellas de dos imágenes TEM g002DF y g220BF en la sección transversal $[1\bar{1}0]$ y un perfil de intensidad de los contrastes correspondientes a esta última imagen, normalizado al valor de intensidad del sustrato de InP. Las figuras V.2.2.1.2.1, V.2.2.1.2.2 y V.2.2.1.2.3 corresponden a las muestras 54-3, 32-1 y 11-1 respectivamente. En las imágenes g220BF queda patente la aparición de contrastes verticales y oblicuos claros y oscuros correspondientes a la separación de fases.

Además, si observamos las imágenes g002DF de las muestras 54-3 y 32-1, es posible diferenciar claramente la formación de las capas InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As sobre el sustrato de InP. Por el contrario, no se observa la formación de los períodos verticales en la muestra 11-1 probablemente como consecuencia de la deposición de un número excesivamente bajo de monocapas. La diferencia entre las velocidades de deposición de las capas (0.5 MCs para InP y 1MC para InGaAs) junto a los procesos de intercambio entre las capas puestas en contacto parecen haber impedido una correcta formación de las monocapas a lo largo de la dirección de crecimiento y provocado una modulación lateral algo más intensa. La correcta formación de las capas de la superred se ha verificado recogiendo diagramas SAED de dichas zonas, como los que se muestran en la figura V.2.2.1.2.4. En los diagramas SAED de las muestras 54-3 y 32-1 (a y b respectivamente) observamos respectivamente 9 y 5 puntos extras asociados a la existencia de una repetición de capas distintas a los propios planos atómicos del cristal. Sin embargo, no aparecen puntos extra en el diagrama SAED de la muestra 11-1 (figura V.2.2.1.2.4.c)

Si nos fijamos en los perfiles de intensidad normalizada de las figuras V.2.2.1.2.1-3 trazados en las imágenes g220BF, podemos ver que no existen grandes diferencias entre las tres muestras consideradas dentro del posible error de medida, aunque son algo más pronunciados en la muestra 11-1 de

InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As con la relación de capas m/n = 1/1. En general estos contrastes se repiten transcurrida una distancia que varía entre 5 y 30 nm, siendo la muestra 54-3 la que presenta mayor longitud de modulación. Estas medidas se asemejan a las que podemos encontrar en otros trabajos de la literatura donde también se estudian resultados de modulación de composición lateral en aleaciones InGaAs/InP (Peiró et al. 1993), incluso con capas InGaAsP ajustadas reticularmente al sustrato InP (La Pierre et al. 1995). En general este tipo de contrastes se define como *modulación fina*.

A partir de las imágenes presentadas no podemos discernir claramente la existencia de contrastes separados distancias entre 60 y 150 nm, en cuyo caso se conocen como *modulación gruesa*. Existen numerosos trabajos en relación a este tipo de modulación (Peiró et al. 1991, Lee et al. 1995, Mahajan et al. 1989) pero no existe acuerdo respecto al origen de la misma, considerándose por ejemplo como efecto de la modulación en superficie o por acoplamiento con la modulación fina dependiendo del espesor de la capa.

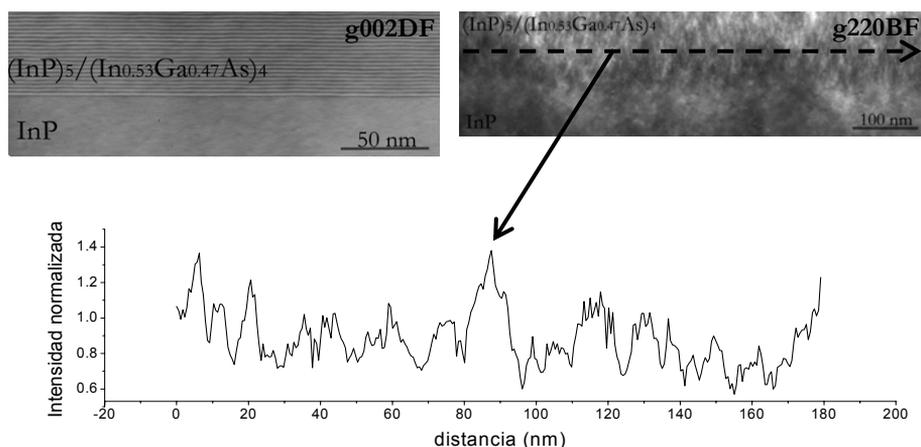


Figura V.2.2.1.2.1: Imágenes TEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ recogidas con las reflexiones g002DF y g220BF y perfil de intensidad normalizada en las capas de la superred crecida previamente a los hilos cuánticos de InAs en la muestra 54-3 con período 5/4.

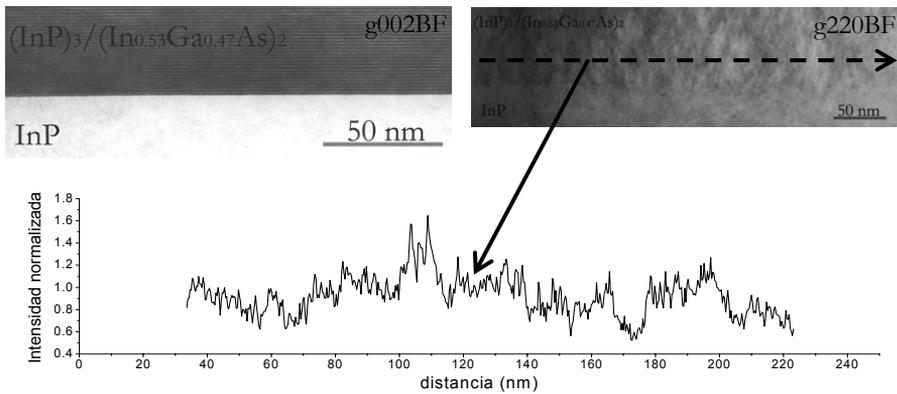


Figura V.2.2.1.2.2: Imágenes TEM de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ recogidas con las reflexiones $g002DF$ y $g220BF$ y perfil de intensidad normalizada en las capas de la superred crecida previamente a los hilos cuánticos de InAs en la muestra 32-1 con período 3/2.

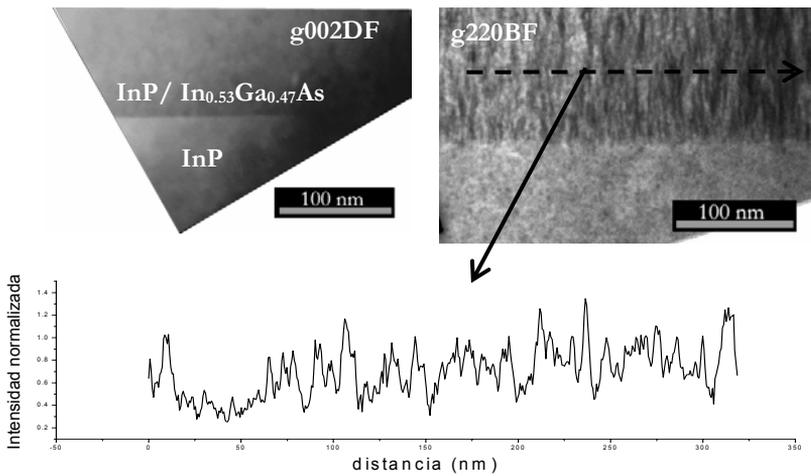


Figura V.2.2.1.2.3: Imágenes TEM de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ recogidas con las reflexiones $g002DF$ y $g220BF$ y perfil de intensidad normalizada en las capas de la superred crecida previamente a los hilos cuánticos de InAs en la muestra 11-1 con un período 1/1.

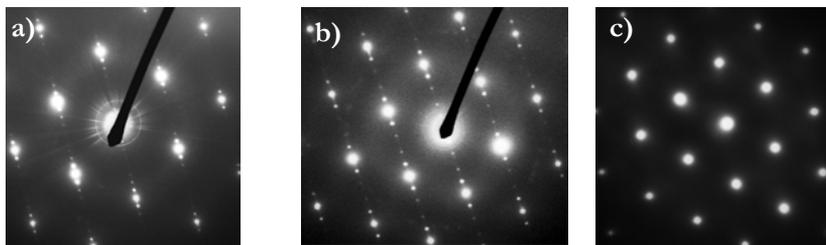


Figura V.2.2.1.2.4: Diagramas SAED de la zona de las superredes de las muestras 54-3 a), 32-1 b) y 11-1 c). Para los dos primeros casos se aprecian los máximos extras correspondientes a la periodicidad de las capas InGaAs/InP de esta zona, los cuales no aparecen en la imagen c).

Además de las imágenes g220BF recogidas para señalar el efecto de deformación de las capas por modulación de contrastes, se han obtenido imágenes g004BF para probar la existencia de modulación de composición lateral. En las imágenes de la figura V.2.2.1.2.5 se muestra como ejemplo una zona de la muestra donde queda comprendida la estructura completa de la superred para la muestra 54-1*grin. En estas imágenes queda probado que mientras la reflexión g220BF presenta cambios de contrastes periódicos de intensidad, estos contrastes no aparecen bajo la reflexión g004BF, por lo que podemos afirmar que la modulación de intensidad proviene de la separación de fases.

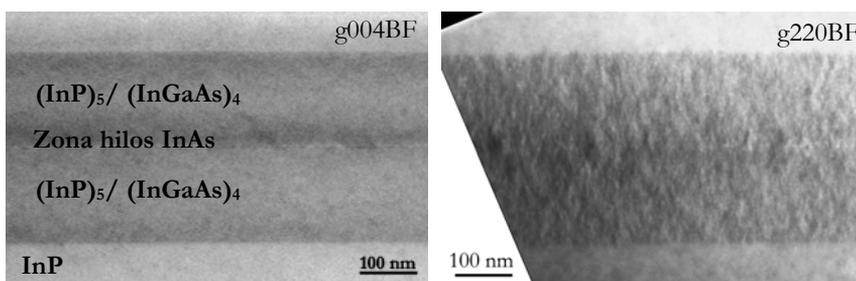


Figura V.2.2.1.2.5: Imágenes TEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ de la superred InGaAs/InP de la muestra 54-1*grin, recogidas con las reflexiones g004BF y g220BF.

Para comprobar posibles asimetrías del fenómeno de separación de fases en este tipo de capas se han tomado imágenes con la reflexión g220BF y $g2\bar{2}0$ BF de las secciones transversales $[1\bar{1}0]$ y $[110]$ respectivamente. Estas imágenes se muestran, para la muestra 54-1*, en la figura V.2.2.1.2.6. En dichas micrografías no se aprecia una clara diferencia de los contrastes periódicos asociados a la modulación de composición.

En capas de InGaAs/InP se ha observado modulación de composición preferente en la dirección $[110]$ (Wallart et al. 2001) cuando la superficie está estabilizada en galio, y modulación preferente en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ cuando la superficie está estabilizada en arsénico (Northrup et al. 1994). La difusión superficial anisotrópica y la incorporación preferente de los átomos en superficie puede dar lugar a modulación lateral de composición asimétrica (Ohta et al. 1989, LaPierre et al. 1995, Mirecki et al. 1997). En nuestro caso y según la temperatura de crecimiento para estas capas la superficie esta estabilizada en arsénico por lo que la modulación de composición debe tener un alcance mayor en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. Sin embargo no se detecta diferencia entre la periodicidad de los contrastes debido a la modulación. Ello se debe a que la longitud de modulación corta que tienen estas capas, la cual ha sido medida en estas imágenes (véanse las figuras V.2.2.1.2.1-3), está en el intervalo entre 5 y 30 nm, y no permite una diferenciación clara en dicho intervalo, ya que el bajo espesor de las capas y el hecho de que estén ajustadas reticularmente disminuye un posible aumento de modulación preferente.

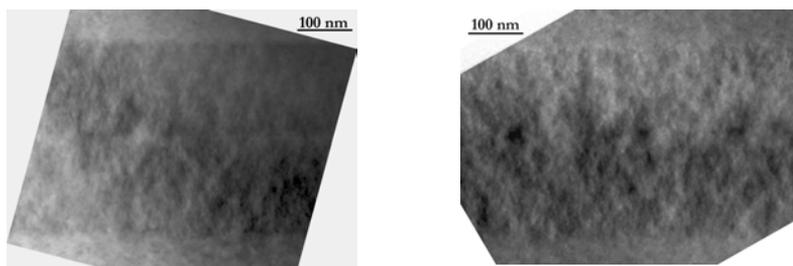


Figura V.2.2.1.2.6: Imágenes TEM g220BF de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ (izquierda) y $[110]$ (derecha) donde se puede observar un área de la muestra 54-1* correspondiente a la superred crecida previamente a los hilos cuánticos.

Entre los estudios realizados para superredes de período corto con aleaciones semiconductoras podemos observar que Norman y sus colaboradores (2000) han analizado la naturaleza de la modulación de composición lateral en capas de $(\text{AlAs})_m(\text{InAs})_n$ crecidas mediante MBE sobre InP(001). En este estudio se destaca una reducción de la modulación cuando el número de monocapas crecidas en los períodos de dicha superred cambia de 4MC a 1MC. Ahrenkiel (1998), mediante TEM, y Lee (1999), mediante rayos X, observaron que para superredes de período corto de AlAs/InAs crecidas a 530 °C y bajo condiciones de tensión, son necesarias por lo menos 2MCs para mantener la segregación de las capas. De hecho, observaron que si crecen únicamente 1MC de los componentes binarios la distribución de las capas es muy diferente, dando lugar a

localización de zonas ricas en In con una periodicidad que se reduce a la mitad respecto a muestras con mayor período. Chen et al. (1992) proponen que el comportamiento de la modulación de las capas será muy diferente cuando se depositen períodos con m y n números impares ya que las capas crecerán obligatoriamente entremezclando dentro de una monocapa sus elementos constituyentes.

En nuestro caso sin embargo no existen grandes diferencias en los contrastes de modulación entre las muestras con períodos $5/4$ y $3/2$. Únicamente se presentan cambios para las muestras de período $1/1$ donde no se forman capas homogéneas. Nuestros resultados parecen, a primera vista, estar en contradicción con los trabajos antes mencionados, sin embargo no debe hacerse una comparación directa entre los dos tipos de superredes ya que las capas $(AlAs)_m/(InAs)_n$ presentan desajuste con respecto al sustrato de signo contrario, es decir, una capa está en tensión y la otra en compresión. Esta tensión contraria es una de las causas por las que se forman capas de $Al_xIn_{1-x}As$ donde está presente modulación de composición por efectos de acoplamiento de los componentes de la aleación a la morfología superficial (modulación de composición-deformación). Dependiendo del número de monocapas de cada aleación, el efecto de modulación para adaptar el desajuste entre las sucesivas capas puede propagarse por la misma, llegando incluso a potenciarse. Por el contrario, las capas $InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As$ estudiadas aquí están nominalmente adaptadas al sustrato, y además la capa de InP no presenta separación de fases, por lo que cabe esperar que las variaciones locales de composición no se potencien al aumentar el número de monocapas entre 1 y 4, presentando un comportamiento parecido.

En las micrografías g_{220BF} observadas es concluyente la existencia de modulaciones laterales de intensidad. Al estar las capas de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ nominalmente ajustadas al parámetro reticular del sustrato InP, cabe pensar que la causante principal de esta modulación es la descomposición espinodal por energía elástica coherente, es decir por la existencia de una barrera de miscibilidad en la aleación.

En el siguiente apartado analizamos la inestabilidad de la aleación $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ mediante la aplicación de los modelos termodinámicos clásicos para definir la temperatura crítica, de manera que podamos conocer si la temperatura a la que se han crecido favorece que estos materiales permanezcan formando una aleación, o por el contrario, el estado estable del material derive en modulación de composición.

V.2.2.2 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA CRÍTICA PARA LA DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL EN CAPAS $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ CRECIDAS A 405 °C

En el presente apartado vamos a calcular la temperatura crítica de la aleación $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ basándonos en los modelos teóricos mostrados en el apartado V.1.2.

Antes de mostrar los valores obtenidos para alguno de los modelos teóricos nos gustaría aclarar un punto respecto a la expresión del desajuste reticular utilizado. Aunque en el apartado V.1.2 hemos mencionado los modelos teóricos más importantes para la definición de la energía libre química y elástica, no hay que olvidar que existen otros muchos autores que han aportado diferentes aproximaciones a dicho cálculo. Cremoux (1982) por ejemplo propone utilizar la expresión clásica para la energía elástica asociada únicamente al desajuste reticular con el sustrato como:

$$G_{el} = Y\varepsilon^2 \quad (\text{V.2.2.2.1})$$

donde Y posee el mismo significado que para la ecuación V.1.2.2.1 y la deformación surgida por la separación de fases ε es igual al desajuste reticular promedio respecto al sustrato f:

$$\varepsilon = f = \frac{(a_c - a_s)}{a_s} \quad (\text{V.2.2.2.2})$$

siendo a_c el parámetro reticular promedio de la capa y a_s el del sustrato.

Posteriormente otros autores proponen nuevas expresiones de la energía elástica donde la deformación $\varepsilon=f$ y $\varepsilon'=\eta = \frac{(a_{AB} - a_{AC})}{a_s}$ es el coeficiente de expansión del

soluto (Larché et al. 1988). También se da el caso donde se considera que $\varepsilon \neq f$ (Schlenker et al. 2000), definiéndose mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{(a_c - a_s)}{a_c} \quad (\text{V.2.2.2.3})$$

En este caso la energía elástica contendrá términos asociados a la deformación por coherencia y al desajuste reticular con el sustrato. En el caso de las capas $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_n$ podemos despreciar la influencia del desajuste reticular en la energía elástica del sistema por lo que utilizaremos la expresión dada por Cahn (1962):

$$\eta = \frac{(a_{AB} - a_{BC})}{a_{ABC}} \quad (\text{V.2.2.2.4})$$

donde a_{ABC} representa al parámetro reticular de la aleación.

Para el cálculo de la temperatura crítica nos valdremos de la condición de descomposición espinodal para aleaciones ternarias dada por:

$$\frac{\partial^2 G_T(x)}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{V.2.2.2.5})$$

Otro apunte que queremos aclarar previamente, antes de mostrar los resultados, es el hecho de que la expresión de la energía libre está definida en unidades por mol, por lo que la energía elástica debe ser multiplicada por el volumen molar. En nuestro caso, la estructura es zinc blenda, por lo que existen ocho átomos por volumen (V_C) de celda unidad, cuatro para el volumen molar, por lo que este volumen tendrá una expresión:

$$V_M = \frac{1}{4} N_A V_C = \frac{1}{4} N_A a^3 \quad (\text{V.2.2.2.6})$$

siendo N_A el número de Avogadro y a el parámetro reticular.

En el caso de las capas de $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ no vamos a aplicar el modelo de Glas (1987) ya que tiene como condición inicial la existencia de desajuste epitaxial de la misma con el sustrato.

La última anotación a realizar es respecto a las constantes elásticas utilizadas para las capas de $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$. Durante el cálculo de la temperatura crítica espinodal hemos tenido en cuenta posibles variaciones en el valor de las constantes elásticas causado por pequeñas alteraciones de composición, para ello se ha obtenido su valor a partir de los componentes binarios considerando una relación análoga a la de la ley de Vegard.

Tras todos estos puntos aclaratorios, analicemos los valores de temperatura crítica obtenidos mediante los diferentes modelos teóricos mostrados en el apartado V.1.2.

• **Temperatura crítica de descomposición espinodal mediante el modelo “Delta Lattice Parameter”:**

En este caso definimos la energía libre del sistema haciendo uso de la energía química proporcionada por este modelo (Putnis 1992) junto a la energía elástica del modelo clásico utilizado por Cremoux (1982), pero con la expresión de la energía de deformación por coherencia propuesta en el modelo de Cahn y presentada en la ecuación V.2.2.2.4.

En la figura V.2.2.2.1 mostramos la temperatura crítica resultante según la concentración de In dentro de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Para un contenido de In del 53%, $T_c = 762$ K.

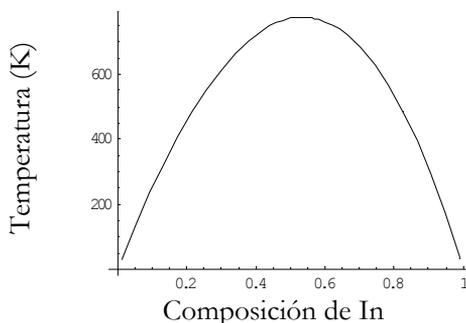


Figura V.2.2.2.1: Temperatura crítica de descomposición espinodal para el modelo DLP.

Como podemos observar el modelo considerado en este apartado confirma la inestabilidad de las capas de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ crecidas a $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($=678\text{ K}$).

• **Temperatura crítica de descomposición espinodal mediante el modelo de “solución regular”:**

En este caso utilizaremos el modelo propuesto por Stringfellow para la energía química, y nuevamente consideraremos el modelo clásico para la energía elástica. Con estas nuevas expresiones para la energía libre del sistema se ha pretendido obtener los valores de la temperatura crítica para distintas composiciones de In. Como primer obstáculo hemos encontrado el problema del parámetro de interacción. No existe en la bibliografía consenso a la hora de definir el valor de este parámetro. Concretamente, para el caso de capas de InGaAs, Panish e Ilegems (1972) proponen como valor del parámetro de interacción $\Omega = 1,304 \times 10^4\text{ J/mol}$ para los binarios InAs-GaAs. Posteriormente Stringfellow (1982(a), 1982(b)) da a este parámetro el valor $1,256 \times 10^4\text{ J/mol}$. Por otro lado Asomoza (2002) utiliza en sus cálculos el valor $1,890 \times 10^4\text{ J/mol}$ (Alt et al. 2001), para Cremoux (1982) vale $1,572 \times 10^4\text{ J/mol}$ y por último Brault et al. (2000) utiliza el valor de $1,08 \times 10^4\text{ J/mol}$.

Esta diferencia de valores es una fuente de error a la hora de obtener la temperatura crítica espinodal para las capas de InGaAs, ya que como vemos en la representación gráfica de la figura V.2.2.2 donde se representa esta temperatura crítica para cada uno de estos valores, hay un diferencia de casi 490 K entre ellos. Esto hace ver la elevada sensibilidad de la temperatura crítica respecto a este parámetro.

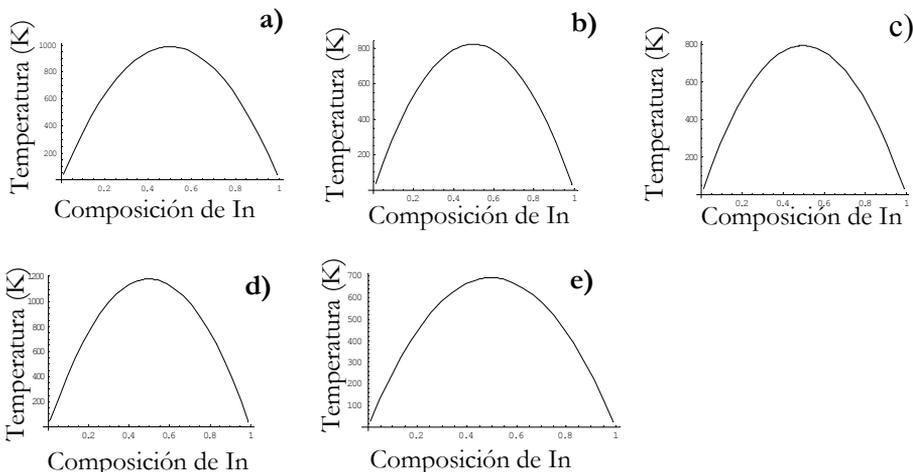


Figura V.2.2.2: Temperatura crítica espinodal para el modelo de solución regular con diferentes parámetros de interacción InAs-GaAs: a) $\Omega = 1,572 \cdot 10^4$ J/mol, b) $\Omega = 1,304 \cdot 10^4$ J/mol, c) $\Omega = 1,256 \cdot 10^4$ J/mol, d) $\Omega = 1,890 \cdot 10^4$ J/mol, e) $\Omega = 1,08$ J/mol.

Concretamente para el caso de $\Omega = 1,572 \cdot 10^4$ J/mol, $T_c(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}) = 984$ K, para $\Omega = 1,304 \cdot 10^4$ J/mol, $T_c = 821$ K, para $\Omega = 1,256 \cdot 10^4$ J/mol, $T_c = 791$ K, para $\Omega = 1,890 \cdot 10^4$ J/mol, $T_c = 1175$ K, y por último para $\Omega = 1,08$ J/mol, $T_c = 661$ K. En cualquier caso, para todos los parámetros de iteración las temperaturas críticas están por encima de la temperatura de crecimiento ($T \sim 678$ K) en el caso de las capas analizadas, por lo que podemos afirmar que este modelo también confirma la inestabilidad de las capas para esta temperatura de crecimiento.

• **Temperatura crítica de descomposición espinodal calculada mediante el modelo de Ipatova.**

Las capas de InGaAs de las muestras analizadas en la presente memoria de Tesis Doctoral tienen un espesor por debajo de 3 nm y según los resultados de TEM presentan modulación de composición. Ello nos hace pensar que la modulación en este tipo de superredes se produce desde los primeros estados del crecimiento. Por ello consideramos adecuado aplicar el modelo de Ipatova (1993). Para el cálculo de la temperatura crítica de descomposición espinodal Ipatova utiliza en su modelo la expresión de la energía química del modelo de solución regular.

En la figura V.2.2.2.3 se muestran los valores de la temperatura crítica espinodal según el contenido de In en capas de InGaAs. Esta gráfica corresponde con el valor del parámetro de interacción que proporciona una T_c menor, en este caso $\Omega = 1,08 \times 10^4$ J/mol. El valor de la temperatura crítica para una composición de 53% de indio es 661 K. Sin embargo si utilizamos el resto valores para el parámetro de interacción Ω , las temperaturas obtenidas están por encima de 763

K, llegando incluso hasta los 1148 K. Por esta razón podemos confirmar que el modelo de Ipatova confirma nuevamente la inestabilidad de la capa.

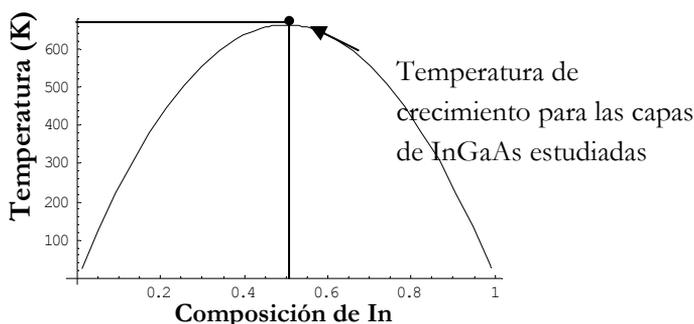


Figura V.2.2.2.3: Temperatura crítica espinodal según el modelo de Ipatova con C_{11} y C_{12} variables para $\Omega = 1,08 \times 10^4$ J/mol.

Si comparamos el valor de la temperatura crítica espinodal obtenida en nuestros cálculos a partir del parámetro de interacción propuesto por Panish para una composición de In de 53% éste resulta ser 795 K, por el contrario el valor mostrado en el trabajo de Ipatova (1993) para una composición de 50% para este mismo parámetro es 455 K. Esta discrepancia se debe al hecho de que Ipatova utiliza en dicho cálculo los valores de las constantes elásticas obtenidos a partir de la extrapolación lineal de los elementos binarios. Esta aproximación no la hemos considerado adecuada ya que no tiene en cuenta posibles fluctuaciones en dichos parámetros con la composición por lo que no se ha seguido durante el análisis de las aleaciones.

Durante el crecimiento de capas epitaxiales uno de los procesos que controla la distribución homogénea durante la formación de capas es la difusión de átomos en superficie. Hasta este momento los valores obtenidos para la temperatura crítica están basados en modelos termodinámicos y aunque la difusión de los átomos en superficie está fuertemente influenciada por la temperatura, es muy aconsejable aplicar un modelo donde se tenga en cuenta la cinética de la modulación en las capas.

- **Temperatura crítica de descomposición espinodal mediante el modelo de Malyskyn y Shchukin (1993).**

Siguiendo las mismas pautas que para los modelos anteriores se ha obtenido la temperatura crítica espinodal para las capas $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. Concretamente el valor más bajo que se puede extraer de la curva representada en la figura V.2.2.2.4 es 790 K. Nuevamente el resto de los parámetros aportan valores superiores a 892 K llegando incluso hasta 1276 K.

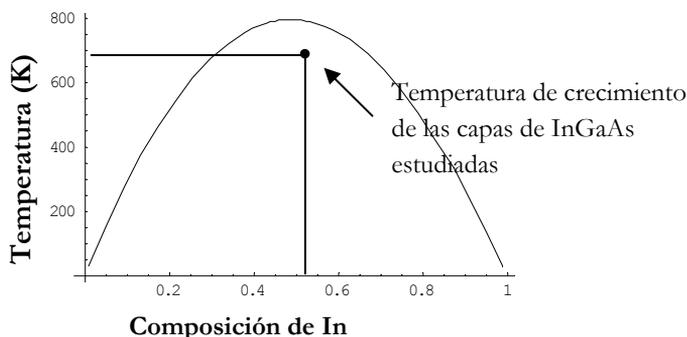


Figura V.2.2.2.4: Temperatura crítica espinodal según el modelo de Malyshkyn y Shchukin para $\Omega = 1,08 \times 10^4$ J/mol.

Estos valores altos de temperatura indican que unas pocas de monocapas cercanas a la superficie tienen gran tendencia a descomponerse y disminuir la energía elástica en superficie, dependiendo de los coeficientes de difusión de los átomos implicados, aunque esta separación de fases se anule por completo en las capas enterradas más profundas.

A la vista de los resultados queda demostrado que aunque las capas de la superred están crecidas con valores nominales de composición tal que los parámetros reticulares se ajusten al sustrato la aleación puede presentar inestabilidad espinodal al crecerse a 680 K.

V.2.3. EFECTO DEL CAMPO DE DEFORMACIÓN DE LOS HILOS EN LAS CAPAS $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_n$ DE LA SUPERRED DE LA GUÍA DE ONDAS

En el apartado anterior hemos demostrado que las capas de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ se crecieron a una temperatura para la cual la modulación de composición está favorecida, como antes habíamos visto en los resultados del apartado V.2.2.1.1. A continuación nuestro objetivo se centra en estudiar el efecto que pueda tener el crecimiento de estructuras de hilos cuánticos entre dichas capas y su comportamiento dependiendo del número de monocapas depositadas para los períodos de la superred $(\text{InP})_m/(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_n$.

V.2.3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Para centrarnos en el estudio del efecto de los hilos sobre la superred, en el presente estudio vamos a utilizar únicamente un conjunto de muestras donde no existen capas barrera de AlInAs . El análisis de las capas barrera se realizará en el

apartado V.2.4. Concretamente analizamos muestras donde se han crecido capas de hilos cuánticos de InAs bajo superredes de diferente espesor. Los detalles de esta superredes son nuevamente presentados en la tabla V.2.3.1.1 para mayor claridad.

Tabla V.2.3.1.1: Relación de muestras analizadas

Muestras:	Período de la superred:
54-1	5MCs de InP - 4 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ en toda la estructura
54-3	5MCs de InP - 4 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ en toda la estructura
54-1*grin	5MCs de InP - 4 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ excepto junto a los hilos donde los períodos cambian a 7/7-8/8-9/9
54-1*	5MCs de InP - 4 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ excepto junto a los hilos donde los períodos cambian a 7/4-8/4-9/4
32-1	3MCs de InP - 2 MCs de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ en toda la estructura

Las muestras 54-3 y 54-1 se diferencian en el número de capas de hilos: la muestra 54-1 consta únicamente de una capa de hilos, como el resto de las muestras presentadas en la tabla V.2.3.1.1, mientras que la muestra 54-3 consta de tres capas de hilos separadas por una superred del mismo tipo hasta un total de 20 nm.

V.2.3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE TEM: MODULACIÓN DE ESPESOR

A continuación vamos a mostrar los resultados obtenidos para las muestras detalladas en el apartado anterior. En este caso nos centraremos en el área donde se encuentran los hilos para estudiar el efecto del campo de tensiones que crean estas nanoestructuras sobre las capas crecidas inmediatamente encima.

Como en el apartado V.2.2.1.2 nos valdremos de la reflexión g_{002DF} para definir químicamente la distribución de composiciones y de la reflexión g_{220BF} para estudiar el campo de tensiones.

Comenzaremos mostrando en la figura V.2.3.2.1 la micrografía recogida bajo la reflexión g_{220BF} para la muestra 32-1 donde el período de la superred es 3/2. En ella vemos que la modulación de intensidad es muy débil. Los contrastes redondeados en el centro de la imagen están asociados al campo de tensión que se produce alrededor de los hilos de InAs, que poseen un parámetro reticular un 3,2% mayor que el material que lo rodea. Observando la imagen se puede

comprobar que los contrastes de modulación fina no se han intensificado a pesar de la presencia de los hilos.

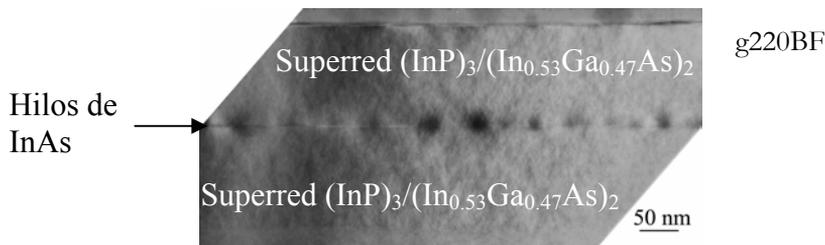


Figura V.2.3.2.1: Imagen TEM g220BF correspondiente a la zona de la superred para la muestra 32-1.

Si ahora observamos la imagen de la figura V.2.3.2.2, que corresponde a la reflexión g002DF de esta misma zona, observamos que la capa de InP no cubre totalmente a los hilos y éstos están en contacto con la capa de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. En este caso las capas de la superred se han depositado casi totalmente planas, existiendo únicamente algunos casos donde se aprecia que dicha capa está ondulada. Por otro lado vemos que la formación de hilos sobre una capa de InP con sólo dos monocapas de material provoca una distribución de tamaños no homogénea. Además el contacto entre la capa de InGaAs y los hilos parece haber propiciado el intercambio de material, modificando la morfología de los mismos y dando lugar a hilos con hasta 40 nm de base.

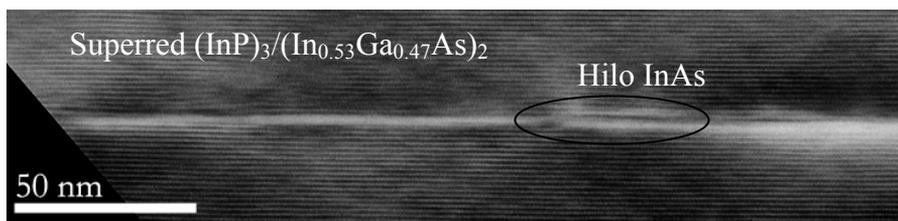


Figura V.2.3.2.2: Imagen TEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ recogida con la reflexión g002DF de las capas de hilos de InAs en la muestra 32-1.

En la imagen de la figura V.2.3.2.3 se muestra una imagen TEM recogida con la reflexión g220BF para la muestra 54-3. En este caso los períodos de la superred son 5 para el InP y 4 para InGaAs. En la imagen se denota que la modulación de intensidades en la zona de los hilos es más fuerte que en el caso de la muestra 32-1. Ello se debe a que estamos observando la deformación de los planos [110] asociada a la tensión de tres capas de hilos. Esta tensión se propaga por las capas InGaAs/InP crecidas entre los mismos.

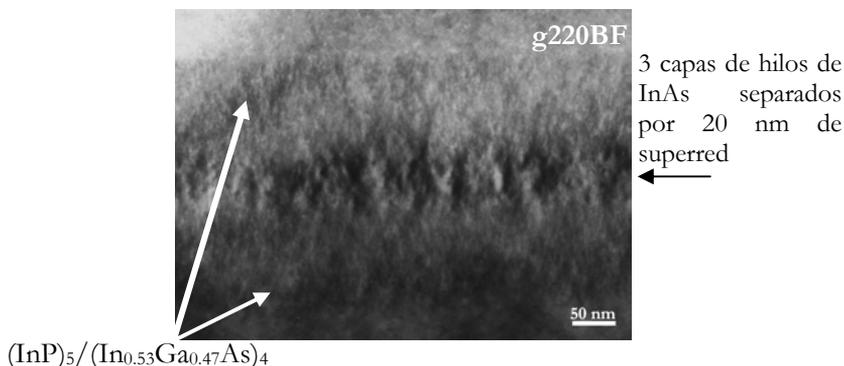


Figura V.2.3.2.3: Imagen TEM g220BF de la sección transversal $[\bar{1}\bar{1}0]$ correspondiente a la zona de la superred para la muestra 54-3, donde el período de capas es 5/4.

Si ahora observamos la imagen de la figura V.2.3.2.4, correspondiente a la reflexión g002DF de esta misma zona, observamos que la capa de InP ya cubre totalmente a los hilos salvo en algunos casos, de manera que los hilos ya no están en contacto con la capa de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. La distribución de tamaños para la primera capa de hilos queda representada en los histogramas de la figura V.2.3.2.5. En este caso vemos que la mayoría de los hilos poseen una altura entre 1,2 y 2 nm y una base entre 10 y 14 nm.

Como ya hemos estudiado en el apartado 3.3.1 del capítulo III, al depositar la misma cantidad de InAs para formar los hilos, los que se crecen en las capas superiores pueden aumentar de tamaño por efecto del campo de tensión con respecto a los de las capas inferiores.

Si observamos las capas de la superred crecidas sobre los hilos de la primera capa, podemos observar un ligero efecto de ondulación en las mismas, es decir, de *modulación de espesor*, llegando a provocar ondulaciones en forma de valles y colinas donde las capas de InGaAs se acercan a los hilos a través de la capa de InP. En esta muestra en la mayoría de los casos la ondulación se potencia a partir de la 2ª o 3ª capa de InGaAs, como ocurre en muestras observadas por Ponchet et al. (1995), donde se encuentran los resultados de capas de InGaAs tensadas respecto al sustrato InP (001).

En este caso las capas crecidas a 405 °C muestran una configuración en fase creando valles que se propagan a través de las capas. El valle formado por la capa de InGaAs no se encuentra exactamente sobre los hilos, sino que está ligeramente desviado. Ello viene causado por el hecho de que, como mostramos en el capítulo III, los hilos no poseen el máximo de composición de arsénico en su

centro geométrico, lo cual provoca a su alrededor un campo de tensión heterogéneo cuyo máximo no se encuentra de nuevo justo sobre dicho hilo.

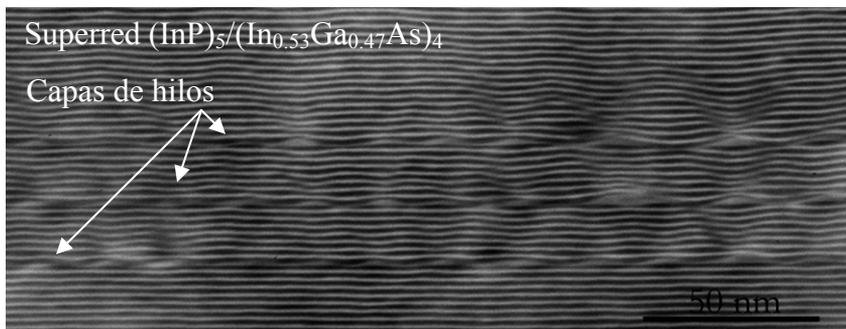


Figura V.2.3.2.4: Imagen TEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ recogida con la reflexión g002DF de las capas de hilos de InAs en la muestra 54-3.

También debemos mencionar que en las muestras analizadas, como la capa de InP no experimenta modulación de composición, el efecto no crece progresivamente. No obstante, el hecho de que la modulación de espesor se produzca con una intensidad mayor en la 3^a repetición de hilos, es decir, donde los hilos son mayores debido a la acumulación del campo de tensiones, indica que el valor de la deformación de los hilos (provocado por ejemplo por su tamaño) puede aumentar el efecto de modulación de espesor, apareciendo ésta desde la primera capa (Wang et al. 2005) de aleación.

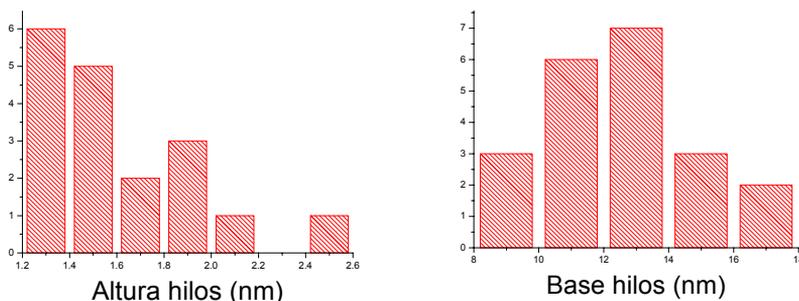


Figura V.2.3.2.5: Histogramas de la distribución de tamaños de los hilos de la primera capa de hilos de la muestra 54-3.

Como paso siguiente observemos la imagen TEM g002DF de la figura V.2.3.2.6 correspondiente a la muestra 54-1*. En este caso las capas de InGaAs están compuestas por 4MCs a lo largo de toda la estructura y la capa de InP crece hasta 9 MCs en la zona junto a los hilos. En dicha imagen se observa únicamente un

ligero efecto de modulación de espesor. La capa de InP no presenta valles pronunciados y la capa de InGaAs presenta una superficie más plana.

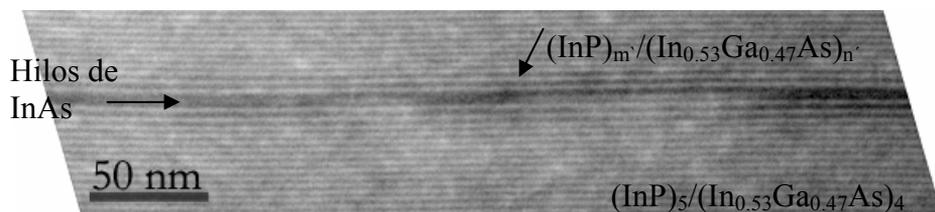


Figura V.2.3.2.6: Imagen TEM g002DF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ correspondiente a la zona de la superred para la muestra 54-1*, donde el período de capas es 5/4, salvo en la zona junto a los hilos donde los períodos cambian a $m'/n' = 7/4-8/4-9/4$ MCs de IP/InGaAs.

Por último se muestra en la figura V.2.3.2.7 una imagen TEM g002DF de la muestra 54-1*grin donde podemos observar que el efecto de modulación del espesor es muy pronunciado desde la 1ª de las capas de InGaAs, la cual está compuesta por 9 MCs, formándose valles muy pronunciados situados sobre los hilos con valores de ondulación semejantes a los que poseen las capas de la 3ª repetición de hilos en la muestra 54-3. En este caso la modulación de espesor es un efecto que aparece amortiguado a partir de la segunda capa de InGaAs. Esta amortiguación parece maximizarse cuando se pasa desde las capas con 7MCs a las de 4 MCs de InGaAs.

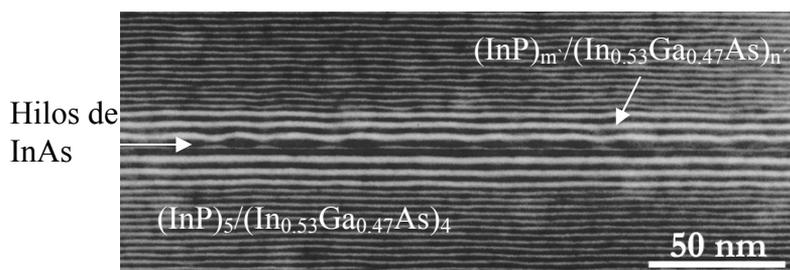


Figura V.2.3.2.7: Imagen TEM g002DF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ correspondiente a la zona de la superred para la muestra 54-1*grin, donde el período de capas es 5/4, salvo en la zona junto a los hilos donde los períodos cambian a $m'/n' = 7/7-8/8-9/9$ MCs de InP/InGaAs.

V.2.3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE HRTEM Y HAADF-STEM

Con el fin de obtener una mayor comprensión del efecto de la modulación de espesor en las capas de la superred se han obtenido resultados mediante HRTEM

y HAADF-STEM para esta serie de muestras, que mostraremos en el presente apartado. En la figura V.2.3.3.1 se muestran imágenes HRTEM de las muestras 32-1, 54-3 y 54-1*grin en las cuales se puede confirmar el efecto de modulación de espesor de las capas dependiendo del número de monocapas que componen la capa de InGaAs. En el caso de la figura V.2.3.3.1 a) correspondiente a la muestra 32-1, vemos como la capa de InP no recubre a los hilos, permitiendo el contacto entre la nueva capa de InGaAs y los mismos, lo cual puede dar lugar a un intercambio de material entre estas dos capas, como ya indicamos anteriormente. En el caso de los apartados b y c de la figura V.2.3.3.1, correspondientes a las muestras 54-3 y 54-1*grin respectivamente, se vuelve a confirmar el efecto de ondulación en las capas de InGaAs formando valles sobre los hilos.

Para un mejor entendimiento de la distribución de composiciones dentro de la estructura se han adquirido además imágenes HAADF-STEM en bajo aumento para este grupo de muestras. Como ya hemos mencionado anteriormente los contrastes de la imagen están relacionados con la distribución de composición para un espesor determinado. Con esta técnica se ha podido definir la distribución cualitativa de composición alrededor de las capas de hilos. En la imagen V.2.3.3.2 podemos apreciar las tres capas de hilos de InAs enterrados y separados por la superred InGaAs/InP. Si nos fijamos en las zonas justo encima de los hilos, como por ejemplo el área encerrada en el círculo blanco, veremos una banda brillante que parte de la cima de los hilos atravesando la zona de capas onduladas de la superred. Dichas zonas brillantes corresponden a áreas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ricas en In y/o As, lo que apoya la modulación de composición junto con la modulación de espesor.

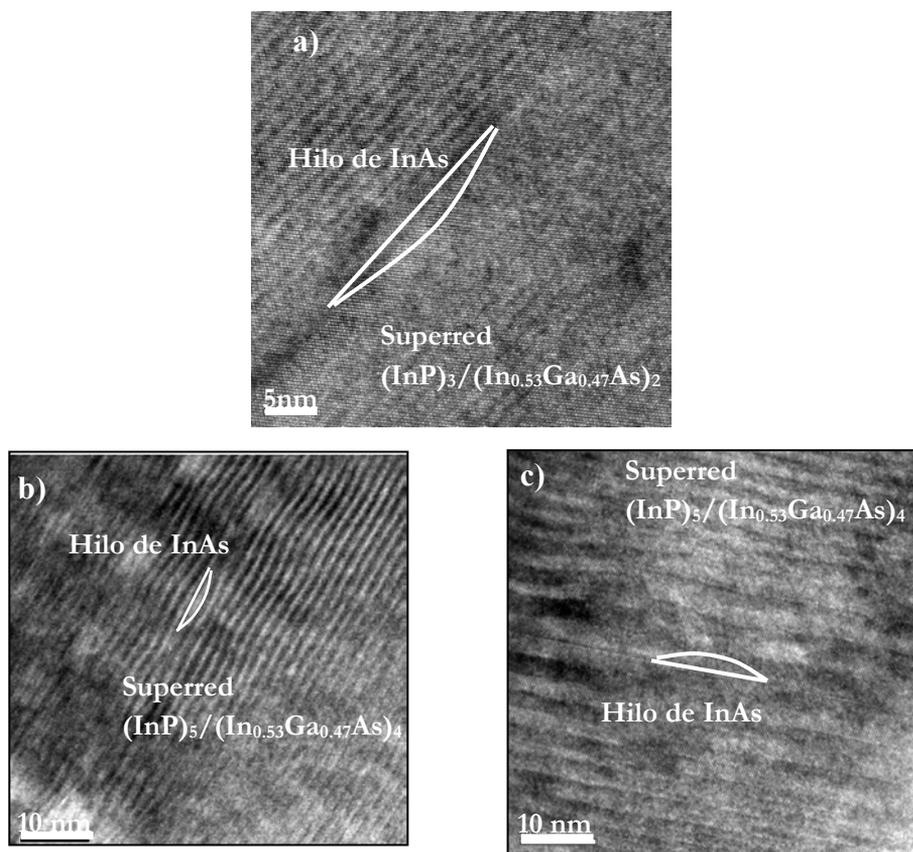


Figura V.2.3.3.1: Imágenes HRTEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ en la zona de la superred junto a los hilos para las muestras 32-1, 54-3 y 54-1*grin.

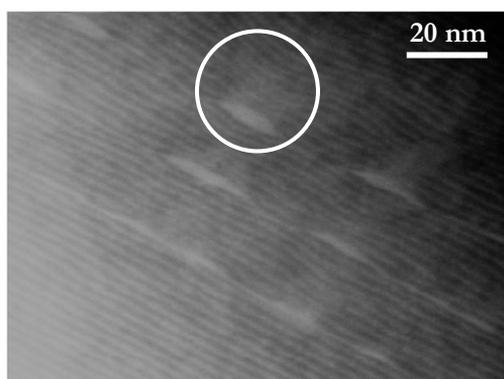


Figura V.2.3.3.2: Imágenes HAADF-STEM de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ en la zona de la superred junto a los hilos para las muestras 54-3.

V.2.3.4 ANALISIS DE LA SEPARACIÓN DE FASES: MODULACIÓN DE ESPESOR EN SUPERREDES, ACOPLAMIENTO COMPOSICIÓN-MORFOLOGÍA SUPERFICIAL

Del análisis de los resultados mostrados en apartados previos hemos concluido que existe una tendencia a la modulación de composición a la temperatura de crecimiento de las capas de la superred. Dicha tendencia a la separación de fases y el efecto del campo de tensiones generado alrededor de los hilos cuánticos provocan modulación de espesor en la superred. Este efecto ha sido comprobado por TEM y HRTEM. Por último las imágenes HAADF-STEM muestran que sobre los hilos se forma una capa de InGaAsP enriquecida en In y/o As, lo cual apoya la existencia de una modulación de composición potenciada en ese área. El hecho de que el efecto de la modulación de espesor aparezca en la muestra 54-3 con período de superred 5/4, muy potenciada en la muestra 54-1* con un período de superred junto a los hilos de 9/9, pero muy leve en la muestra 54-1*grin con período 9/4 o 32-1 con período 3/2, nos obliga a plantearnos otros factores para entender el proceso de formación de las capas de la superred.

Analicemos primeramente la formación de ondulación en las capas InGaAs/InP. Existen en la bibliografía numerosos casos donde la modulación de composición aparece asociada a perturbaciones superficiales, incluso para temperaturas que no corresponden a las establecidas por las regiones de miscibilidad, tanto para capas de SiGe (Walther et al. 1997), ZnMgSSe (Gunshor et al. 1996), InGaAs, e incluso capas de InGaAsP ajustadas reticularmente al sustrato InP (McDevitt et al 1992). Otro aspecto relacionado con la modulación de composición que ha sido observado es la aparición, en estructuras de multicapas delgadas, de modulación de composición ligada a la aparición de una modulación de espesor en forma de valles y picos en las intercaras (Follstaedt et al. 1998, Stockes et al. 2003, Goldman et al. 1997). Muchos trabajos explican la formación de estas superredes a partir de fenómenos de ordenamiento lateral inducido por deformación (SILO) (Cheng et al. 1995, Chou et al. 1995, Chou (b) et al. 1995). Sin embargo ello no explica completamente los fenómenos de ondulación superficial, longitudes de modulación o modulación de espesor. Guyer y Voohees (1998) proponen un modelo termo-cinético de estabilidad lineal donde se produce acoplamiento de la composición de la capa que se comienza a crecer a la morfología superficial, mostrando valores de temperatura crítica para capas de InGaAs de 485 °C. Estos autores se basan paralelamente en la difusión del soluto junto con los procesos de rugosidad superficial para demostrar que tanto la tensión generada por variaciones (heterogeneidades) de composición como la tensión generadas por desajuste con el sustrato serán los detonantes de la inestabilidad superficial.

Mirecki Millunchick et al. (1997) se basan en los estudios de Guyer y Voohees y exponen que durante la formación de superredes con parámetro reticular diferente al sustrato, los cambios de energía de deformación en la superficie se transforman en difusión superficial o cambio de potencial químico. Por ello dependiendo de que la capa que se deposita se encuentre en estado de tracción o compresión (véase la figura V.2.3.4.1) y de que los átomos componentes de la aleación tengan un volumen atómico muy diferente, llegará un momento en el que los átomos de mayor volumen migrarán hacia los valles o las crestas (dependiendo del estado de tracción o compresión) de las ondulaciones que comienzan a formarse para relajar la energía elástica de desajuste.

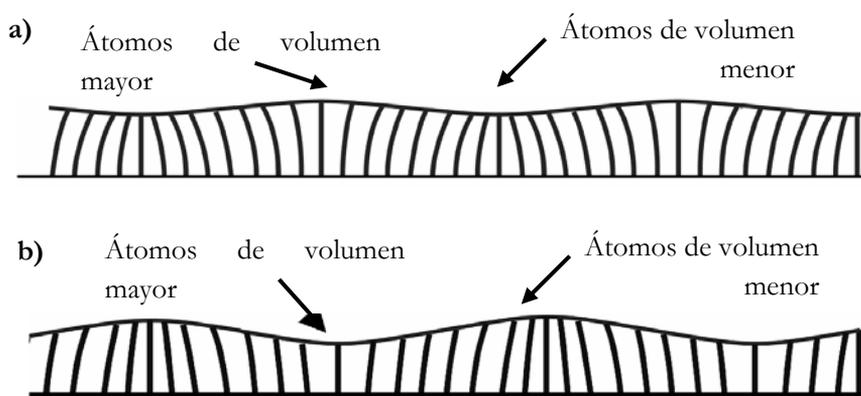


Figura V.2.3.4.1: Esquema del proceso de acoplamiento composición- morfología superficial, para el caso de acoplamiento sobre una capa en compresión a) y en tracción b).

Estos modelos nos ayudan a entender por qué se potencia la débil modulación de composición observada en la superred crecida previamente a los hilos. En nuestro caso la capa de InP crecida a 408 °C sobre los hilos experimentará zonas de tracción en el plano de crecimiento de aproximadamente un 1,5 % sobre la cima de los hilos (como hemos mostrado en el capítulo III, en los apartados III.3.2.3 y 4), de manera que en esa zona la capa de InP tendrá el parámetro reticular expandido respecto a su parámetro en estado relajado, lo que provocará que la distancia reticular en la dirección de crecimiento esté contraída, generando un valle justo encima de los hilos; si a continuación se crece una capa de InGaAs nominalmente ajustada, se acoplará a la morfología superficial de la capa de InP. Este proceso estará favorecido por la tendencia a producirse la modulación de composición. Finalmente tendremos una capa de InGaAsP con zonas ricas en In y/o As, sobre los hilos. De ahí los contrastes brillantes del In justo encima de los hilos más claramente mostrados en las imágenes de HAADF-STEM.

Para el análisis de superredes se han desarrollado un gran número de modelos para explicar la inestabilidad morfológica. Norman et al. (2000) utiliza también el modelo de acoplamiento composición - morfología superficial para explicar la formación en fase o contrafase de las capas AlAs/InAs de una superred. En su trabajo explica que dependiendo de la cantidad de material tensado se puede pasar a generar picos sobre los valles de la capa anterior, es decir, que podemos tener como posibilidad el crecimiento de capas en fase o en contrafase (véase la figura V.2.3.4.2). Las muestras en estudio difieren de los casos analizados en este trabajo en el sentido de que una de las capas es un material binario que no sufrirá modulación de composición, modificando su superficie únicamente como consecuencia de los cambios de distancias interatómicas por diferencias reticulares con la capa sobre la que se deposita. La formación en contrafase para el InP está dificultada, existiendo esa posibilidad sólo para la capa de InGaAs.

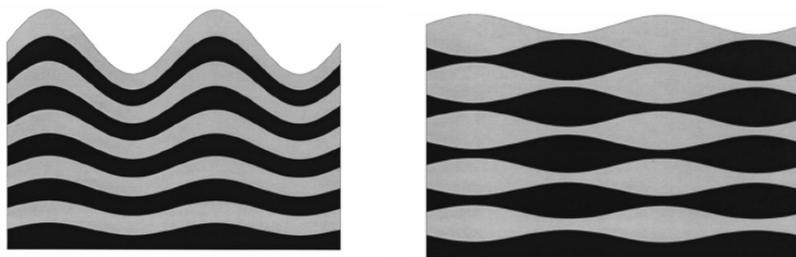


Figura V.2.3.4.2: Esquema de la modulación de espesor de las capas de una superred en fase (izquierda) o contrafase (derecha) (Shilkrot et al. 2000).

Sridhar et al. (1997a) han aplicado modelos de estabilidad lineal para capas simples a partir del potencial químico en superficie (Sridhar et al. 1997b) a estructuras de multicapas, proponiendo que la tensión entre las capas y la variación de la energía superficial pueden estabilizar o desestabilizar la formación de la superred. Spencer y sus colaboradores realizan un estudio exhaustivo a partir del potencial químico desarrollado en la superficie de la aleación y la difusión superficial de cada especie y definen zonas de estabilidad morfológica en las capas deformadas dependiendo de la movilidad superficial y la tensión por fluctuaciones morfológicas y de desajuste (2000, 2001). Shilkrot et al. (2000) desarrollan un modelo teórico sencillo de estabilidad morfológica en multicapas a partir de la función de Green. Dependiendo únicamente de un coeficiente de difusión normalizado a la longitud de modulación de la superficie se obtiene, a medida que se varíe el espesor de las capas, una morfología estable o bien ondulaciones en fase o contrafase. Hay que decir que aunque este modelo explica muy bien la formación de puntos como generación de modulación de espesor en antifase y la formación de valles en determinadas superredes, las aproximaciones

realizadas en el modelo de Shilkrot no resultan del todo adecuadas ya que considera que las constantes elásticas son iguales para todos los materiales, y desprecia cualquier tipo de intercambio o de descomposición de los materiales.

Estos últimos modelos teóricos ayudan a entender el fenómeno de modulación de espesor en las muestras 54-3, 54-3, 54-1*, 54-1*grin y 32-1. Cuando crecemos 3 MCs de InP sobre los hilos, aunque el campo de tensión en esta capa es muy intenso y heterogéneo, la capa de InGaAs está en contacto con los hilos, favoreciéndose complicados procesos de intercambio. Además dicha capa es muy estrecha (2 MCs), por lo que aunque existe modulación de composición, la modulación de espesor no llegará a definirse claramente. Si observamos ahora la primera capa de InP (5MCs) para muestra 54-3 los hilos están prácticamente cubiertos pero se mantiene un fuerte campo de deformaciones causado por los hilos, lo que provocará la formación de una superficie con zonas cóncavas y convexas con mínimos y máximos de potencial químico, y con una determinada energía superficial.

Depositamos a continuación una capa de InGaAs a 1 MC/s. Durante el período de deposición de 4 MCs, la capa de InGaAs está siendo fuertemente afectada por el campo de tensión de los hilos transmitido por la capa de InP, la cual posee una superficie heterogénea. En este caso se facilita la modulación de composición, por lo que los elementos de mayor volumen atómico se coloquen en los valles de InP, dicho de otro modo, se potencia la formación de una aleación rica en In y/o As justo sobre los hilos, donde la superficie del InP es cóncava, con un parámetro reticular tensado en el plano de crecimiento y el potencial químico mínimo (véase el apartado III.3.2.4).

En el caso de la muestra 54-1*, al depositar sobre los hilos 9 MCs de InP, la superficie presenta menor heterogeneidad y el campo de tensión transmitido es menor. En este caso exponemos la superficie de InP a la incorporación de InGaAs únicamente el tiempo necesario para depositar 4 MCs de la misma, durante el cual ambos componentes también sufren intercambio de sus elementos. Este proceso estará condicionado por la velocidad de deposición, el potencial químico de la superficie, la energía de activación y los coeficientes de difusión de los aleantes. En este caso se producirá modulación de composición (comprobada por imágenes TEM g220BF), aunque sin embargo el tiempo de deposición para formar ese espesor de capa de InGaAs no permitirá un fuerte efecto de ondulación. El efecto de modulación de espesor se mantendrá a lo largo de un número de capas mientras que la capa de InP (5 MCs) crecida a continuación experimente un campo de tensión heterogéneo causado por la capa de InGaAs modulada en composición.

Por último para la muestra 54-1*grin también se depositan 9MCs de InP, de manera que la heterogeneidad superficial es baja. El hecho de que la capa de InGaAs presente un fuerte efecto de ondulación se explica porque la superficie de InP está durante más tiempo exponiéndose al intercambio con una capa de InGaAs (tiempo de deposición de 9 MCs), la cual está continuamente sufriendo separación de fases. Ello favorece que se potencie la modulación de espesor ya que las capas de InGaAs, como proponen los modelos teóricos de modulación de espesor mostrados anteriormente, están sufriendo procesos de intercambio con la capa de InP y puede llegar incluso a desplazar material en las zonas más favorables para la aleación rica en InAsP.

En las siguientes capas de la superred el efecto del campo de tensión de los hilos está amortiguado ya que la capa de InP posee 9 MCs de espesor y las siguientes capas de InP experimentarán únicamente la tensión sobre capas moduladas cuyo campo de tensión sea probablemente menor que el generado por los hilos, por lo que la intensidad del fenómeno de ondulación disminuirá progresivamente.

Para concluir podemos decir que las imágenes CTEM muestran separación de fases en las capas de InGaAs de la superred de esta estructura. No se observa una clara influencia del espesor de las capas sobre la intensidad de esta separación de fases. El cálculo de la temperatura crítica a partir de diferentes modelos ha demostrado la tendencia termodinámica de estas capas a la separación de fases para la temperatura de crecimiento utilizada. Las imágenes CTEM muestran efecto de modulación de espesor de las capas de la superred debido a la fuerte influencia de los hilos de InAs, la cual potencia la separación de fases de la capa de InGaAs. El espesor de las capas de la superred, la morfología superficial y la intensidad del campo de tensiones de la capa de InP, los procesos de intercambio de las capas y la movilidad de los aleantes durante el tiempo de deposición de los diferentes grosores de la capa de InGaAs son factores que controlan el efecto de modulación.

V.2.4 ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE FASES EN CAPAS DE AlInAs

Habiendo ya analizado en la estructura láser la capa de hilos y la superred InGaAs/InP, vamos a estudiar en este apartado el comportamiento de las capas barrera de AlInAs. Las capas de AlInAs forman una barrera energética alta para la banda de conducción, o lo que es lo mismo, tiene un “offset” elevado para la banda de conducción respecto al InP. Eso dificulta a los electrones el paso al contacto p del diodo láser y se mejoran con ello las pérdidas por emisión térmica (Jin et al. 2003). Pero para ello es necesario que la capa sea homogénea, por lo

que hemos estudiado el comportamiento de la misma según se deposite sobre otra barrera de InP o sobre los hilos de InAs directamente.

V.2.4.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Para analizar las capas barrera de AlInAs vamos a comparar la muestra 54-1BS y 11-1 donde se han depositado nominalmente 18 nm de AlInAs sobre una capa de hilos de InAs, y la muestra 54-1BD, cuya única diferencia es que entre la capa de AlInAs y los hilos se ha depositado 5 MCs de InP.

V.2.4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE TEM Y HRTEM

A lo largo de este apartado vamos a presentar los resultados obtenidos mediante TEM y HRTEM de las muestras con barreras de AlInAs crecidas sobre los hilos, para mostrar la morfología de las capas, su posible ordenamiento de corto alcance, y su distribución de composiciones.

V.2.4.2.1 Modulación de composición

En la figura V.2.4.2.1.1 se muestran las imágenes TEM recogidas con las reflexiones g_{002DF} de las muestras 54-1BS y 11-1. En primer lugar se observa en una serie de tenues contrastes brillantes sobre los hilos en la dirección de crecimiento que atraviesan la capa pero no alcanzan la superficie superior de la misma; además se observa que la intercara entre esta capa y la superred superior no es una superficie plana, sino que presenta cierta ondulación. Por otro lado la imagen g_{220BF} de la figura V.2.4.2.2 perteneciente a la muestra 54-1BS muestra contrastes de modulación fina verticales y oblicuos que atraviesan la capa. Hay que aclarar que los contrastes oblicuos observados se deben a la superposición de varios planos tensados a lo largo de la dirección de observación, $[1\bar{1}0]$ en este caso. Dichos contrastes se mantienen al alejarnos de las condiciones de la reflexión, en cuyo caso la modulación de la superred se debilita. Ello nos hace pensar que esta capa presenta un campo de deformación en el plano (110) de gran intensidad.

Si ahora recogemos la misma serie de imágenes para la muestra 54-1BD podemos observar (véase la figura V.2.4.2.1.3) que los contrastes de modulación fina se mantienen en la imagen g_{220BF} , pero que los contrastes verticales sobre los hilos en la imagen g_{002DF} han desaparecido.

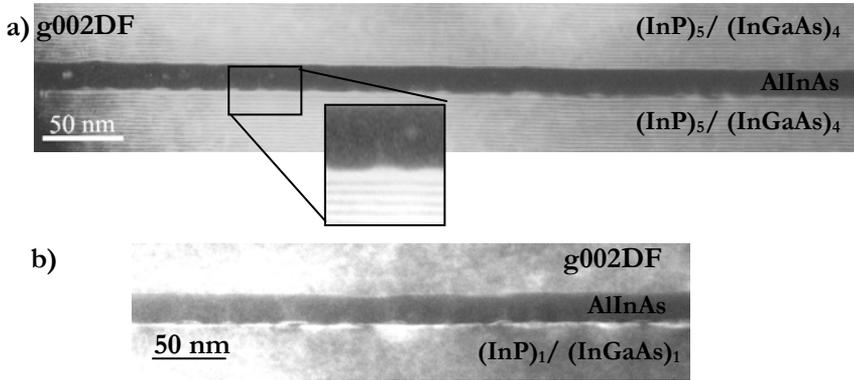


Figura V.2.4.2.1.1: Imágenes TEM g002DF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ de la capa de AlInAs en las muestras 54-1BS a) y 11-1 b).

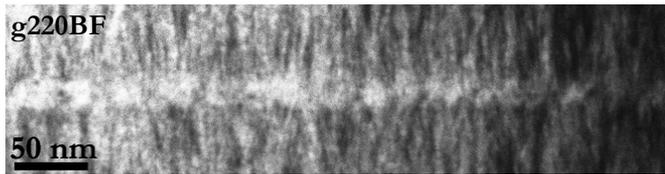


Figura V.2.4.2.1.2: Imagen TEM g220BF de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ de la capa de AlInAs en la muestra 54-1BS.

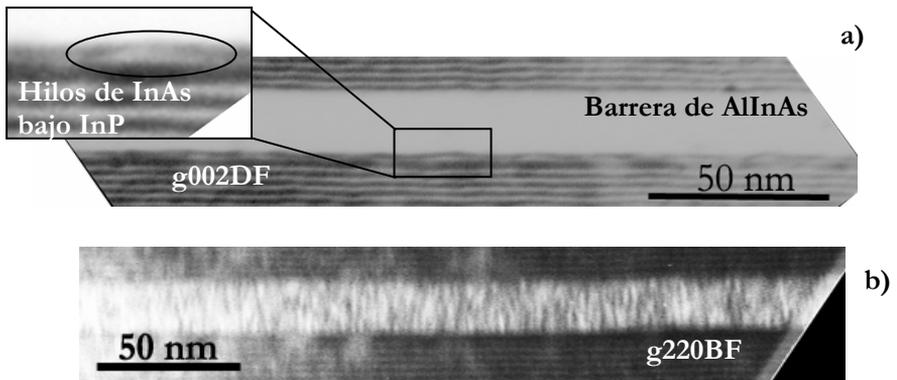


Figura V.2.4.2.1.3: Imágenes TEM g002DF a) y g220BF b) de la sección transversal $[1\bar{1}0]$ de la capa de AlInAs en la muestra 54-1BD.

V.2.4.2.2 Efecto de ordenamiento

Hay muchos trabajos en la literatura sobre capas de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ en las que el ordenamiento de la estructura forma superredes con un periodo que es múltiplo del parámetro reticular (Norman et al. 1989, Kuan et al. (1985). En particular cabe mencionar la investigación realizada sobre capas de $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ sobre sustrato $\text{InP}(001)$ crecidos por MBE a $460\text{ }^\circ\text{C}$ (Gomyo et al 1996). En dicho trabajo, se muestran diagramas SAED de capas de AlInAs con ordenamiento de corto alcance e imágenes HRTEM donde se muestra la localización preferente de los átomos a lo largo de unas direcciones (véase la figura V.1.3.3).

En la muestra se recogieron diagramas SAED a tiempos largos (véase la figura V.2.4.2.2.1) y también imágenes HRTEM de la zona de la barrera de AlInAs para comprobar si existe algún tipo de ordenamiento local. Al comparar nuestras imágenes con las de la literatura, tanto para el caso del diagrama de difracción como para la imagen HRTEM (véase la ampliación en la parte de la derecha de la figura V.2.4.2.2.1.), podemos afirmar que no se ha observado claramente ningún tipo de ordenamiento en las capas barrera de AlInAs crecidas tanto sobre hilos de InAs como sobre la barrera de InP que cubre los hilos. Ello puede venir causado principalmente por el hecho de que en nuestro caso la capa está depositada sobre una estructura de InAs que genera un campo de deformación en su alrededor y nada tiene que ver con un sustrato plano de InAs . Incluso para las capas planas de InP también podemos afirmar que el estado de deformación de esta capa no es el mismo que para un sustrato de InP , por lo que probablemente se rompe la tendencia al ordenamiento que poseen estas aleaciones.

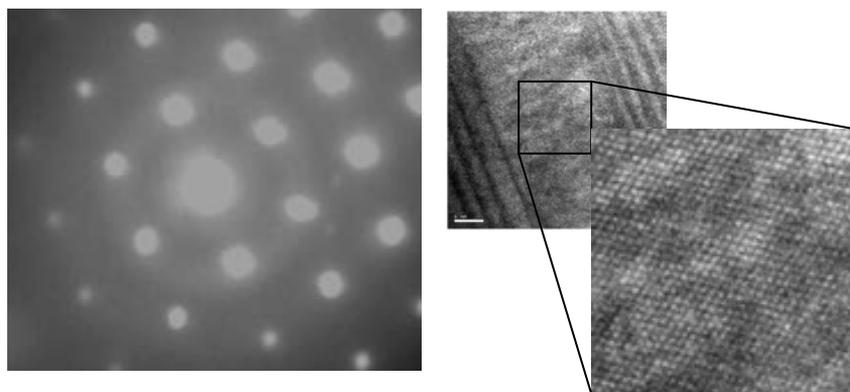


Figura V.2.4.2.2.1: Diagrama SAED (izquierda) e imagen HRTEM (derecha) de la zona de la capa de AlInAs (capa intermedia) en la muestra 54-1BS.

Tras comprobar que la capa de AlInAs no presenta ordenamiento local y sin embargo se observa modulación de contrastes bajo reflexiones g220BF, vamos a pasar a analizar la posibilidad de que la modulación de intensidad refleje una modulación de composición causada por descomposición espinodal. Por ello en el siguiente apartado calculamos la temperatura crítica espinodal de capas de AlInAs.

V.2.4.3 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA CRÍTICA PARA LA DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL EN CAPAS AlInAs/InAs CRECIDAS A 408 °C

En el caso de estas muestras la capa de AlInAs se deposita sobre una capa de InAs o sobre una capa de InP tensada por la influencia de los hilos. Por esta razón consideramos que para obtener la temperatura crítica es adecuado utilizar una expresión de la energía elástica donde se tenga en cuenta el desajuste reticular con la capa inferior. En este caso la capa inferior es una capa de InAs o una capa de InP también tensada al parámetro del InAs. Como ya mostramos en el apartado V.2.2.2, Cremoux analiza la deformación de la capa teniendo en cuenta el parámetro reticular del sustrato pero difieren en el denominador de la expresión. Si introducimos en la ecuación V.2.2.2.5 las dos posibilidades presentadas para el valor de ε por los autores antes mencionados resulta, para el caso de Cremoux:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{a_{\text{AlInAs}} - a_{\text{InAs}}}{a_{\text{InAs}}} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{[xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{AlAs}}] - a_{\text{InAs}}}{a_{\text{InAs}}} \right)^2 = \quad (\text{V.2.4.3.1})$$

$$2 \left(\frac{a_{\text{InAs}} - a_{\text{AlAs}}}{a_{\text{InAs}}} \right)^2 \approx 2\eta^2$$

mientras que para el caso de Schlenker:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{a_{\text{AlInAs}} - a_{\text{InAs}}}{a_{\text{AlInAs}}} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{[xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{AlAs}}] - a_{\text{InAs}}}{[xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{AlAs}}]} \right)^2 = \quad (\text{V.2.4.3.2})$$

$$2 \left(\frac{a_{\text{InAs}} - a_{\text{AlAs}}}{a_{\text{AlInAs}}} + \frac{a_{\text{AlInAs}} - a_{\text{InAs}}}{a_{\text{AlInAs}}} * \frac{a_{\text{InAs}} - a_{\text{AlAs}}}{a_{\text{AlInAs}}} \right)^2 = 2(\eta + \varepsilon\eta)^2$$

De ello se puede concluir que la propuesta de Schlenker es la que permite introducir en el cálculo de la condición espinodal las dos posibles causas de modulación: desajuste del parámetro reticular con el sustrato y fluctuaciones

locales de composición. Así cuando la capa crezca ajustada al sustrato ($\varepsilon=0$), podremos valorar la energía elástica asociada a cambios en la capa.

Para obtener la temperatura crítica, las constantes elásticas se obtendrán como promedio de la de sus componentes binarios y utilizaremos como parámetro de interacción $\Omega = 1,57 \times 10^4$ J/mol (Brault et al. 2000).

En la figura V.2.4.3.1 se muestra la curva espinodal obtenida a partir del modelo de Ipatova (1993) según el contenido de In. De esta curva se obtiene de la temperatura crítica para capas $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{As}$ es 561 K, la cual es inferior a la temperatura de crecimiento, de manera que este modelo no explica el comportamiento de la capa barrera. Las capas de AlInAs están caracterizadas por la gran diferencia de movilidad que existe entre los átomos de Al e In (Shitara et al. 1993), por ello deben ser considerados elementos que influyen en la cinética de la modulación de composición.

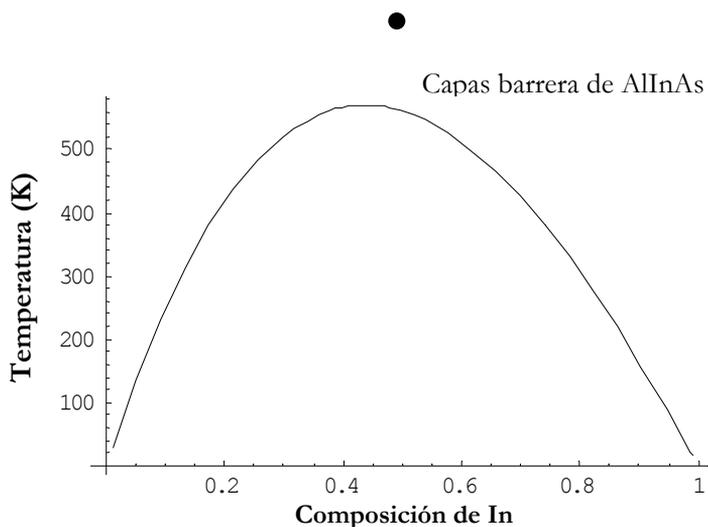


Figura V.2.4.3.1: Temperatura crítica espinodal según el modelo de Ipatova con C_{11} y C_{12} variables para capas de AlInAs

Si ahora aplicamos el modelo de Malyshkyn y Shchukin (1993) a las capas analizadas podremos conocer si la temperatura de crecimiento está por debajo de la espinodal, propiciando la modulación de composición en superficie. Observando la figura V.2.4.3.2 vemos que la temperatura de crecimiento realmente está por debajo de la temperatura crítica (1122,7 K).

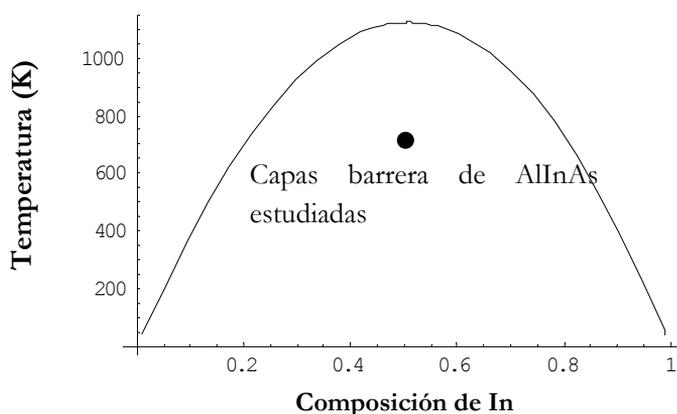


Figura V.2.4.3.2: Temperatura crítica espinodal según el modelo de Malyshkyn y Shchukin para capas AlInAs.

V.2.4.4 ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE FASES DE In EN CAPAS DE AlInAs SOBRE InP e InAs

A temperaturas alrededor de 500 °C el crecimiento de puntos cuánticos de InAs puede romper la regularidad de la modulación de composición en capas de AlInAs (Dorin et al. 2001). Incluso en la mayoría de los casos de crecimiento de puntos e hilos cuánticos de InAs bajo capas espaciadoras de AlInAs, la deformación producida por la nanoestructura provoca una fuerte separación de fases en la capa de AlInAs, apareciendo zonas ricas en In y zonas ricas en Al muy definidas (Li et al. 2002, Brault et al. 2000). En este tipo de material se han llegado a observar variaciones de la deformación de los planos $\{110\}$ tales que la longitud de modulación de intensidad asociada vale 4 nm (Grenet et al. 1998). Por otro lado, Grilhe et al. (1993) proponen que las capas crecidas bajo tracción serán mucho más inestables que bajo compresión, ya que a diferencia del comportamiento en el seno del material la tensión superficial rompe la simetría de la tensión, sobre todo para valores bajos de tensión como es el caso de nuestra capa barrera. Por ello es muy probable en este tipo de aleaciones se produzcan efectos de distribución no aleatoria de composición.

Basándonos de nuevo en los resultados de Mirecki Millunchik et al. (1997), sabemos que dependiendo de la movilidad y el volumen de los átomos de una aleación, existirá un efecto de migración de átomos a lo largo de la superficie. Este efecto estará también fuertemente influenciado por la velocidad de crecimiento de las capas, es decir, por el tiempo disponible para el movimiento de los átomos superficiales antes de que se depositen las siguientes capas (González

et al. 1999, 2000). Ello dependerá en gran medida de la temperatura de crecimiento (Ustinov et al. 1993). Lei y sus colaboradores (2006) han mostrado que la diferencia entre las velocidades de crecimiento de los hilos de InAs provoca un campo de tensión tal que favorece la *segregación lateral de In* dando lugar a contrastes brillantes en forma de “V” o forma de “i”, siendo esta última forma muy similar a la que observamos en el caso de las muestras 54-1BS y 11-1. Ello provocará en la intercara de la capa de AlInAs y la superred zonas de muy diferentes composición, originándose la ondulación de dicha superficie (Brault et al. 2000).

Analicemos ahora el caso que nos atañe, las capas barrera de AlInAs crecidas a 408 °C sobre hilos de InAs o sobre una capa de InP tensada. Por un lado la aplicación del modelo de Malyskin a esta aleación proporciona una temperatura crítica que está por encima de la de crecimiento, por lo que cabe pensar que la modulación de contrastes observados en las imágenes g002BF de estas muestras se han producido por descomposición espinodal. Por otro lado las imágenes g002DF de dichas capas muestran analogías con otros fenómenos reportados cuyos autores proponen que se produce segregación de indio. Vemos además que el modelo de Ipatova proporciona una temperatura que no explica una separación de fases a partir de la descomposición espinodal. A ello debemos unirle que en el modelo de Malyskin durante el cálculo de la energía elástica se realizan ciertas aproximaciones, a nuestro entender, no muy adecuadas. Esta aproximación consiste en considerar que la difusión superficial no influye en la separación de fases, con lo que no se tendrán en cuenta otros factores como la velocidad de crecimiento o de difusión (González et al. 1999, 2000), los cuales pueden alterar la estabilidad de las capas. Todos estos factores nos llevan a proponer que en la capa de AlInAs confluyen diferentes fenómenos: modulación de composición provocada por el acoplamiento entre la inestabilidad de la mezcla y el crecimiento de la misma sobre una capa de hilos, los cuales se comportan como una superficie ondulada y altamente heterogénea. Ello provocará que podamos observar modulación de composición pero que incluso que estas variaciones de composición no sean periódicas. La tensión causada por los hilos de InAs, junto con la influencia de los parámetros de crecimiento y la inestabilidad de estas aleaciones en las monocapas más superficiales llevan a que las capas de AlInAs crecidas sobre los hilos cuánticos de InAs en las muestras 54-1BS y 11-1 a sufrir segregación de In a lo largo de la capa, es decir, un movimiento adicional y más fuerte de átomos hacia la región sobre los hilos. Dicho razonamiento se ve reforzado por el hecho de que al depositar una capa de InP entre la capa de AlInAs y los hilos en la muestra 54-1BD la segregación de In aparece amortiguada, no en cambio la modulación periódica lateral.

V.2.5 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA LÁSER MEDIANTE ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA

En la figura V.2.5.1 y V.2.5.2 se muestran los espectros de fotoluminiscencia para todas las series de muestras analizadas en el presente capítulo. Como podemos observar en esta figura, todas las muestras emiten en el intervalo de longitudes de onda entre los 1,3 y 2 μm , con lo que queda demostrada la posibilidad de crecer estructuras láser a partir de hilos cuánticos de InAs sobre sustratos de InP (001).

Si analizamos el conjunto de los espectros a temperatura ambiente de la figura V.2.5.1 (Suárez et al. 2006), donde se analizan las muestras con barrera de InP, podemos comprobar que la muestra 32-1 es aquella que presenta un pico de emisión muy por encima de la mayoría de las restantes muestras. La superred con períodos 2/3 (muestra 32-1) tiene ajustado el ancho de banda prohibida de forma que se confinen tanto los electrones como los huecos generados en la capa de los hilos más eficientemente (Weissbuch 1991) que en el caso de la superred 4/5. También en esta muestra se mejora el escape térmico de los portadores hacia las barreras cuando aumenta la temperatura. Además de estos factores, el hecho de que las capas no experimenten una modulación de espesor y que se hayan formado hilos de mayor tamaño del resto de las muestras, contribuye a lograr en este caso un espectro tan diferente al del resto de las muestras.

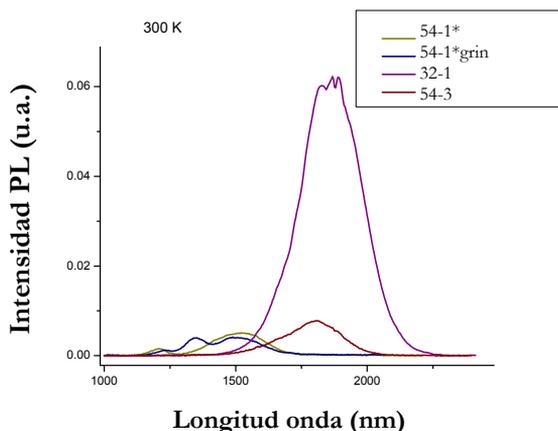


Figura V.2.5.1: Espectros PL a 300 K de las muestras con barrera InP.

Hay que aclarar también que el empeoramiento de la emisión luminiscente de la muestra 54-3, y en particular en las muestras 54-1* y 54-1*grin, viene causado por el hecho de que al ir aumentando la barrera de InP (capas junto a los hilos), se desfavorece la inyección de portadores en los hilos cuando se adquiere un espectro PL por incidencia de un haz láser sobre la cara superior. Para

caracterizar el comportamiento óptico de estructuras con capas de InP sería recomendable utilizar otro tipo de técnicas como son medidas de fotocorriente. La hipótesis de que el espectro PL está muy influenciado por las capas de la superred apantallando la emisión de los hilos queda además comprobado por el hecho de que en la muestra 54-1*grin aparezca además del pico asociado a la superred en aproximadamente $1,2\ \mu\text{m}$ otro pico extra en aproximadamente $1,35\ \mu\text{m}$. Ese pico está asociado al hecho de que 9 MCs de InGaAs pueden dar lugar a un comportamiento en el espectro PL de pozo cuántico que emitiría a esas longitudes de onda.

Analicemos ahora el conjunto de los espectros a 77 K de la figura V.2.5.2 donde se analizan las muestras con barrera asimétrica de AlInAs e InPⁱ. En primer lugar hay que decir que no es comparativo el espectro de las muestras 54-1BS y 54-1BD con la muestra 11-1. En el caso de la muestra 11-1, la superred no ha llegado a formarse dando lugar a una aleación cuaternaria InGaAsP altamente aleada, la cual puede emitir en su conjunto en aproximadamente $1,8\ \mu\text{m}$. Si observamos ahora las muestras 54-1BS y 54-1BD vemos que ambas emiten también a esa longitud de onda, pero que no presentan un pico de emisión eficiente. Con ello podemos concluir que es adecuada la hipótesis de utilizar barreras de AlInAs con InP pero todavía hay que realizar más estudios sobre las mismas. El hecho de que el pico de emisión no sea muy pronunciado viene también causado (nuevamente) por la propia medición de emisión. Durante la recogida de espectros la barrera de AlInAs sobre los hilos dificulta que la excitación láser utilizada en esta técnica, por lo que se pierde eficiencia en la respuesta emisora de los mismos. Ello queda comprobado por el hecho de que se presente un pico extra tan pronunciado por debajo de $1,2\ \mu\text{m}$ asociado a la capa de AlInAs.

Alrededor de $1,4\ \mu\text{m}$ podemos observar la emisión de los hilos y en ella vemos que la emisión se mejora cuando colocamos entre los hilos y la capa de AlInAs una barrera de InP, lo cual concuerda con los resultados TEM que muestran una disminución de la fuerte segregación de In en las capas 54-1BD respecto a la muestra 54-1BS.

ⁱ Se ha elegido esta temperatura para mostrar con mayor claridad las diferencias entre este grupo de muestras.

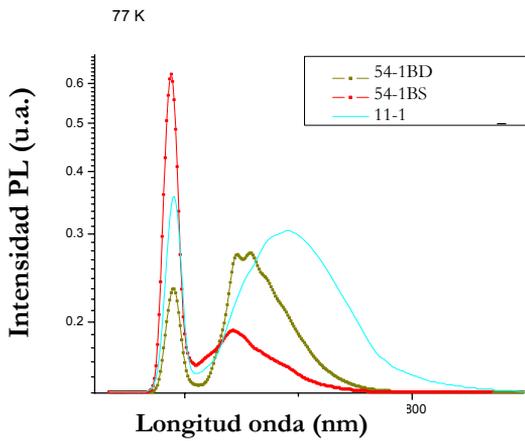


Figura V.2.5.2: Espectros PL a 77 K de las muestras con barreras de AlInAs/InP.

Podemos concluir que la mejor solución para fabricar estructuras láser de hilos cuánticos es a través de la formación de guías de ondas de período bajo para aumentar el confinamiento y evitar la modulación de las capas de InGaAs. Sin embargo sería recomendable la utilización de barreras de InP junto a los hilos cuyo espesor sea superior a 4 MCs para que se formen bien los hilos y éstos queden cubiertos totalmente. Es posible también la utilización de capas barrera de AlInAs pero es recomendable separarlas de los hilos mediante capas de InP. Con ello se mejorará la emisión y se reducirá la segregación de In en la capa.

V.3 REFERENCIAS

- Alt H. C., Egorov A. Y., Riechert H., Meyer J. D., Wiedemann B., “Incorporation of nitrogen in GaAsN and InGaAsN alloys investigated by FTIR and NRA”, *Physica B* **308**(2001) 877.
- Ahrenkiel S. P., Norman A. G., al-Jassin M. M., Mascareñas A., Mirecki-Millunchick J., Twesten R. D., Lee S. R., Follstaedt D. M., Jones E. D., “Laterally modulated composition profiles in AlAs/InAs short-period superlattices”, *J. Appl. Phys.* **84**(11) (1998) 6088.
- Asomoza R., Elyukhin V. A., Peña-Sierra R., “Spinodal decomposition range of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ alloys”, *Appl. Phys. Lett.* **81**(10) (2002) 1785.
- Asryan L. V., Luryi S., “Temperature-insensitive semiconductor quantum dot laser”, *Sol. Stat. Electron.* **47**(2) (2003) 205.
- Bearzi E., Benyattou T., Bru-Chevallier C., Guillot G., Harmand J. C., Marty O., Pitaval M., “AllInAs band GAP modulations observed by TEM and optical measurements”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **417** (1996) 271.
- Brault J., Grendy M., Marty O., Pitaval M., Olivares J., Grenet G., Hollinger G., “Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP(001)”, *Appl. Surf. Sci.* **162** (2000) 584.
- Cahn J. W., “Free energy of a nonuniform system .2. Thermodynamic basis”, *J. Chem. Phys.* **30**(5) (1959) 1121.
- Cahn J. W., “On the spinodal decomposition”, *Act. Metall.* **9**(9) (1961) 795.
- Cahn J. W., “Spinodal decomposition in cubic crystals”, *Act. Metall.* **10** (1962) 179.
- Cheng K. Y., Wohlert D. E., “Strain-induced lateral ordering and quantum effects in self-assembled GaInAs quantum wires”, 2001 *International Conf. on Indium Phosphide and Rel. Mat. Conf. Proc.* 43-46.
- Chou S. T., Wohlert D. E., Cheng K. Y., Hsieh K. C., “The directionality of quantum confinement on strain-induced quantum-wire lasers”, *J. Appl. Phys.* **83** (7) (1998) 3469.
- Chou S. T., Cheng K. Y., Chou L. J., Hsieh K. C., “ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ quantum-wire heterostructures formed by strain-induced lateral-layer ordering”, *J. Appl. Phys.* **78**(10) (1995) 6270.
- de Cremoux B., Hirtz P., Ricciardi J., *Gallium Arsenide and Related Compounds 1980, Vienna, Inst. Phys. Conf. Ser. 56*, ed. H. W. Thim (Inst. Phys., Londres-Bristol, 1981)
- de Cremoux B., “Instability criteria in ternary and quaternary-III-V epitaxial solid-solutions”, *J. de Physique* **43**(NC-5) (1982) 19.

- Daruka I., Tersoff J., “Self-assembled superlattice by spinodal decomposition during growth”, *Phys. Rev. Lett.* **95**(7) (2005) 076102.
- Dorin C., Millunchicka J. M., Chen Y., Orr B. G., Pearson C. A., “Lateral composition modulation in short period superlattices: the role of growth mode”, *Appl. Phys. Lett.* **79**(25) (2001) 4118.
- Follstaedt D. M., Schneider R. P., Jones E. D., “Microstructures of (In,Ga)P alloys grown on GaAs by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **77**(7) (1995) 3077.
- Follstaedt D. M., Twesten R. D., Mirecki Millunchick J., Lee S. R., Jones E. D., Ahrenkiel S. P., Zhang Y., Mascarenhas A., “Spontaneous lateral composition modulation in InAlAs and InGaAs short-period superlattices”, *Physica E* **2**(1-4) (1998) 325.
- Georgakilas A., Michelakis K., Halkias G., Bécourt N., Peiro F., Cornet A., “Potential use of the tendency of III-V alloys to separate for fabrication of low dimensionality structures”, *Microelectron. Eng.* **42** (1998) 583.
- Glas F., Treacy M. M. J., Quillec M., Launois H., “Interface spinodal decomposition in LPE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ lattice matched to InP”, *J. de Physique Paris Colloq.* **43**(NC-5) (1982) 11.
- Glas F., “Thermodynamics of a stressed alloy with a free surface: coupling between the morphological and compositional instabilities”, *Phys. Rev. B* **55**(17) (1997) 11277.
- Goldman R. S., Feenstra R. M., Silfvenius C., Stalnacke B., Landgren G., “Morphological and compositional variations in strain-compensated InGaAsP/InGaP superlattices”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**(4) (1997) 1027.
- Golmayo D., Dotor M.L., Quintana C., “Lateral composition modulation in strain compensated $(\text{GaInP})_m(\text{GaInAs})_m$ short-period superlattices grown on (0 0 1) InP by atomic layer Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **253**(1-4) (2003) 167.
- Gomyo A., Suzuki T., Makita K., Sumino M., Hino I., “Compare study on three types of ordered structures (IP-A, CuPt-A, CuPt-B) in AlInAs, GaInAs, AlInP and GaInP-bonding energy difference effects“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **417** (1996) 91.
- González D., Aragón G., Araújo D., de Castro M. J., García R., “Growth rate and critical temperatures to avoid the modulation of composition of InGaAs epitaxial layers”, *Appl. Phys. Lett.* **74**(18) (1999) 2649.
- González D., Aragón G., Araújo D., García R., “Control of phase modulation in InGaAs epilayers”, *Appl. Phys. Lett.* **76**(22) (2000) 3236.
- Grenet G., Gendry M., Oustric M., Robach Y., Porte L., Hollinger G., Marty O., Pitaval M., Priester C., “Surface spinodal decomposition in low

- temperature $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}$ grown on InP(001) by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Surf. Sci.* **123**(1998) 324.
- Grilhe J., “Study of roughness formation induced by homogeneous stress at the free surfaces of solids”, *Act. Metall.* **41**(3) (1993) 909.
 - Gunshor R. L., Han J., Hua G. C., Nurmikko A. V., Jeon H., “Growth issues for blue-green laser diodes”, *J. Cryst. Growth* **159**(1-4) (1996) 1.
 - Guyer J. E., Voorhees P. W., “Morphological stability and compositional uniformity of alloy thin films”, *J. Cryst. Growth* **187** (1) (1998) 150.
 - Ipatova I. P., Malyshev V. G., Shchukin V. A., “On spinodal decomposition in elastically anisotropic epitaxial films of III-V semiconductor alloys”, *J. Appl. Phys.* **74** (12) (1993) 7198.
 - Isu T., Jiang D. S., Ploog K., “Ultrathin-layer $(\text{AlAs})_m(\text{GaAs})_m$ superlattices with $m = 1, 2, 3$ grown by Molecular-Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. A* **43**(1) (1987) 75.
 - Jen H. R., Ma K. Y., Stringfellow G. B., “Long-range order in InAsSb”, *Appl. Phys. Lett.* **54**(12) (1989) 1154.
 - Jin J., Tian D., “Improved performance of 1.3 μm InGaAsP–InP lasers with an AlInAs electron stopper layer”, *Semicond. Sci. Technol.* **18**(11) (2003) 960.
 - Khachaturyan A. G., “*Theory of structural transformations in solids*”, Ed. Wiley, New York 1983.
 - Kuan T. S., Kuech T. F., Wang W. I., Wilkie E. L., “Long-range order in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **54**(3) (1985) 201.
 - Kurihara K., Takashima M., Sakata K., Ueda R., Takahara M., Ikeda H., Namita H., Nakamura T., Shimoyama T., “Phase separation in InAlAs grown by MOVPE with a low growth temperature”, *J. Cryst. Growth* **271**(3-4) (2004) 341.
 - La Pierre R. R., Okada T., Robinson B. J., Thompson D. A., Weatherly G. C., “Spinodal-like decomposition of InGaAsP/(100)InP grown by Gas Source Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **155** (1-2) (1995) 1.
 - Larché F. C., Johnson W. C., Chiang C. S., Martin G., “Influence of substrate-induced misfit stresses on the miscibility GAP in epitaxial layers - application to III-V alloys”, *J. Appl. Phys.* **64**(10) (1988) 5251.
 - Lee S. R., Reno J. L., Follstaedt D. M., “Suppression of phase separation in $(\text{AlAs})_{2\text{ML}}(\text{InAs})_{2\text{ML}}$ superlattices using $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ monolayer insertion”, *Appl. Phys. Lett.* **78**(22) (2001) 3421.
 - Lee K., Johnson W. C., Mahajan S., “Origin of coarse contrast modulations in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ layers”, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **146** (1995) 235.
 - Lei W., Chen, Y. H., Jin P., Ye X. L., Wang Y. L., Xu B., Wang Z. G., “Shape and spatial correlation control of InAs-InAlAs-InP (001) nanostructure superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **88**(6) (2006) 063114-1.
-

- Li N. X., Daniels-Race T., Hasan M. A., “Effects of the matrix on self-organization of InAs quantum nanostructures grown on InP substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **80**(8) (2002) 1367.
- Mahajan S., Dutt B. V., Temkin H., Cava R. J., Bonner W. A., “Spinodal decomposition in InGaAsP epitaxial layers”, *J. Cryst. Growth* **68**(2) (1984) 589.
- Mahajan S., Shahid M. A., *Mat. Res. Symp. Proc.* **144** (1989) 169.
- Mahajan S., “Two-dimensional phase separation and surface-reconstruction driven atomic ordering in mixed III-V layers”, *Mat. Sci. Eng. B* **30**(2-3) (1995) 187.
- Malyshkin V. G., Shchukin V. A., “Development of composition inhomogeneities in layer-by-layer growth of an epitaxial film of a solid-solution of III-V semiconductors”, *Semiconductors* **27**(11-12) (1993) 1062.
- McDevitt T. L., Turco F. S., Tamargo M. C., Mahajan S., Laughlin D. E., Keramidas V. G., Bonner W. A., “Effects of substrate orientation on phase separation in InGaAs and InGaAsP epitaxial layers”, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100** (1989) 173.
- McDevitt T. L., Mahajan S., Laughlin D. E., Bonner W. A., Keramidas V. G., “Two-dimensional phase separation in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ epitaxial layers”, *Phys. Rev. B* **45**(12) (1992) 6614.
- Millunchick J. M., Twesten R. D., Lee S. R., Follstaedt D. M., Jones E. D., Ahrenkiel S. P., Zhang Y., Cheong H. M., Mascarenhas A., “Spontaneous lateral composition modulation in III-V semiconductor alloys”, *Mat. Res. Soc. Bull.* **22**(7) (1997) 38.
- Muller E. K., Richards J. L., “Miscibility of III-V semiconductors studied by flash evaporation”, *J. Appl. Phys.* **35**(4) (1964) 1233.
- Norman A. G., “Transmission Electron Microscopy and Transmission Electron Diffraction of atomic ordering in group III-V compound semiconductor alloys”, *Evaluation of Advance Semiconductor Materials by Electron Microscopy*, Edt. D. Cherns, Plenum Press, New York 1989.
- Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Moutinho H. R., Al-Jassin M. M., Mascarenhas A., Millunchick J. M., Lee S. R., Twesten R. D., Follstaedt D. M., Reno J. L., Jones E. D., “Strain-dependent morphology of spontaneous lateral composition modulations in $(\text{AlAs})_m(\text{InAs})_n$ short-period superlattices grown by Molecular Beam Epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (13) (1998) 1844.
- Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Moutinho H. R., Balif C., Al-Jassin M. M., Mascarenhas A., Follstaedt D. M., Lee S. R., Reno J. L., Jones E. D., Mirecki-Mllunchick J., Twesten R. D., “The nature and origin of lateral composition modulation in short-period strained-layer superlattices”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* NREL/CP-520-27811 (2000) 297.

- Northrup J. E., Froyen S., “Structure of GaAs(001) surfaces - the role of electrostatic interactions”, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 2015.
- Onabe K., “Unstable regions in III-V quaternary solid-solutions composition plane calculated with strictly regular solution approximation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**(6) (1982) L323.
- Park G., Shchekin O. B., Deppe D. G., “Temperature dependence of gain saturation in multilevel quantum dot lasers”, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**(9) (2000) 1065.
- Ohkouchi S., Furuhashi T., Gomyo A., Makita K., Suzuki T., “Cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy observation of atomic arrangement in triple period-A type ordered AlInAs alloy”, *Appl. Surf. Sci.* **241**(1-2) (2005) 9.
- Okada T., Weatherly G. C., McComb D. W., “Growth of strained InGaAs layers on InP substrates”, *J. Appl. Phys.* **81**(5) (1997) 2185.
- Ohta K., Kojima T., Nakagawa T., “Anisotropic surface migration of Ga atoms on GaAs(001)”, *J. Cryst. Growth* **95**(1-4) (1989) 71.
- Pearson C., Dorin C., Millunchick J. M., Orr B. G., “Imaging the evolution of lateral composition modulation in strained alloy superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **92**(5) (2004) 056101.
- Peiró F., Cornet A., Morante J. R., Clark S. A., Williams R. H., “Influence of the composition modulation on the relaxation of In_{0.54}Ga_{0.46}As strained layers”, *Appl. Phys. Lett.* **59**(16) (1991) 1957.
- Peiró F., Cornet A., Herms A., Morante J. R., Clark S. A., Williams R. H., “Fine speckle contrast in InGaAs/InP systems: influence of the layer thickness, mismatch, and growth temperature”, *J. Appl. Phys.* **73**(9) (1993) 4319.
- Phillips J. C., van Vechten J. A., “Spectroscopic analysis of cohesive energies and heats of formation of tetrahedrally coordinated semiconductors”, *Phys. Rev. B* **2**(6) (1970) 2147.
- Ponchet A., Le Corre A., Godefroy A., Salaun S., Poudoulec A., “Influence of stress and surface reconstruction on the morphology of tensile GaInAs grown on InP(001) by gas source Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **153**(3-4) (1995) 71.
- Putnis A., “*Introduction to materials science*”, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido 1992.
- Schlenker D., Miyamoto T., Chen Z. B., Kawaguchi M., Kondo T., Gouardes E., Gemmer J., Gemmer C., Koyama F., Iga K., “Inclusion of strain effect in miscibility gap calculations for III-V semiconductors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(10) (2000) 5751.
- Schwertberger R., Gold D., Reithmaier J. P., Forchel A., “Epitaxial growth of 1.55 μm emitting InAs quantum-dashes on InP-based heterostructures by GS-

- MBE for long-wavelength laser applications”, *J. Cryst. Growth* **251**(1-4) (2003) 248.
- Seong T. Y., Norman A. G., Booker G. R., Cullis A. G., “Atomic ordering and domain-structures in Metal-Organic Chemical-Vapor-Deposition grown InGaAs (001) layers”, *J. Appl. Phys.* **75**(12) (1994) 7852.
 - Shilkrot L. E., Srolovitz D. J., Tersoff J., “Dynamically stable growth of strained-layer superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **77**(2) (2000) 304.
 - Shitara T., Vvedensky D. D., Neave J. H., Joyce B. A., “Common features of epitaxial-growth on vicinal GaAs(001), AlAs(001) and InAs(001) surfaces”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **312** (1993) 267.
 - Singh J., Bajaj K. K., “Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures”, *J. Appl. Phys.* **57**(12) (1985) 5433.
 - Spencer B. J., Voorhees P. W., Tersoff J., “Stabilization of strained alloy film growth by a difference in atomic mobilities”, *Appl. Phys. Lett.* **76**(21) (2000) 3022.
 - Spencer B. J., Voorhees P. W., Tersoff J., “Morphological instability theory for strained alloy film growth: the effect of compositional stresses and species-dependent surface mobilities on ripple formation during epitaxial film deposition”, *Phys. Rev. B* **64** (23) (2001) 235318..
 - Sridhar N., Rickman J. M., Srolovitz D. J., “Microstructural stability of stressed lamellar and fiber composites”, *Act. Metall. Mater.* **41** (1997) 2715.
 - Sridhar N., Rickman J. M., Srolovitz D. J., “Multilayer film stability”, *J. Appl. Phys.* **82**(10) (1997) 4852.
 - Srivastava G. P., Martins J. L., Zunger A., “Atomic structure and ordering in semiconductor alloys”, *Phys. Rev. B* **31**(4) (1985) 2561.
 - Srolovitz D. J., “On the stability of surfaces of stressed solids”, *Act. Metall.* **37**(2) (1989) 621.
 - Stokes D. W., Forrest R. L., Li J. H., Moss S. C., Noshu B. Z., Bennett B. R., Whitman L. J., Goldenberg M., “Lateral composition modulation in InAs/GaSb superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **93**(1) (2003) 311.
 - Stringfellow G. B., “Calculation of regular solution interaction parameters in semiconductor solid-solutions”, *J. Phys. Chem. Sol.* **34**(10) (1973) 1749.
 - Stringfellow G. B., “Calculation of ternary III-V and quaternary-III-V phase-diagrams”, *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 21.
 - Stringfellow G. B., “Miscibility gaps in quaternary-III-V alloys”, *J. Cryst. Growth* **58**(1) (1982) 194.
 - Stringfellow G. B., “Spinodal decomposition and clustering in III/V alloys”, *J. Electron. Mat.* **11**(5) (1982) 903.

- Suárez F., Fuster D., González L., González Y., García J. M., Dotor M. L., “Self-assembled InAs quantum wire lasers on (001)InP at 1.6 μm ”, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 091123.
- Ustinov V. M., Weber E. R., Ruvimov S., Liliental-Weber Z., Zhukov A. E., Egorov A. Y., Kovsh A. R., Tsatsul’nikov A. F., Kop’ev P. S., “Effect of matrix on InAs self-organized quantum dots on InP substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **72**(3) (1998) 362.
- Wallart X., Deresmes D., Mollot F., “Relationship between surface reconstruction and morphology of strained $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ layers grown on GaP (001) by gas-source molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **78**(19) (2001) 2961.
- Walther T., Humphreys C. J., Cullis A. G., “Observation of vertical and lateral Ge segregation in thin undulating SiGe layers on Si by Electron Energy-Loss Spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **71**(6) (1997) 809.
- Wang Y. L., Chen Y. H., Wu J., Wang Z. G., Zeng Y. P., “Self-organized superlattices along the [001] growth direction in $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ layers grown on nominally (001) InP substrates by Molecular Beam Epitaxy”, *Superlattice Microst.* **38**(3) (2005) 151.
- Wang Z. M., Shultz J. L., Salamo G. J., “Morphology evolution during strained (In,Ga)As epitaxial growth on GaAs vicinal (100) surfaces”, *Appl. Phys. Lett.* **83**(9) (2003) 1749.
- Weisbuch C., Vinter B., “Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications”, Ed. Academic Press, London (1991)
- Williams D. B., Barry Carter C., “Transmission Electron Microscopy: basis”, Ed. Plenum Pub. Corp., New York 1996.
- Wohlert D. E., Cheng K. Y., Chou S. T., “Temperature invariant lasing and gain spectra in self-assembled GaInAs quantum wire Fabry-Perot lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (8) (2001) 1047.

CAPÍTULO VI:

CONCLUSIONES GENERALES

VI.1	HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.	265
VI.2	ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs/GaAs(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.....	266
VI.3	LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001).	267

VI.1 HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.

Los hilos cuánticos, constituidos por un núcleo rico en arsénico, se disponen a lo largo de dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, como consecuencia de la relajación asimétrica de la energía elástica, y se encuentran distribuidos en la dirección $[110]$ de una manera muy compacta. Cuando aumenta la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP el tamaño de los hilos se modifica apreciablemente a consecuencia de los procesos de intercambio As/P, llegando a disminuir hasta un 50% la altura de los hilos. Los procesos de intercambio As/P tienen lugar en las capas más exteriores del hilo, manteniéndose prácticamente la concentración de arsénico entre el 85 y el 95% en el núcleo de los mismos. Estos cambios influyen directamente sobre la señal de emisión fotoluminiscente, de modo que se logra el control intencionado de la emisión en el intervalo 1.3-1.55 μm .

La disminución del espesor de la capa espaciadora de InP origina una mejora en la ordenación de los hilos apilados cuando disminuye el espesor de la capa espaciadora de InP. Este efecto también se observa a medida que aumenta el número de capas. Los hilos enterrados bajo la capa de InP generan un campo de tensión heterogéneo que explica la disposición de los hilos en función de las variables de crecimiento consideradas en la presente investigación. La cuantificación del campo de deformación y tensión en la capa espaciadora de InP de 5 nm de espesor ha permitido predecir la ubicación de los lugares preferentes de formación para los hilos superiores. La componente $[001]$ del campo de deformación dentro de los hilos presenta valores máximos en torno al 5% con respecto al parámetro reticular del sustrato, lo que significa un valor por encima del 2% en las zonas más ricas en arsénico dentro de los hilos con respecto al propio InAs. La influencia de dicho campo de tensiones provoca que sea posible generar capas apiladas de hilos con composición promedio similar a partir de una menor incorporación de arsénico en la cámara de crecimiento.

Se produce un aumento de heterogeneidad de tamaños cuando aumenta la deposición de InAs para formar los hilos, generándose elementos tridimensionales como consecuencia de la relajación de la energía elástica en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, degradándose la emisión luminiscente.

El grado de ordenación de los hilos disminuye al aumentar la temperatura de deposición de la capa espaciadora de InP, como consecuencia del cambio en la morfología de los hilos.

Todos los factores analizados permiten proponer una estructura de capas apiladas ordenadas constituida por un número alto de capas (>6), un espesor de capa espaciadora bajo, con una cantidad depositada de arsénico para formar los hilos igual al espesor crítico. La elección de espesor de capa espaciadora vendrá condicionada por la temperatura a la que se realice el crecimiento y esta temperatura vendrá a su vez condicionada por la elección de la longitud de onda que se quiera emitir.

A costa de perder cierto control sobre la formación de los hilos en las nuevas capas, otra solución que permite producir muestras con hilos homogéneos en morfología y composición, consiste en utilizar capas espaciadoras de InP de mayor espesor (≥ 20 nm). En este caso se eliminan los efectos negativos del campo de tensiones sobre los hilos formados en capas superiores apiladas (filtrado de tamaño para determinadas condiciones de crecimiento). En este caso es necesario utilizar como estrategia la fabricación de estructuras con un número alto de capas apiladas.

VI.2 ANILLOS CUÁNTICOS DE InAs/GaAs(001) CRECIDOS MEDIANTE MBE.

Se ha confirmado el adecuado crecimiento mediante MBE de capas homogéneas de anillos cuánticos de InAs sobre sustratos de GaAs (001). Se ha determinado la distribución cualitativa de indio en los mismos y se ha analizado el proceso de transformación morfológica que sufren los puntos cuánticos de InAs cuando son recubiertos parcialmente por una fina capa de GaAs bajo determinadas condiciones de temperatura y flujo de arsénico. El proceso de generación de los anillos tiene como resultado la formación de una estructura anular con un núcleo rico en indio en su centro, con un diámetro comprendido entre 20 y 30 nm. Alrededor de este núcleo se forma una capa de In(Ga)As que se deposita sobre la capa de GaAs usada como elemento compresor para dicha transformación. Esta capa de In(Ga)As se extiende sobre la capa de GaAs decenas de nanómetros proporcionando al anillo su morfología característica.

El análisis de los resultados obtenidos ha permitido definir un modelo de formación para los anillos. Factores como la energía de deformación asociada al desajuste reticular, el conjunto de fuerzas no equilibradas ejercidas por la capa compresora de GaAs o los procesos de migración de indio a diferentes temperaturas provocan que, tras la deposición de la capa de GaAs sobre un punto cuántico de gran tamaño, parte del indio en el interior del mismo se “licue” y sea expulsado al exterior sobre la capa de GaAs para reducir la energía del sistema.

Se ha demostrado también la posibilidad de generar capas apiladas de anillos cuánticos separadas por capas espaciadoras de GaAs. Los anillos se ordenan verticalmente y mantienen una distribución homogénea para todas las capas en el caso de que la capa espaciadora tenga un espesor de 4.5 nm. Para las muestras con espesores de capa espaciadora ≤ 4.5 nm se produce un incremento de tamaño en los anillos en las capas superiores. Además se ha comprobado que el campo de tensión generado alrededor de anillos enterrados influye en mayor medida sobre la formación de nuevos elementos apilados, en comparación con el campo generado alrededor de puntos cuánticos.

La capa de In(Ga)As de los anillos tiene una distribución de indio similar a la de la capa de mojado junto al núcleo del anillo, pero esta composición disminuye hasta un 40% a medida que nos alejamos del mismo, como consecuencia de los procesos de difusión de indio.

Se han determinado los mapas de deformación en los anillos. Las zonas asociadas al núcleo del anillo muestran valores de deformación con respecto al GaAs en la dirección de crecimiento de hasta un 5%. Los modelos de composición a partir de la deformación del parámetro reticular asocian este valor a un intervalo de riqueza en indio entre 34 y 51%. Al analizar estos mapas se ha encontrado también un aumento en la componente z de la deformación en las capas superiores de la estructura, lo cual se asocia a un incremento en la incorporación de InAs en las capas superiores a pesar de que los puntos cuánticos se han formado a partir de la deposición del espesor crítico de material.

Mediante la aplicación de una metodología específica desarrollada anteriormente para puntos cuánticos, se ha determinado la distribución superficial de anillos en cada capa para una muestra con 31 capas apiladas y separadas por 50 nm de GaAs. Se ha demostrado la posibilidad de crecer estructuras con un número alto de capas apiladas de anillos sin cambios significativos de la densidad local de motivos.

VI.3 LÁSERES DE HILOS CUÁNTICOS DE InAs/InP(001).

Se ha demostrado la existencia de separación de fases en capas de InGaAs integradas en heteroestructuras de InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As crecidas a 408 °C que constituyen guías de ondas en una estructura láser de hilos cuánticos de InAs/InP(001). El valor de la temperatura crítica espinodal encontrada a partir de diferentes modelos demuestra que la temperatura de crecimiento está por debajo de esa temperatura crítica, por lo que existe una tendencia termodinámica a la separación de fases.

El comportamiento es muy diferente para las capas crecidas entre el sustrato y la capa de hilos respecto a las capas crecidas sobre los mismos. Mientras que las capas previas a los hilos son perfectamente planas, se observa modulación de espesor en las capas crecidas sobre los hilos. Este efecto está asociado al llamado acoplamiento composición-morfología superficial. El campo de tensión generado alrededor de los hilos provoca la ondulación superficial de la capa de InP depositada sobre los mismos. Ello da lugar a la potenciación del efecto de modulación de composición en la capa de InGaAs crecida a continuación, favoreciendo la formación de zonas ricas en InGaAsP y zonas ricas en InAsP.

La modulación de espesor producida por la tensión alrededor de los hilos puede minimizarse eligiendo adecuadamente el número de períodos de la superred, lo cual influye en la emisión luminiscente de la estructura láser.

Se demuestra la existencia de un fuerte efecto de modulación de composición e incluso de segregación de indio en capas barrera de AlInAs dentro de estructuras láser de hilos cuánticos. Ello está altamente influenciado por el crecimiento sobre la superficie de los mismos, la cual es ondulada y presenta un campo heterogéneo de tensiones. Dicha heterogeneidad provoca además la pérdida en el ordenamiento de corto alcance en las columnas atómicas, muy característico en este tipo de aleaciones.

A la hora de utilizar capas barreras de AlInAs es necesario utilizar capas de InP intermedias entre los hilos y dicha aleación con el fin de reducir la inestabilidad composicional de la capa y la emisión óptica de la estructura.

LISTA DE PUBLICACIONES

- [1] Fuster D., González M. U., González L., González Y., Ben T., Ponce A., Molina S. I., “Stacking of InAs/InP(001) quantum wires studied by in situ stress measurements: the role of inhomogeneous stress fields”, *Appl. Phys. Lett.* **84**(23) (2004) 4723.
- [2] Fuster D., González M. U., González L., González Y., Ben T., Ponce A., Molina S. I., Martínez-Pastor J., “Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange”, *Appl. Phys. Lett.* **85**(8) (2004) 1424.
- [3] Fuster D., González L., González Y., Martínez-Pastor J., Ben T., Ponce A., Molina S.I., “Emission wavelength engineering of InAs/InP(001) quantum wires”, *Eur. Phys. J. B* **40**(4) (2004) 433.
- [4] Granados D., García J. M., Ben T., Molina S. I., “Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum rings on GaAs(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **86**(7) (2005) 071918.
- [5] Ben T., Sánchez A. M., Molina S. I., Granados D., García J. M., Kret S., “Chemical composition and strain distribution of InAs/GsAs(001) stacked quantum rings”. *Springer Proc. Phys.* **107** (2005) 271.
- [6] Ben T., Molina S. I., Fuster D., González L., González Y., Kret S., “Quantitative measurements of the inhomogeneous strain field of stacked self-assembled InAs/InP(001) quantum wires by Peak Finding Method”, *Springer Proc. Phys.* **107** (2005) 299.
- [6] Galindo P. L., Yáñez A., Pizarro J., Guerrero E., Ben T., Molina S. I., “Strain mapping from HRTEM images”, *Springer Proc. Phys.* **107** (2005) 191.
- [7] Pizarro J., Guerrero E., Ben T., Galindo P. L., Yáñez A., Molina S. I., “Quantitative analysis of HRTEM Images by artificial intelligence methods”, *Springer Proc. Phys.* **107** (2005) 195.
- [8] Molina S. I., Ben T., Sales D. L., Pizarro J., Galindo P. L., Varela M., Pennycook S. J., Fuster D., González Y., González L., “Determination of the strain generated in InAs/InP quantum wires: prediction of nucleation sites”. *Nanotechnology (artículo destacado)* **17** (2006) 5652.

Artículos enviados:

- Galindo P. L., Kret S., Sanchez A. M., Laval J. Y., Yáñez A., Pizarro J., Guerrero E., Ben T., Molina S. I., “The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images”.
- Guerrero E., Galindo P. L., Yáñez A., Ben T., Molina S. I., “Error quantification in strain mapping methods”.
- Sidor Y., Partoens B., Peeters F. M., Ben T., Ponce A., Molina S. I., Fuster D., González L., González Y., “Excitons in coupled InAs/InP self-assembled quantum wires”.

